

# 特別講演

□学術功績賞受賞記念

## 相分離と材料開発

Phase Separation and Alloy Development

石田清仁  
Kiyohito Ishida

東北大学 未来科学技術共同研究センター  
教授

### 1 はじめに

「水と油」の言葉は互いに溶け合わないため、性が合わない意味にも用いられるが、その性質をうまく利用した場合も多く見られる。例えばサラダドレッシングやマヨネーズは水と油の2相状態で構成されている。金属、セラミックス、ポリマーなど多くの材料でこの相分離現象を生じるが、これを利用した組織制御は材料開発のひとつの重要な手法である。図1は、2元系に出現する2相分離を示している。図1 (a) は2相分離の一般的なタイプで実線がバイノーダル、点線がスピノーダル線である。図1 (b) と (c) は、磁気変態や規則-不規則変態に沿って出現する相分離である<sup>1)</sup>。また図1 (d) は (a) と全く逆の形であるが、ポリマーではよく出現する相分離であり、(a) と (d) が同時に生じることもある<sup>2)</sup>。高分子系ではエンタルピーの項がエントロピー項よりも自由エ

ネルギーに対する寄与がはるかに大きいため合金系では見られない相分離が起こる。このように材料によって相分離の形はいろいろあるが、組織形態は2相状態でありその形状やサイズを制御することによって新しい材料開発が期待される。本稿では鉄合金を中心に相分離とそれを利用した材料開発について述べる。

### 2 鉄鋼材料における相分離

#### 2.1 Fe-Cu系合金

鉄合金で「水と油」の関係にある合金の代表例は図2に示すFe-Cu系であろう<sup>3)</sup>。図2 (a) に示す平衡状態図の中で安定な相分離は、1123~1361Kに存在するfccの2相分離であり、図中の点線は液相の準安定2相分離を示している。しかしこの系は、図2 (b) に示すようにbcc相も準安定ではあるが2相分離を呈しており、hcpや他の結晶構造を想定した場合でも同様に2相分離傾向を示すことが予想される。この2相分離や固相中での固溶度が小さいことを利用した材料開発についても多くの研究が行われている。17-4PH ステンレスに代表されるように、鉄鋼にCuを析出させた高強度鋼やCu中にFeを析出させた高導電高強度銅合金がその代表例である。特にFe-Cu合金におけるCuの析出過程ではbcc基地のフェライト中にbcc構造のCuがある大きさまで成長してから安定なfcc構造のCuに変態することが示されており<sup>4)</sup>、この析出過程のナノレベルでの解明とそれを利用した高強度鋼の研究がナノプロジェクトで進行中である<sup>5)</sup>。いずれにせよ、オーステナイトやフェライト中からのCuの析出過程では、図2 (b) の安定および準安定2相分離が極めて重要な役割を有していることは言うまでもない。

#### 2.2 マイクロアロイング鋼

鉄鋼に合金元素を微量添加することによって組織や特性を

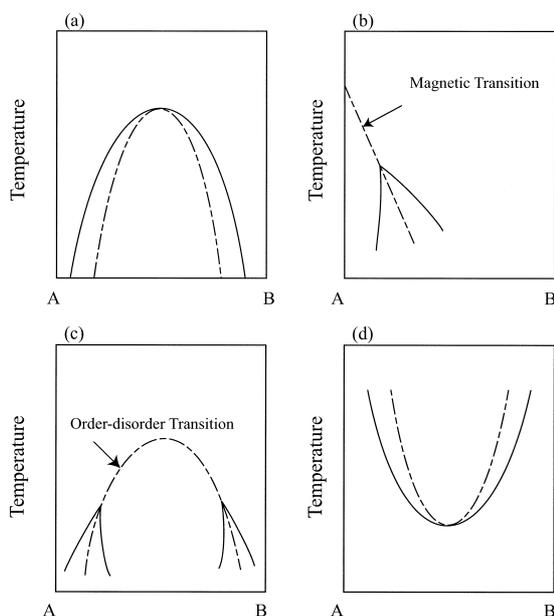


図1 2元系に出現する2相分離

大きく変化させるマイクロアロイング技術は組織制御法の中でも最も有用な手法の一つである。マイクロアロイング元素としてNaCl型の炭化物や窒化物を形成するNb、Ti、Vなどがよく用いられる。これらの元素が複合添加されると炭化物や窒化物同士の2相分離が出現するために、相平衡も微量添加によって大きく変化する系も多い。図3は、NbとTiの総和が0.02 mass %一定の時の1200℃におけるオーステナイトと炭窒化物との平衡を示したものである<sup>6)</sup>。図中の太い点線と細い点線は(Ti, Nb) (C, N)の炭窒化物に出現するバイノーダルとスピノーダル線を表している。この複合炭窒化物を構成している各擬2元系すなわち、TiC-TiN、TiN-NbN、NbC-NbNおよびTiC-NbCは1200℃では全率固溶するが、(Ti, Nb) (C, N)の4元の複合炭窒化物は島状の2相分離が広い組成に出現する。これはこの4つの炭窒化物の相対的な安定性に起因するもので、最も安定なTiNと最も不安定なNbCに分離するためである(図6 (a)のGibbsエネルギーの模式図を参照)。この種の化合物の相対的な安定性に起因する島状タイプの相分離は炭窒化物や酸化物のセラミックスだけでなく化合物半導体でも出現するので結晶成長や特性に大きな影響を及ぼす<sup>7)</sup>。図3 (b) (c) に示すように、(Ti, Nb) (C, N)の島状の2相分離のためにTiでの微量添加

によってオーステナイトと2種類の炭窒化物相の3相領域が出現する。このような微量Tiの効果は、MnSの形態やサイズにも大きな影響を与える。非金属介在物の中でもMnSは鋼の諸性質に大きな影響を与えるので古くからその形態や分布を制御する研究が行われている。特にMnSの形態については、Simsら<sup>8)</sup>によって(i)球状、(ii)棒状、(iii)多面体状の3種類に分類されている他、(iv)デンドライト状も呈することが知られている。Fe-Mn-S系合金の凝固では、Sが低い場合に生成する2次相MnS、およびSが高い場合の初晶MnSともに球状を示すが、C、Si、Alなどの合金元素を添加すると棒状やデンドライト状を呈する。このようなMnSの形態変化の機構については、最近状態図を基本とする解析によって明らかになった<sup>9,10)</sup>。図4はFe-MnS擬2元系状態図を示しているが、この系が平衡凝固する場合は、初晶Fe(固相)またはMnS(固相)の形成に引き続いて、Fe側の液体L<sub>1</sub>が共晶反応によって凝固するので棒状MnSが生成するはずである。しかし、実験では偏晶反応によると推定される球状のMnSが観察されるが、この差異は図4の点線で示す準安定状態図によって説明できる。すなわち、この安定系と準安定系の平衡を計算すると、共晶反応と偏晶反応の温度差は僅か3℃程度に過ぎない。このような場合には、2つの反

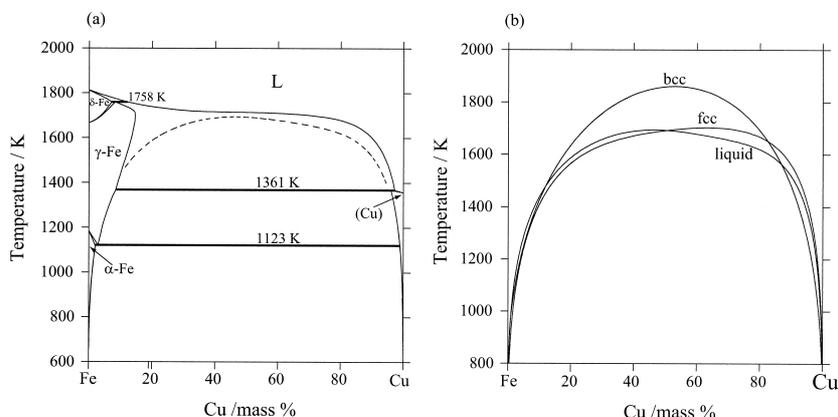


図2 Fe-Cu系の (a) 平衡状態図と (b) 2相分離

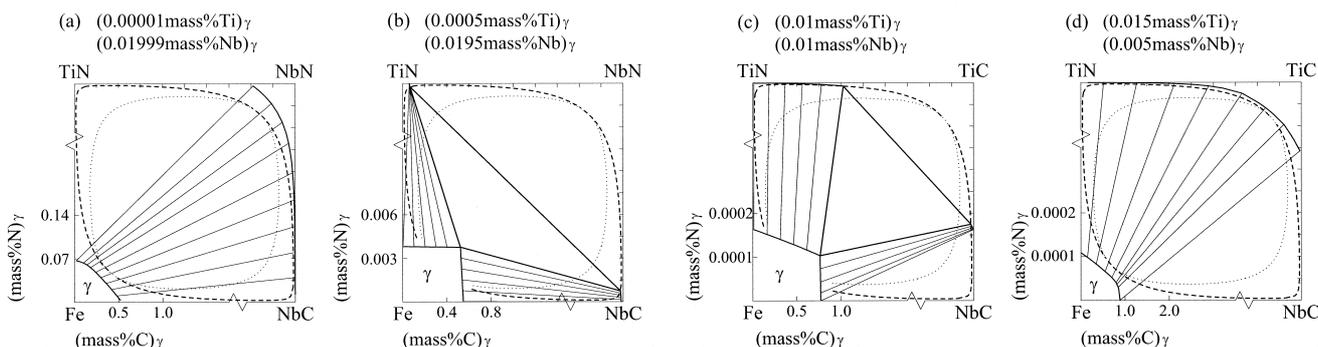


図3 Fe-Nb-Ti-C-N系の1200℃におけるオーステナイトと炭窒化物との平衡 (Nb+Ti=0.02mass%)

応のうちどちらがより少ない過冷度で核生成し易いかによって決まる。結局、Fe (液体) / MnS (液体) の界面エネルギーがFe (液体) / MnS (固体) の値よりも小さいので、準安定系の偏晶反応が優先すると考えられる。

一方、CやSiのようにSの活量を大きくし、Fe-MnS擬2元系の2液相領域 (L<sub>1</sub>+L<sub>2</sub>) を拡大する元素は、安定共晶と準安定偏晶反応の温度差を大きくするので、安定系共晶の棒状MnSを生成する。またAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やTiNは、融点が高いため融液中で微細結晶として存在すると考えられるが、これらは固体MnSの核生成サイトとなって安定共晶系の反応を推進させる。

以上のように、MnSの形態は共晶あるいは偏晶反応によって大きく異なるが、介在物を積極的に利用しようとするオキサイドメタラジーの点からも重要である。図5は、Fe-1%Mn-0.1%C-0.02%S合金に0.04%Tiを添加した際のMnSの平均粒径 $\bar{r}$ と平均粒子数 $\bar{n}$ を示している<sup>10)</sup>。Tiを添加した場合には、無添加の場合と比較して粒径が約1/3、粒子数が約30倍になっていることがわかる。このMnSの微細化にはTi-Mn酸化物が密接に関係していると考えられる。図6は、(Mn, Ti) (S, O) 系の1700℃における計算状態図である。前述した複合炭窒化物と同様に島状の2液相分離が予想される。これより微量のTi添加によって微細なMnSが形成される機構は図7のように説明することができる。すなわち、Fe-(Ti, Mn)O系偏晶反応によって液状の酸化物がFeデンドライトと融鉄の固液界面に生成し、これらの微細酸化物を核生成サイトとして多数の微細MnSが生成したものと考えられる。このようにオキサイドメタラジーでは偏晶型状態図が重要になり、酸化物を含めた計算状態図の整備が大いに役立つものと考えられる。

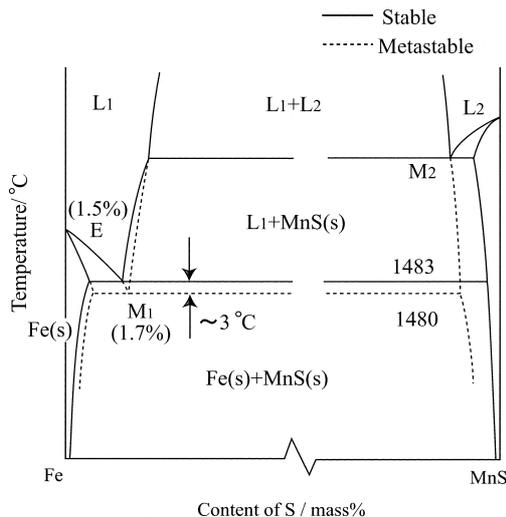


図4 Fe-MnS擬2元系状態図

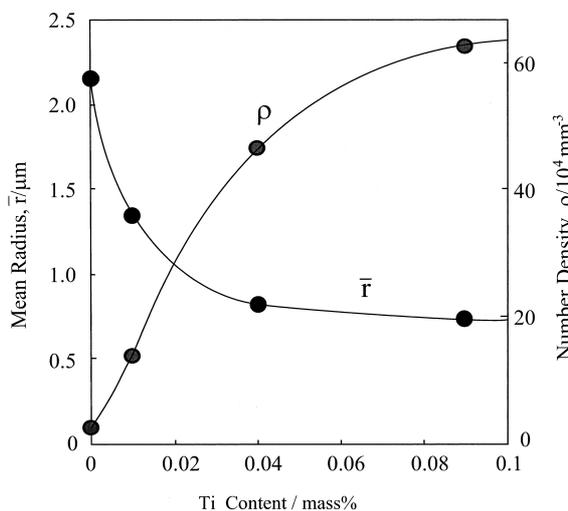
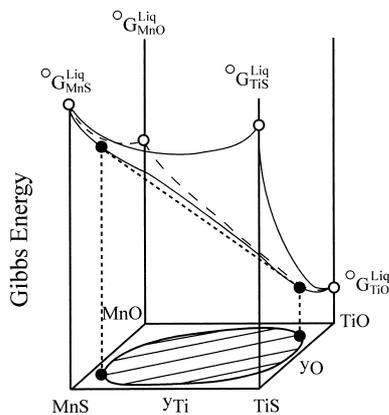


図5 Fe-0.1C-1Mn-0.02S合金のMnSの大きさと個数におよぼすTiの影響

(a) Gibbs energy of (Mn,Ti)(O,S)



(b) Isothermal section at 1700°C

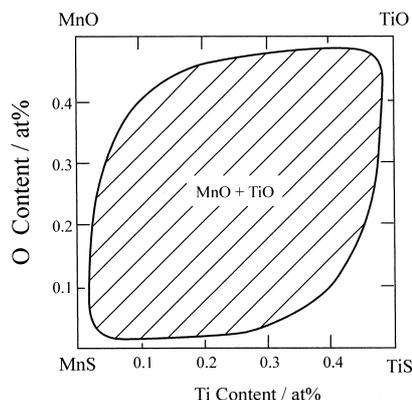


図6 (Mn, Ti) (S, O) 系に出現する液相の島状2相分離

### 3 磁性材料

#### 3.1 半硬質および硬質磁性鉄合金

非磁性マトリックスに強磁性相を分散させることは、高い保磁力を得るための組織制御法のひとつである。図1に示すFe-Cu系はCuが非磁性であり、互いに固溶度が小さいので磁性材料としても期待できる。しかし通常の溶解法では製造が困難であるので、純鉄と無酸素銅の板を交互に積層し、例えば1000層以上積層し、熱間圧延と冷間圧延によってナノスケールのFe/Cu層状組織を得る方法が開発されている。この手法により保磁力 $H_c = 1.84 \text{ kA/m}$ 、 $B_r = 1.5 \text{ T}$ 、角形比 $B_r/B_{100} = 0.87$ の半硬質Fe-Cu合金が実用化されているが<sup>11)</sup>、これは鉄と銅の互いに溶け合わない性質をうまく利用したものである。

スピノーダル磁石合金として有名なアルニコの基本形であるFe-Ni-Al-Co系<sup>12)</sup>やFe-Cr-Co系<sup>13)</sup>は、図8に示すようにbcc相の2相分離を利用している。これらの2相分離線は他のスピノーダル磁石合金クニフェ(Cu-Ni-Fe系)やクニコ(Cu-Ni-Co系)の2相分離線と形状が大きく異なることが、高い保磁力の原因になっている<sup>14)</sup>。すなわち、図8に示すようにFe側に偏倚した非対称の2相分離線は、Fe-Ni-Al-Co系では規則-不規則変態温度に沿って出現しており、またFe-Cr-Co系では磁気変態であるキュリー点に沿って出現しているので、これらの変態が2相分離線に大きく影響を

及ぼしていることがわかる。図9は各種スピノーダル磁石合金の状態図と組織との関係を示している<sup>15)</sup>。高い保磁力を得るためには、非磁性マトリックスに強磁性相が40~60%分散した組織が望ましいが、Fe-Co-W系のケスター合金やクニフェ合金では強磁性相がマトリックスになったり、あるいはその量が少ないために保磁力が低い。一方、図9のアルニコやFe-Cr-Co合金では、非対称な2相分離を有しているため高い保磁力を得るのに適した組織になっている。

#### 3.2 Co-Cr系磁気記録媒体

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ことに起因することを示唆してきた<sup>14,16)</sup>。図1(b)に示すような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>17)</sup>、最近実験的に確認された<sup>18)</sup>。図10はCo側のCo-Cr系状態図を示すが<sup>18)</sup>、fccとhcp相ともキュリー点に

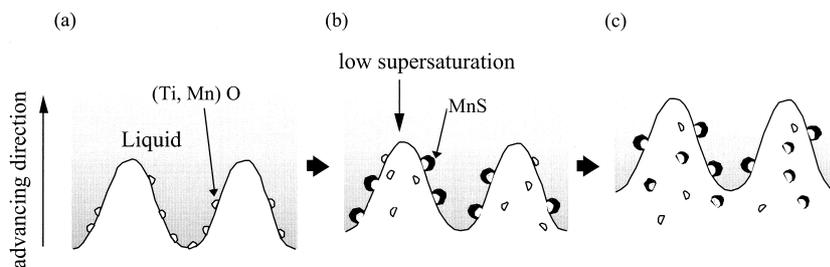


図7 Ti添加鋼における微細MnS生成模式図

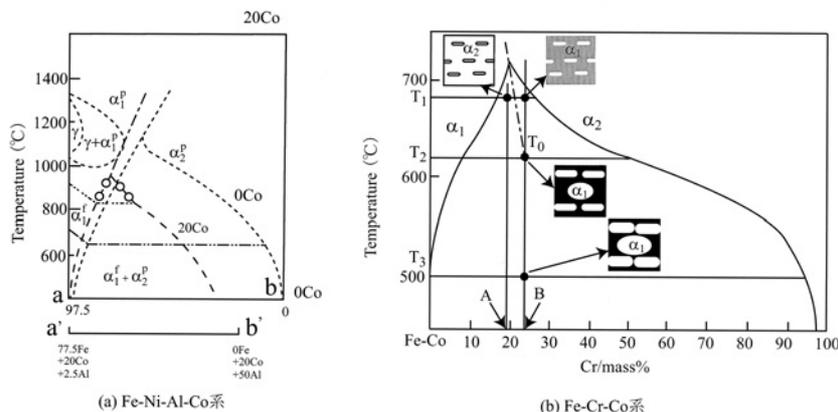


図8 Fe系スピノーダル型磁石合金の2相分離

沿って2相分離が出現する。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11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>19)</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、ある程度予測することができ、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の中間であり、Co-Cr-Ta系はタイプIIIに属する。これらのCo-Cr系の計算状態図をPhase field法に取り込むことによって、基板上に薄膜を作成したときの組織シミュレーションができる状況になっており<sup>20)</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。

## 4 おわりに

鉄合金を中心に出現する相分離とそれを利用した組織制御さらにその具体例について述べた。水と油のような性質を上手く利用することによって種々の機能を有する材料開発が十分期待できる。本稿では紹介できなかったが、金属間化合物の相分離も興味がある。例えばホイスラー合金は磁気特性、形状記憶特性や半導体特性を示し、機能的合金として注目されているが、遷移金属が形成するホイスラー型アルミナイドの相分離は電子濃度によって整理できることが示され<sup>21)</sup>、今後の合金設計に有力な指針を与えるであろう。最後に液相2相分離で形成される粉体の組織を示そう。図1に示すFe-Cu系合金の液相2相分離は準安定であるが、SiやCを添加すると安定な2相分離が出現する。このような合金を通常的气体アトマイズや水アトマイズ法によって粉体を作製すると

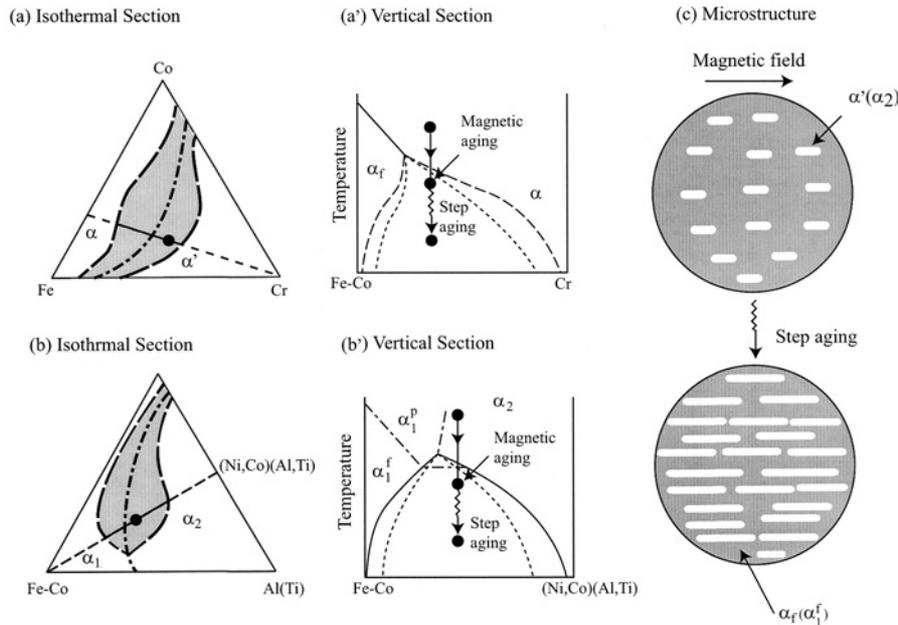


図9 スピノーダル磁石合金の状態図と組織

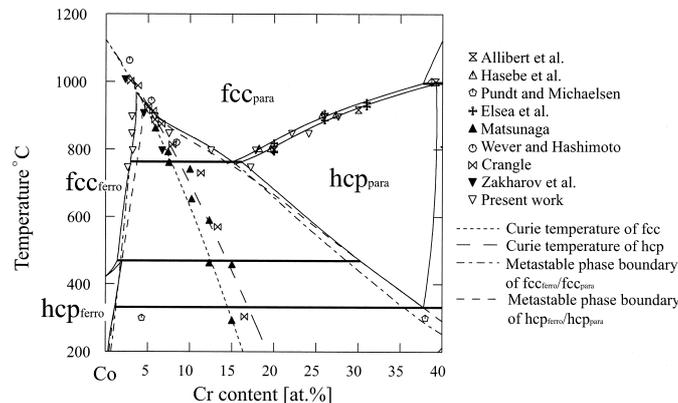


図10 Co-Cr系のCo側の状態図

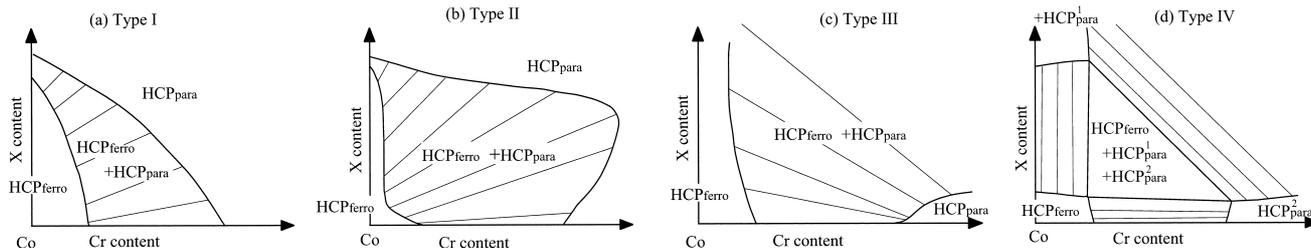


図11 Co-Cr-X系のhcp相の2相分離形態

図12に示すように、外側と内側の異なる卵型のコア構造組織が得られる<sup>22)</sup>。この種の組織は液相2相分離が出現する他の系でも形成されるので、いろいろな応用が期待できる。

最後にこれまでの研究に御指導いただいた東北大学西澤泰二名誉教授に厚く御礼申し上げます。また研究を一緒に行い支えてくれている貝沼亮介博士、大谷博司博士、大沼郁雄博士、及川勝成博士を始め研究室の卒業生諸君に深く感謝申し上げます。

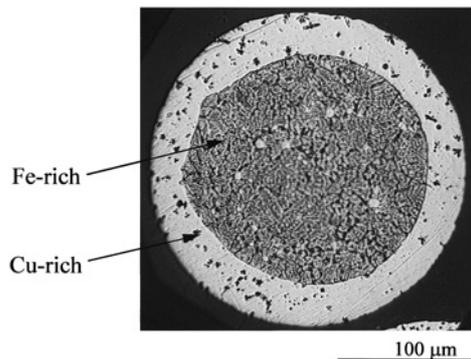


図12 Fe-Cu-Si-C合金の卵型コア構造粉体

参考文献

- 1) T. Nishizawa, S. M. Hao, M. Hasebe and K. Ishida : Acta Met., 31 (1983), 1403
- 2) 井上隆, 市原祥次: ポリマーアロイ, 共立出版(1988), 19.
- 3) C. P. Wang, X. J. Liu, I. Ohnuma, R. Kainuma and K. Ishida : J. Phase Equilib., 23 (2002), 236.
- 4) K. Osamura, H. Okuda, S. Ochiai, M. Takashima, K. Asano, M. Furusaka, K. Kishida and F. Kurosawa : ISIJ Int., 34 (1994), 359.
- 5) 高木節雄他: 材料ナノテクノロジープロジェクト, ナノメタル技術プロジェクト, 鉄系ナノメタル技術開発, 平成13年度成果報告書, (財) 金属系材料研究開発センター, (2002)
- 6) K. Inoue, N. Ishikawa, I. Ohnuma, H. Ohtani and K. Ishida : ISIJ Int., 41 (2001), 175.
- 7) K. Ishida, H. Tokunaga, H. Ohtani and T. Nishizawa : J. Cryst. Growth, 98 (1989), 140.
- 8) C. E. Sims and F. B. Dahle : Trans. Am. Found. Ass., 46 (1938), 65.
- 9) K. Oikawa, H. Ohtani, K. Ishida and T. Nishizawa : ISIJ Int., 35 (1995), 402.
- 10) K. Oikawa, K. Ishida and T. Nishizawa : ISIJ Int., 37 (1997), 332.
- 11) M. Sasaki, D. Imai, K. Shirae and N. Igata : J. Phys. IV France, 10 (2000), 27.
- 12) S. M. Hao, T. Takayama, K. Ishida and T. Nishizawa : Metall. Trans., 15A (1984), 1819.
- 13) M. Okada and M. Homma : Recent Magnetics for Electronics, Japan Annual Reviews in Electronics, Computer & Telecommunication, Ohshima and Northholland, 15 (1984), 231.
- 14) K. Ishida and T. Nishizawa : User Aspects of Phase Diagrams, ed. by F. H. Hayes, The Institute of Metals, (1991), 185.
- 15) S. M. Hao, K. Ishida and T. Nishizawa : Metall. Trans., 16A (1985), 179.
- 16) K. Ishida and T. Nishizawa : Bull. Alloy Phase Diagrams, 11 (1990), 357.
- 17) 長谷部光弘, 及川敬, 西澤泰二: 日本金属学会誌, 46 (1982), 577.
- 18) K. Oikawa, G. W. Qin, T. Ikeshoji, R. Kainuma and K. Ishida : Acta Materialia, 50 (2002), 2223.
- 19) K. Oikawa, G. W. Qin, O. Kitakami, Y. Shimada, K. Fukamichi and K. Ishida : Appl. Phys. Lett., 79 (2001), 644.
- 20) 小山敏幸, 小野寺秀博: 私信
- 21) K. Ishikawa, R. Kainuma, I. Ohnuma, K. Aoki and K. Ishida : Acta Materialia, 50 (2002), 2233.
- 22) C. P. Wang, X. J. Liu, I. Ohnuma, R. Kainuma and K. Ishida : Science, 297 (2002), 990.

(2003年4月15日受付)