

© 1985 ISIJ

## d 電子合金設計理論

森永 正彦\*・湯川 夏夫\*<sup>2</sup>・足立 裕彦\*<sup>3</sup>Theory of the *d* Electrons Alloy Design

Masahiko MORINAGA, Natsuo YUKAWA and Hirohiko ADACHI

## 1. はじめに

新しい材料の開発は、現在の重要課題の一つであり、他材料と同様、金属材料においても、各国が競ってその開発に取り組んでいる。しかしながら、これまでの膨大な金属、合金データの蓄積にもかかわらず、「合金とは何か」という問いに対し、2元合金についてすら私達は十分には答えられない。ましてや合金元素数が数種から十数種におよぶ実用合金ではいつそう難しく、その開発には、勢い多くの試行錯誤と長年の経験に頼らざるを得ない。このため合金開発には多大な費用と時間がかかる。合金設計は、これに替わる有効な方法として、主に Ni 基耐熱合金に用いられた開発手法である<sup>1)</sup>、Ni 基合金中の有害脆化相の生成予測法である PHACOMP 法が開発され<sup>2)3)</sup>、その後の合金開発に大きな影響を与えた。

歴史的にみれば、この方法の源は、1934年の HUME-ROTHERY ら<sup>4)</sup>による 1 原子当たりの価電子数 ( $e/a$ ) の考え方の導入にまでさかのぼることができるかもしれない<sup>5)</sup>。その後 PAULING は、遷移金属の磁性を説明するため、 $d$  バンド内の電子空孔数  $N_v$  を用いた<sup>6)</sup>。 $N_v$  は  $e/a$  を使って  $N_v = 10.66 - e/a$  と表せる。この  $N_v$  を BECK ら<sup>7)</sup>が各種 3 元合金の脆化相の組成の整理に使ったことに刺激され、1964年 BOESCH と SLANEY が  $N_v$  に基づく PHACOMP 法を発表した<sup>2)</sup>。この経験的な方法には、種々の矛盾点はあるが、現在も世界的に広く使われている。これ以外にも、合金の相安定性を評価するため、種々の方法が検討されてきたが<sup>8)~13)</sup>、それらが合金設計へ応用された例は少ない。

また近年、合金の多くのデータを計算機処理し、最適解を見つける設計法が考案され、開発の効率を一段と高めている<sup>1)14)~16)</sup>。しかしながら、このような材料設計は、既知の情報の組み合わせにすぎず、画期的な性能をもつ合金の開発はとうてい期待できないという批判も多く、新しい従来とは違った立場での合金設計が望まれて

いる。

設定した目標の性能を有する合金を開発しようとするとき、まず母金属にどのような合金元素をどの程度入れるべきかという問題にぶつかる。これに答えるには、母金属中の個々の合金元素の特徴を的確に表すパラメータを知っておく必要がある。それもできれば合金理論に基づくより基礎的かつ定量的なパラメータの方が良い。現在まで私達が知っているパラメータとしては、例えば金属半径、電気陰性度、 $e/a$  などがある<sup>17)18)</sup>。しかしいずれも純金属の値であるため、合金効果を的確には表していない。基礎理論からパラメータを導出し、既存の実験データをそれにより理解し、体系化できれば、新しい合金設計が可能になると思われる。そこで本稿では、クラスター理論<sup>19)</sup>によるパラメータの導出とその応用について、構造用 Fe 合金、Ni 合金および Ti 合金の例を用いて解説する。

## 2. 設計方法

筆者らが開発をすすめている設計方法を図 1 にまとめ

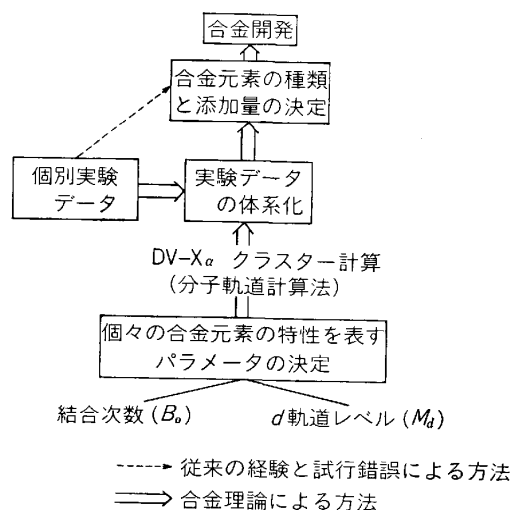


図 1 合金理論に基づく合金設計法

昭和 60 年 3 月 15 日受付 (Received Mar. 15, 1985) (依頼解説)

\* 豊橋技術科学大学 Ph. D. (Toyohashi University of Technology, 1-1 Hibarigaoka, Tempaku-cho Toyohashi 440)

\*<sup>2</sup> 豊橋技術科学大学 工博 (Toyohashi University of Technology)\*<sup>3</sup> 兵庫教育大学 工博 (Hyogo University of Teacher Education)

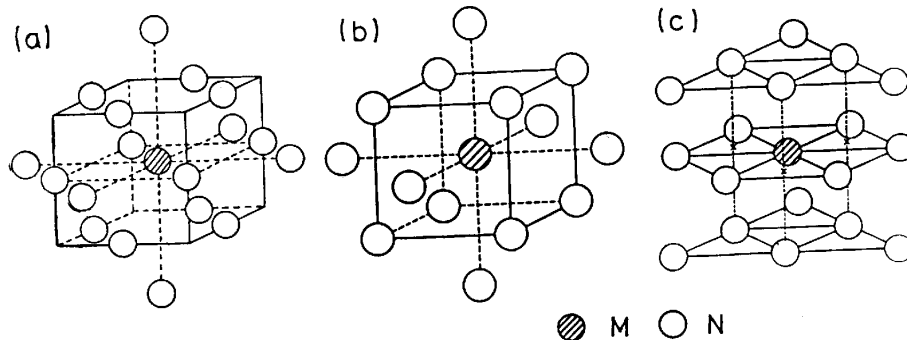


図 2 クラスタ-模型, (a) fcc,  $MN_{18}$  クラスタ-、(b) bcc,  $MN_{14}$  クラスタ-と (c) hcp,  $MN_{18}$  クラスタ-。ただしNは母金属元素, Mは合金元素を表す。

た. Discrete-Variational (DV)- $X_\alpha$  クラスタ-法<sup>20)21)</sup>を用い, 合金元素の特性を表すパラメータを決定し, それを基に合金元素の選択と添加量の決定を行う。

2.1 DV- $X_\alpha$  クラスタ-法

本計算法の詳細については論文や解説<sup>22)~27)</sup>を参照していただくとして, ここでは簡単な説明にとどめる。

これは, 数個~数十個からなる原子の集合体(クラスタ-)模型を用いて行う分子軌道計算法である。例えば, 筆者らが金属の計算に使っているクラスタ-模型を図2に示す。(a)は fcc, (b)は bcc, (c)は hcp 金属のクラスタ-模型である。いずれの模型も, その中心にある合金元素Mと, それから第1および第2近接位置にある母金属元素Nからなっている。例えば(a)の fcc では, 1個のMと, 12個の第1近接原子Nと6個の第2近接原子Nを含む( $MN_{18}$ )クラスタ-である。クラスタ-の大きさをもつと大きくともできるが, 計算時間がたいへん長くなるため, 通常適当な大きさのクラスタ-模型を用いる。格子定数から原子間距離を設定し, クラスタ-(分子)の電子構造を, SLATER の提案した  $X_\alpha$  ポテンシャル<sup>19)20)</sup>を用いて, セルフコンシステントに解く。ただし通常の方法とは異なり, 永年方程式を解くとき, 空間にランダムに選んだサンプル点でハミルトニアンと重なり積分の行列要素を計算し, 電子のエネルギー固有値と固有関数を求める<sup>21)</sup>。

本法はバンド計算法とは異なり, 局所電子状態を調べるのに適している<sup>27)</sup>。図2のクラスタ-模型を用いて, 合金元素のまわりの電子状態を調べ, 合金効果を表すパラメータを求める<sup>26)</sup>。

2.2 合金効果を表すパラメータ

2.2.1 結合次数

原子間の結合の強さを表すパラメータとして結合次数( $B_0$ で略称)がある。簡単のため, 図3(a)に示すM, N 2原子分子でこれを説明しよう。

今, MとNの原子軌道をそれぞれ  $\phi_M, \phi_N$  としたとき, MとNの2原子からなる分子の軌道 $\psi$ は,

$$\psi = C_M \phi_M + C_N \phi_N \dots\dots\dots (1)$$

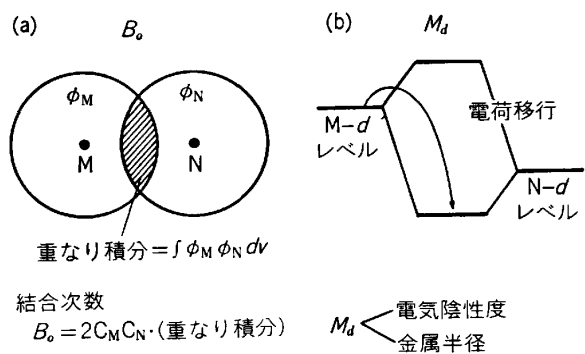


図 3 合金設計に使われるパラメータ。(a)結合次数  $B_0$  と (b)合金元素Mの d 軌道レベル,  $M_d$

と表せる。 $C_M, C_N$  はそれぞれの軌道の混ざり具合を示すパラメータである。このとき, M-N 間の結合次数,  $B_0$  を,

$$B_0 = 2C_M C_N \int \phi_M \phi_N dv \dots\dots\dots (2)$$

で定義する<sup>28)</sup>。ここで  $\int \phi_M \phi_N dv$  は, 原子軌道の重なり積分である。これが大きいと, 原子間の相互作用が大きくなり, 原子間に強い共有結合が存在する。Fe, Ni, Ti など不対 d 電子をもつ遷移金属において, d 電子が最も結合に寄与するため<sup>29)</sup>, Mの d 軌道とNの d 軌道の重なり度合いが特に重要となる。この d 軌道による結合次数が増加するほど, M-N 間の原子間結合力は強くなる。M-N 間の結合次数の実際の計算は, 図2のクラスタ-内のMのまわりのすべてのNに対して行う。

2.2.2 d 軌道レベル ( $M_d$ )

図3(b)に示すように, M原子とN原子が分子をつくる場合, 低いエネルギーの結合レベルと高いエネルギーの反結合レベルが現れる。図のように, もし結合前の自由原子MのエネルギーレベルがNのそれよりも高いとすると, 水が高いところから低いところへ流れるように, MからNへの電荷の移行が起こる。このとき高いエネルギーレベルの金属Mは電子をはき出すので, 小さな電気陰性度を持ち, 一方低いエネルギーレベルの金属Nは電

子をもろうため、大きな電気陰性度をもつと理解できる。このように電子軌道のエネルギーレベルは、電気陰性度と相関をもつ<sup>30)31)</sup>。

またエネルギーレベルは、金属半径とも関係がある<sup>31)</sup>。原子の大きさが大きくなるにつれて、核外電子が中心にある核から受ける束縛力が減少するので、そのエネルギーレベルは高くなる。もしMの金属半径がNのそれより大きいとすれば、Mは電子を放出して半径が小さくなり、反対にNは電子をもらつて半径を大きくしようとする。このような金属半径の調整が合金では多分起こっているとされる。従つて大まかに言えば、金属半径が大きい金属ほど電子を放出しやすく、その電気陰性度も小さい。私達が問題とする遷移金属では、d 電子の振る舞いが重要なため、d 軌道レベルの位置が特にたいせつである。合金元素Mの d 軌道レベル ( $M_d$  と略称) も  $B_o$  と同様、クラスター計算で求めることができる<sup>31)</sup>。

これら  $M_d$  および  $B_o$  は、図 2(a)~(c) で示したように、実際の合金に近い原子配列をもつクラスター模型で計算される。従つて、これらは実際の合金状態を的確に表しているパラメータであるといえる<sup>32)</sup>。

合金において、 $B_o$ 、 $M_d$  の平均値をそれぞれ次のように組成平均で定義する。

$$\bar{B}_o = \sum X_i \cdot (B_o)_i \dots\dots\dots (3)$$

$$\bar{M}_d = \sum X_i \cdot (M_d)_i \dots\dots\dots (4)$$

ここで、 $(B_o)_i$ 、 $(M_d)_i$  はそれぞれ  $i$  原子の  $B_o$ 、 $M_d$  値であり、 $X_i$  は  $i$  の原子分率である。表 1 に Ni 合金で得られた  $(B_o)_i$ 、 $(M_d)_i$  の値をまとめた<sup>30)31)</sup>。Fe 合金、Co 合金ともこの  $(M_d)_i$  値で近似できる<sup>33)34)</sup>。これら  $\bar{B}_o$ 、 $\bar{M}_d$  を用いて合金設計を行う。

3. 合金元素の選択

用途により合金元素の選択にも違いがあるのは当然のことであるが、構造用金属材料についていえば、結合次数からある程度それが可能である。以下具体的に合金例を挙げて説明する。

3.1 Fe 合金

fcc Fe 中の遷移金属合金元素Mの結合次数を図 4 に示す。これは図 2(a) の  $MFe_{18}$  クラスター (つまり  $N=Fe$ ) を用いて計算した結果である<sup>34)</sup>。図 4 中の M-Fe および Fe-Fe はそれぞれMと Fe 間、Fe と Fe 間の結合次数であり、全体 (Total) はこれらを合わせたものである。全体 (Total) の結合次数はMにより著しく変化している。周期表で Fe の左側にある元素ほど、もとの Fe に比べ大きい結合次数をもつ。4d、5d 金属の結合次数は 3d 金属より大きい。

bcc Fe でも図 2(b) の  $MFe_{14}$  クラスターを用いて、その電子構造を計算した<sup>33)</sup>。bcc Fe 中の合金元素Mの結合次数 (Total) を図 4 中に点線で示す。結合次数のMに対する変化は、fcc Fe のそれに良く似ている。すな

表 1 Ni 合金の  $M_d$  と結合次数

合金元素	$M_d$ (eV)	結合次数 $B_o$
Al	1.900	0.533
Si	1.900	0.589
Ti	2.271	1.098
V	1.543	1.141
Cr	1.142	1.278
Mn	0.957	1.001
Fe	0.858	0.857
Co	0.777	0.697
Ni	0.717	0.514
Cu	0.615	0.272
Zr	2.944	1.479
Nb	2.117	1.594
Mo	1.550	1.611
Hf	3.020	1.518
Ta	2.224	1.670
W	1.655	1.730

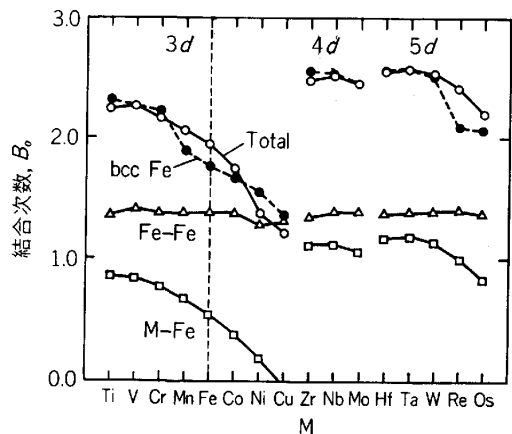


図 4 fcc Fe 中の合金元素Mの結合次数。比較のため、bcc Fe の結果も点線で示す。

わち結合次数が bcc 相中で大きな合金元素は fcc 相中でも大きく、あまり結晶構造に依存しない。

以上のことから、Fe 合金においては Fe の左側にある元素、特に周期表の IV<sub>a</sub> 族の Ti, Zr, Hf, V<sub>a</sub> 族の V, Nb, Ta および VI<sub>a</sub> 族の Cr, Mo, W の添加が原子間の結合力を増加させるうえで効果的である。後述する合金の相安定性の立場から考えると、母金属の Fe と金属半径が大きく異なる元素、Hf, Zr, Ti, Nb, Ta の添加は第 2 相を析出させる可能性がある。従つて残りの V, Cr, Mo, W の 4 元素が強力な Fe 合金 (特にフェライト、マルテンサイト系合金) を作るのに有効な合金元素であると考えられる。実際、実用 Fe 合金をみると、これらのうち、特に Cr, Mo を主要元素として含む合金が多い (例 18Cr ステンレス鋼)。

3.2 Ti 合金

Ti では約 1155 K で  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  の同素変態が起こる。低

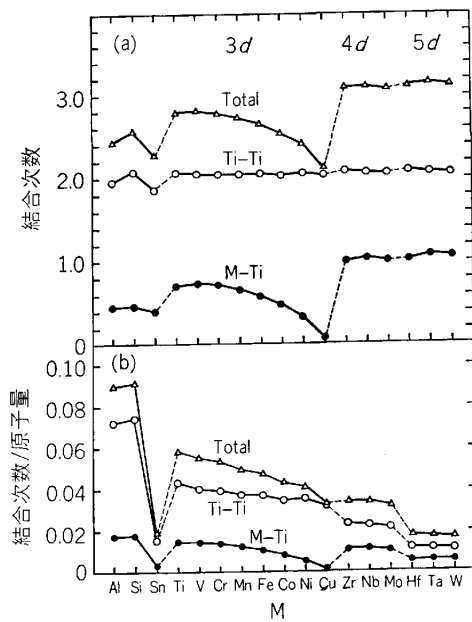


図5 bcc  $\beta$ -Ti 中の合金元素  $M$  の、(a) 結合次数と (b) 結合次数/原子量の計算結果

温相は hcp の  $\alpha$ -Ti であり、高温相は bcc の  $\beta$ -Ti である<sup>35)</sup>。

図5に、高温相  $\beta$ -Ti について、図2(b)の  $MTi_{14}$  クラスタを用いて計算した結果を示す<sup>36)37)</sup>。(a)の全体 (Total) の結合次数は、Fe合金同様、 $M$  に著しく依存して変化している。例えば、3d金属では、Vの結合次数はTiに比べ若干高いが、それより周期表の位置がTiから遠ざかるにつれて、結合次数は単調に減少している。また4d、5d金属の結合次数は3dのものより高い。軽くて強いという特徴をもつTi合金では、比強度がしばしば問題となる。このため結合次数を各合金元素の原子量で割った結果を図5(b)に示す。この比は、遷移金属では、3d金属が最も大きく、4d、5d金属の順に小さくなる。一方、非遷移金属元素の中では、AlとSiはこの比がかなり大きく、Snは小さい。

低温相の  $\alpha$ -Ti についても、図2(c)の  $MTi_{18}$  クラスタを用いてその電子構造を計算した<sup>37)</sup>。その結果は、図5の  $\beta$ -Ti の結果と似ている。ただしSnの結合次数は  $\beta$ -Ti のものより高い。

これらのことから、Ti合金に有効な合金元素としては、3d金属では、V、Cr、4d金属では、Zr、Nb、Mo、また非遷移金属ではAl、Si、Snが考えられる。実際、主な実用チタン合金は、これらを主要合金元素として含んでいる<sup>39)</sup> (図9中の合金リスト参照)。例えば、図5(b)から分かるように、最も良く使われているTi-6Al-4Vは、結合次数/原子量の比が大きいAlとVを含んでいる合金であり、たいへん良い合金元素の選択が行われている。

### 3.3 Ni合金

表1に示したように、結合次数の大きい元素は、3d金属ではCr、4d金属ではMo、5d金属ではTa、Wである。これらの元素は最近のNi基超耐熱単結晶合金の主要合金元素である<sup>39)</sup>。

以上のように、構造用金属材料において、結合次数の大きい元素が主要合金元素であるといえる。

## 4. 合金元素の添加量の決定

### 4.1 合金の相安定性

微細金属組織が種々の材料の特性に敏感に影響することは周知のとおりである。むやみに多量の合金元素を添加すると有害相が現れ、かえって合金の性能を劣化させる。その意味で合金添加量の限界を知ることは大切で、合金の相安定性は、重要な設計因子の一つである<sup>40)</sup>。

#### 4.1.1 $M_d$ -PHACOMP

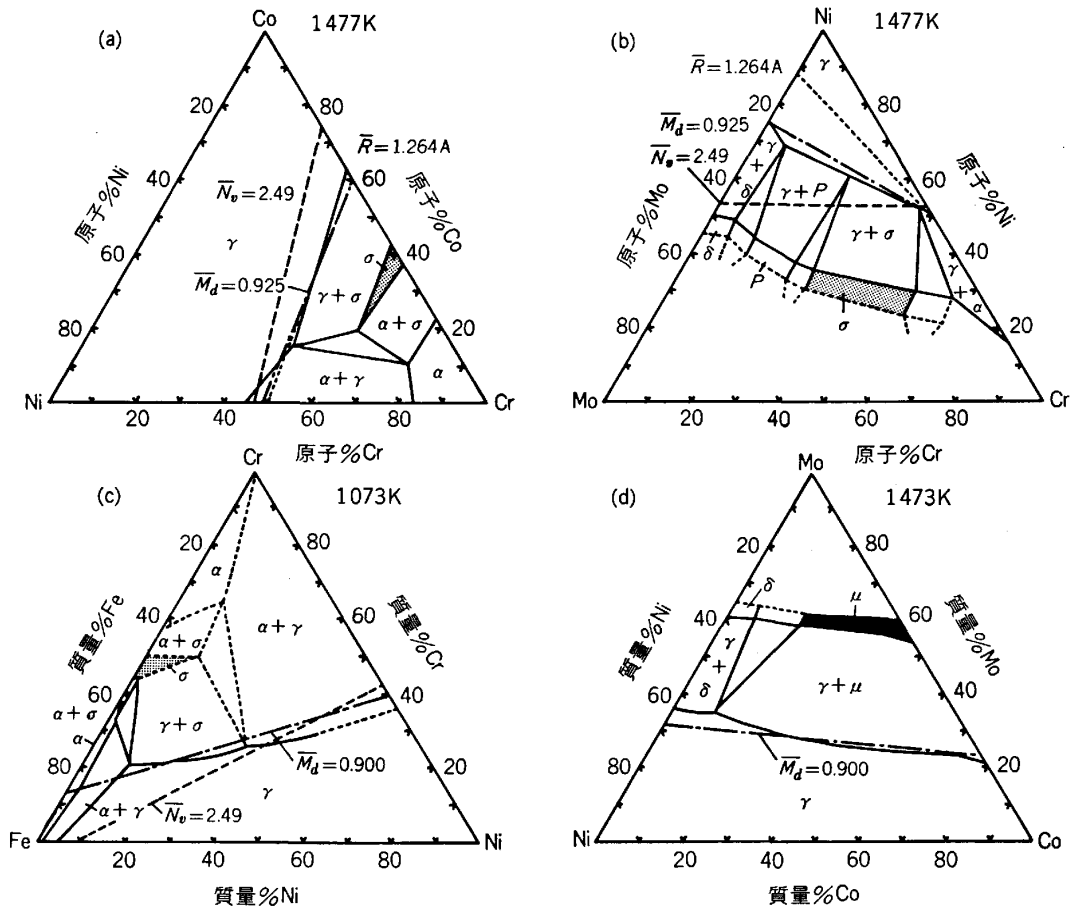
高温用耐熱合金において、 $\sigma$ 相や $\mu$ 相などの脆い相が現れると、その機械的性質が著しく劣化する<sup>41)</sup>。これら脆化相の生成を予測する方法としてPHACOMP (Phase Computationの略)がある<sup>1)~3)</sup>。前述のように、これはNi基超耐熱合金の製造規格として、あるいは材料開発の目安として、現在も世界的に広く使われている方法である。この方法では、電子空孔数 ( $N_v$ ) をパラメータとして用い<sup>42)</sup>、合金においては、その組成平均をとり、 $\bar{N}_v$  とする。もし  $\bar{N}_v$  がある臨界値を越えると脆化相が析出すると予測する。

しかしながら、この経験的な  $N_v$ -PHACOMP には種々の矛盾点がある<sup>40)</sup>。例えば、(1)Ni基合金の主な脆化相である  $\sigma$  相の生成が予測できない合金系があること、(2)  $\sigma$  相以外の脆化相 ( $\mu$  相やLaves相など) の生成予測ができないこと、(3)Ni基合金以外の耐熱合金であるCo基合金やFe基合金への適用が難しいことなどである。これらの矛盾点の多くは、 $N_v$  パラメータそのものに由来するため<sup>40)</sup>、種々の改良法が提案されたが本質的な解決には至らなかった。

筆者らは、この  $N_v$  に替わる fcc 合金の相安定性を表すパラメータとして、 $M_d$  パラメータを導入した<sup>32)40)</sup>。この  $M_d$  パラメータは、前述のように、古くから合金の相安定性を表すために使われてきたパラメータである電気陰性度や金属半径と密接な関係がある。また  $M_d$  は  $d$  軌道のエネルギーレベルであるため、遷移金属の特徴も表しているパラメータでもある。従ってこの  $M_d$  を使い、遷移金属の fcc 合金固溶体 ( $\gamma$  相) の固溶限を予測することができる。以下に挙げる合金において、表1の  $M_d$  値を用い、(4)式を使つて平均  $\bar{M}_d$  を求めている。

#### (1) 3元系等温状態図の相境界の予測

図6に、四つの3元系等温状態図を示す。(a~c)の  $\gamma/\gamma+\sigma$  相境界と(d)の  $\gamma/\gamma+\mu$  相境界を、それぞれ



(a) Ni-Co-Cr, (b) Ni-Cr-Mo, (c) Fe-Ni-Cr, (d) Co-Ni-Mo  
 図 6 3元系等温状態図の  $\gamma$  相の安定領域の予測

等  $\bar{M}_d$  線によつて表した. (a), (b) 中には比較ため等  $\bar{N}_v$  線と等  $\bar{R}$  線も示した.  $\bar{R}$  は金属半径の組成平均値である. Ni 基合金の相境界の予測によく使われている  $\bar{N}_v=2.49$  の直線は,  $\gamma/\gamma+\sigma$  相境界よりかなり離れている. 一方等  $\bar{R}$  線は(a)では相境界に合っているが, (b)では一致しない. これらに比べ, 等  $\bar{M}_d$  線は, (a), (b)とも相境界に近い.

(c)の Fe-Ni-Cr は, ステンレス鋼の基本3元系であり工業的にも重要である. 等  $\bar{N}_v$  線は  $\gamma/\gamma+\sigma$  相境界から離れているが,  $\bar{M}_d=0.900$  (eV) の直線は相境界に近い(簡単のため以下  $\bar{M}_d$  の単位 eV は省略する). (a), (b)と(c)との間の  $\bar{M}_d$  値の違いは, 固溶限の温度変化に対応している.  $\sigma$  相の相境界を表す  $\bar{M}_d$  値の温度変化は, 近似的に次式で与えられる<sup>32)</sup>.

$$\bar{M}_d = 6.25 \times 10^{-5} T + 0.834 \quad \dots\dots\dots (5)$$

ここで,  $T$  は絶対温度 (K) である.

一方(d)においても,  $\gamma/\gamma+\mu$  相境界と  $\bar{M}_d=0.900$  の直線とはたいへん良く合っている. (a), (b)と(d)との臨界  $\bar{M}_d$  値の違いは, 母相  $\gamma$  に対する  $\sigma$  相と  $\mu$  相の相安定性の違いによる. 熱力学的に考えれば, 相境界の組成は,  $\gamma$  相と第2相 ( $\sigma$  や  $\mu$  相) の GIBBS 自由

エネルギーと組成曲線の接線から求められる. 当然のことながら第2相が何であるかということが重要で, これは今まで固溶限の議論において忘れられていた点である.  $\sigma$  相と  $\mu$  相などいわゆる TCP (topologically close-packed) 相のみならず,  $\gamma'$  ( $\text{Ni}_3\text{Al}$ ) 相や  $\eta$  ( $\text{Ni}_3\text{Ti}$ ) 相のような GCP (geometrically close-packed) 相の相境界も等  $\bar{M}_d$  線によつて記述できる.  $\gamma'$  相に対する臨界  $\bar{M}_d$  値の温度変化は, 近似的に次式で与えられる<sup>32)</sup>.

$$\bar{M}_d = 14.1 \times 10^{-5} T + 0.727 \quad \dots\dots\dots (6)$$

この式および(5)式の温度係数は, 熱エネルギー  $kT=8.62 \times 10^{-5} T$  (eV) の係数に近い. ただし  $k$  はボルツマン定数である.

このほか,  $\bar{M}_d$  法は Laves 相や  $\beta$  ( $\text{NiAl}$ ) 相にも適用できる. 約 40 個を越える種々の3元系状態図の検討の結果, 等  $\bar{M}_d$  線により各種相境界が表せることが分かった.

(2) 実用合金における脆化相生成予測

図7に耐熱 Fe 合金 HK-40 の  $\sigma$  相生成予測の結果をまとめた<sup>43)</sup>. また表2(a)に, この合金の開発を目的として試作された実験合金 54 種の組成範囲を示す. これ

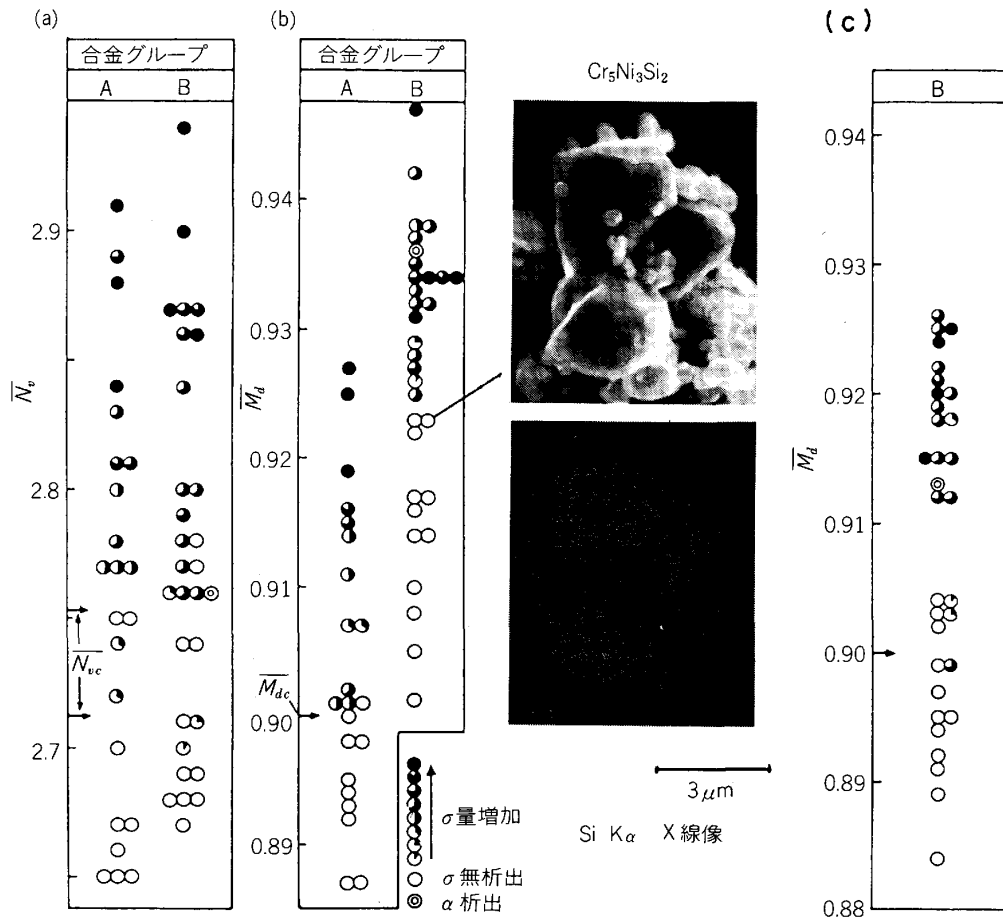


図 7 HK-40 合金の  $\sigma$  相の生成予測, (a)  $\bar{N}_v$ , (b)  $\bar{M}_d$  および (c) 再計算された B グループの  $\bar{M}_d$ , (時効データは(株)神戸製鋼所の太田定雄氏の提供による.)

表 2 HK-40 の合金組成範囲, (a) 全合金と (b) A および B グループ合金

(a)

元素名	C	Si	Mn	Cr	Ni	Fe	合金数
試料	0.02 ~0.63	0.05 ~2.16	0.05 ~2.95	15.23 ~31.55	18.76 ~31.50	残り	54

(質量%)

(b)

合金グループ	C	Si	Mn	Cr	Ni	Fe	合金数
A	0.02 ~0.59	0.05 ~0.98	0.05 ~2.95	22.87 ~25.37	18.76 ~22.63	残り	22
B	0.08 ~0.63	1.49 ~2.16	0.93 ~1.13	15.23 ~31.55	19.25 ~31.50	残り	32

ら合金を 40% の冷間加工後, 1073 K で 15000 h 加熱し,  $\sigma$  相の析出の有無を調べた. すべての炭素成分は炭化物  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  を形成していると仮定して, 残留マトリックス相の組成を求め, その組成平均から  $\bar{N}_v$ ,  $\bar{M}_d$  を

算出した. 図 7 の (a) は  $\bar{N}_v$ , (b) は  $\bar{M}_d$  の結果である. (b) の  $\bar{M}_d$  の結果は, 54 種の合金を表 2 (b) に示す. 二つのグループ A, B に分けて整理できる. A グループは Si 含有量が 0.98% 以下であり, B グループは 1.49% 以上である. 図 7 (b) において, A グループでは  $\sigma$  相は  $\bar{M}_d$  が 0.90 以上の合金に現れている. この臨界  $\bar{M}_d$  値 ( $\bar{M}_{dc}$ ) は, 図 6 (c) の Fe-Ni-Cr 3 元状態図から予想される値と一致している. しかしながら B グループでは, かなり高い  $\bar{M}_d$  値の合金でも  $\sigma$  相が生成していない. A, B 両グループの違いは, 含有 Si 量であり, 高い Si 量の B グループにおいて食い違いが生じている. この原因としては, B グループ合金では Si 化合物が析出し, 残留マトリックス相の組成が変化したためと予想された. この予想どおり EPMA の実験により,  $\text{Cr}_5\text{Ni}_3\text{Si}_2$  の存在が確かめられた. 図 7 (b) 中の写真がそれで, 化合物の 2 次電子像と Si-K $\alpha$  X 線像を示した. この化合物は, 組成的には GLADYSHEVSKII らが報告している  $(\text{Cr}, \text{Si})_5\text{Ni}_2\text{Si}$  に近い<sup>44)</sup>.

そこで Si のマトリックス中での固溶限を, 1.25% とし, 残りの Si は  $\text{Cr}_5\text{Ni}_3\text{Si}_2$  を形成すると仮定して, B

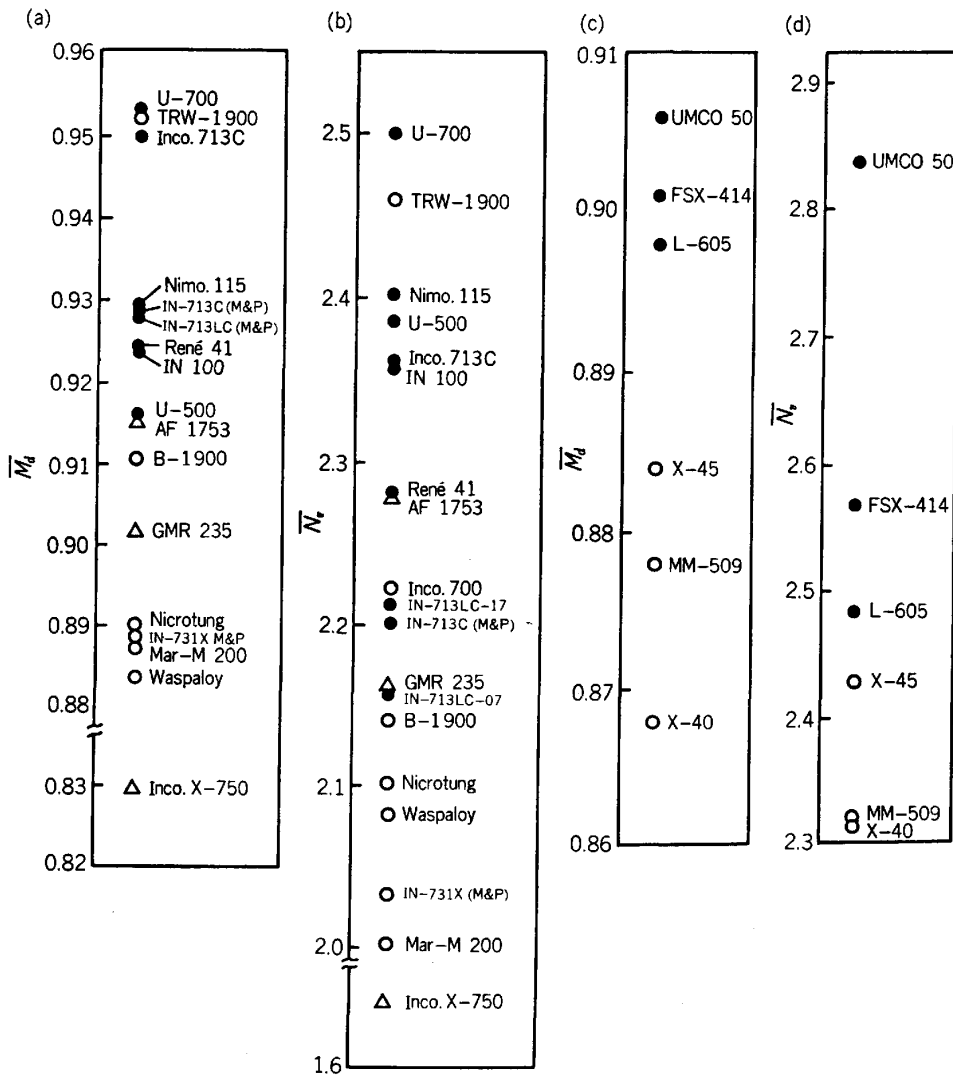


図 8 Ni 基合金 (a, b) と Co 基合金 (c, d) の脆化相生成予測 (●脆化相の現れる合金, ○現れない合金, △不明な合金)

グループ合金の残留マトリックス組成の再計算を行い、 $\bar{M}_d$  を求めた。その結果が図 7 (c) である。σ 相の生成の境界は、0.90 近くに下がり、A グループの結果と一致する。このように  $\bar{M}_d$  法では、σ 相のみならず、他の相の存在も予測できる。一方  $\bar{N}_v$  法では、図 7 (a) に示すように、A, B 両グループとも σ 相生成の境界に幅があり、正確な予測は難しい。

図 8 (a), (b) に Ni 基実用合金, (c), (d) に Co 基実用合金の脆化相生成予測の結果をまとめた<sup>40)</sup>。

Ni 基合金では (b) の  $\bar{N}_v$  による予測では、σ 相析出境界は、2.15~2.30 にわたって幅がある。BARROWS と NEWKIRK<sup>45)</sup> は、種々の仮定の下で、この  $\bar{N}_v$  法の欠点を除こうとしたが、IN713C や IN713LC では、やはり問題が残っている。一方 (a) の  $\bar{M}_d$  による方法では、析出境界が 0.915 にあり、それより高い  $\bar{M}_d$  をもつ合金では σ 相が析出している。TRW-1900 は (a), (b) とともに予測からはずれているが、その原因は不明である。

図 8 (c), (d) は、SIMS の方法<sup>46)</sup> によつて解析した脆化相の予測結果である。Co 基合金で与えられている脆化相生成境界を示す  $\bar{N}_v$  値は約 2.70 である。しかし (d) に示すように、例えば L-605 では、これよりかなり低いところで μ 相が現れる。一方 (c) では、 $\bar{M}_d = 0.90$  近くに境界がある。この  $\bar{M}_d = 0.90$  の値は、図 6 (d) の  $\gamma/\gamma + \mu$  相境界の値と良い対応がある。

このように、従来の  $\bar{N}_v$  による脆化相の生成予測法、 $N_v$ -PHACOMP では困難であった Co 基や Fe 基合金へも、 $M_d$ -PHACOMP は適用できる。従つて本法により、オーステナイト系耐熱合金の統一的な相安定性の評価が可能である。

#### 4.1.2 Ti 合金の相安定性

実用合金は、α 相、(α+β) 相および β 相合金に大別できる。例えば β 相合金は、高温の β (bcc) 相が準安定な状態で常温においても存在しているものである<sup>35)</sup>。

bcc 相の相安定性の評価には、上述の fcc 相が使われ

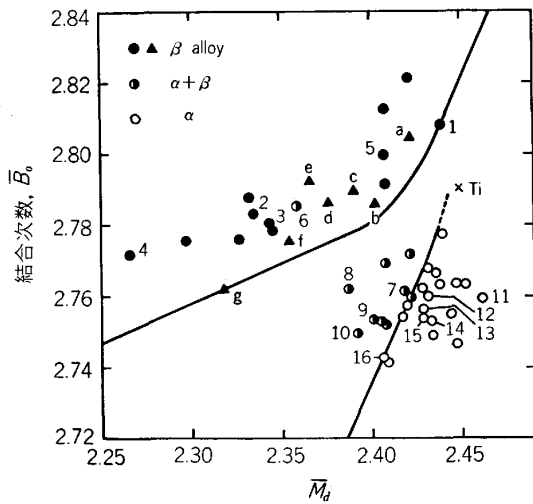


図 9 実用 Ti 合金の  $\alpha$ ,  $\alpha+\beta$ ,  $\beta$  型合金への分類

実用 Ti 合金

- 1 Ti-4.5Sn-11.5Mo-6Zr (Beta III)
  - 2 Ti-3Al-8V-4Zr-4Mo-6Cr (Beta C)
  - 3 Ti-3Al-8V-8Mo-2Fe (8-8-2-3)
  - 4 Ti-3Al-13V-11Cr (13-11-3)
  - 5 Ti-15Mo-5Zr-3Al
  - 6 Ti-8Mn (8 Mn)
  - 7 Ti-6Al-6Mo-2Sn-4Zr (6-2-4-6)
  - 8 Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Mo-4Cr (Ti-17)
  - 9 Ti-6Al-4V (6-4)
  - 10 Ti-6Al-6V-2Sn (6-6-2)
  - 11 Ti-2.25Al-11Sn-5Zr-1Mo-0.2Si (IMI-679)
  - 12 Ti-6Al-0.5Mo-5Zr-0.2Si (IMI-685)
  - 13 Ti-6Al-2Mo-2Sn-4Zr (6-2-4-2)
  - 14 Ti-5Al-6Sn-2Zr-1Mo-0.2Si (IMI-829)
  - 15 Ti-5Al-2.5Sn (A-110)
  - 16 Ti-8Al-1V-1Mo (8-1-1)
- Ti-M 2 元系合金 (a)M=Mo(b)Fe(c)Cr(d)Mn(e)V  
(f)Co(g)Ni

た  $M_d$  以外に、結合次数 ( $B_o$ ) も考慮する必要がある。これは多分、最密充填原子配列をとる fcc とそうでない bcc との違いによると考えられる。fcc 相でも結合次数は重要であるが、原子のサイズ効果がそれ以上に支配的な役割をもつため、それと相関をもつ  $M_d$  パラメータにより相安定性が整理できたとと思われる。

図 9 に、実用 Ti 合金の分類の結果を示す。bcc の  $\beta$ -Ti で求めた  $B_o$  と  $M_d$  を用いて、 $\bar{B}_o$  と  $\bar{M}_d$  を計算している。 $B_o$ ,  $M_d$  の値は、それほど結晶構造に敏感ではないので、 $\alpha$  相合金にも  $\beta$  相で求めた値を近似的に使った。

在来の主要 Ti 合金約 40 種が、図 9 の  $\bar{B}_o$ - $\bar{M}_d$  線図の中で明瞭に分離している。 $\bar{M}_d=2.35$ ,  $\bar{B}_o=2.78$  近傍の  $\beta$  領域にある No. 6 の Ti-8Mn は  $\beta$  相合金であるが、機械的性質の改善のため  $\alpha+\beta$  温度領域で熱処理をされる。従つて分類上  $\alpha+\beta$  相合金に入れているもので、本質的な食い違いがあるわけではない。最強の Ti 合金といわれる Ti-6Al-6Mo-2Sn-4Zr (6-2-4-6) は、No. 7 で  $\alpha$  領域と  $\alpha+\beta$  領域の境界近くにある。一方もつとも代表的な Ti 合金である Ti-6Al-4V は、No. 9 で  $\alpha+\beta$  領域の中ほどにあり、少しの組成変動に対しても性質があまり敏感に変化しないことが予想される。その意味でかなり余裕のある合金と言えるかもしれない。

合金組成が与えられれば、その  $\bar{B}_o$  と  $\bar{M}_d$  を計算し、図 9 と比較すれば、それがどのタイプの合金であるか分かる。また、その合金に他の合金元素を添加したとき、 $\bar{B}_o$ - $\bar{M}_d$  線図の中でどの方向へ進むかも予想できる<sup>36)</sup>。これらは合金設計をするうえで有用な指針になると思われる。

4.2 合金の諸性質の予測

言うまでもなく合金の物理的、化学的あるいは機械的特性は、最も重要な設計因子である。しかしながらこれ

らの評価は、それらが多くの要因に左右されるのでそれほど簡単ではない。例えば高温材料で問題となるクリープ速度  $\dot{\epsilon}_s$  を例にとれば、それは近似式を用い、

$$\dot{\epsilon}_s = A \cdot \left(\frac{P}{E}\right)^n \Gamma^m D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \dots\dots\dots (7)$$

と表せる<sup>47)</sup>。ここで  $P$  は負荷応力、 $E$  は弾性率、 $\Gamma$  は積層欠陥エネルギー、 $D_0$  は原子拡散定数、 $Q$  は拡散の活性化エネルギー、 $R$  は気体定数、 $A, m, n$  は材料定数である。従つて  $\dot{\epsilon}_s$  を評価するには、 $E, \Gamma, D_0, Q$  などを見積もる必要がある。ここでは、この中の  $\Gamma$  と  $Q$  について考えてみよう。

4.2.1 積層欠陥エネルギー

図 10 に、Fe-Ni-Cr 系合金の積層欠陥エネルギーを  $M_d$  により整理した結果を示す<sup>48)</sup>。

fcc 金属の (111) 面上に積層欠陥が現れると、その部分の原子配列は、hcp 金属のそれになる<sup>49)</sup>。従つて、もし fcc 相の中に hcp 相が現れるという見方をすれば、fcc 合金で用いた相安定性のパラメータ  $M_d$  を積層欠陥エネルギーの整理に使えるかもしれない。前述のよう

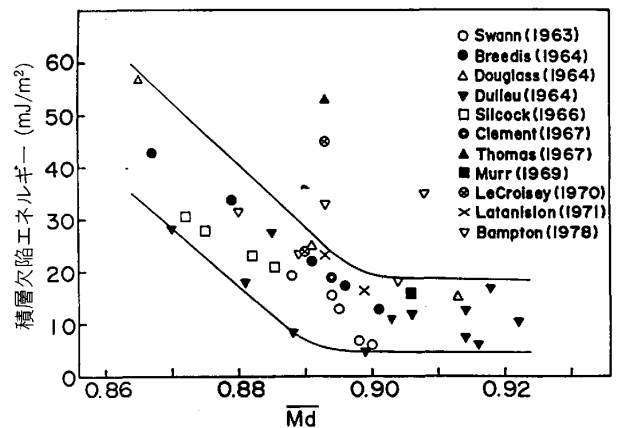


図 10 Fe-Ni-Cr 系合金の積層欠陥エネルギーの  $\bar{M}_d$  による評価



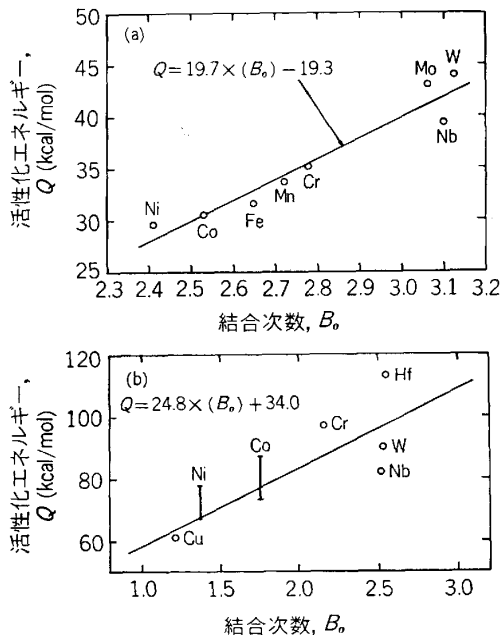


図11 原子の拡散の活性化エネルギーの結合次数による評価

に、 $M_d$  は原子半径と電気陰性度と相関をもつため、積層欠陥が導入されたときに起こる格子歪みと電子密度分布の変化にもある程度対応できると思われる。実際、node法で求めた積層欠陥エネルギーは、図10に示したように数個の例外を除けば、狭い幅の帯の中に納まっている。 $\bar{M}_d$  の増加とともに、積層欠陥エネルギーは減少し、 $\bar{M}_d$  が約 0.90 を越えるとほぼ一定になる。

合金のクリープ速度  $\dot{\epsilon}_s$  は、(7)式の定数  $m$  が正であるので、積層欠陥エネルギーが大きくなるにつれて増加する。従つて  $\dot{\epsilon}_s$  を下げるには、できるだけ積層欠陥エネルギーを小さくすることが望まれる。実用ステンレス鋼(例 SUS 304, SUS 316 など)は、 $\bar{M}_d$  値が 0.90 に近くこの要請を満たしている。

4.2.2 拡散の活性化エネルギー

一般に純金属の自己拡散の活性化エネルギーは、その

金属の溶融温度に比例することが知られている<sup>50)</sup>。従つて原子間の結合力を示すパラメータである結合次数 ( $B_0$ ) により活性化エネルギーが整理できるかもしれない。図11に  $\beta$ -Ti および  $\gamma$ -Fe 中の不純物遷移金属元素の拡散の活性化エネルギーを、それぞれの結合次数によつてまとめた<sup>37)</sup>。(a)の  $\beta$ -Ti, (b)の  $\gamma$ -Fe のいずれにおいても、活性化エネルギーは結合次数の増加とともに高くなる。

図11(a)中に示した式を用いて、Tiにあてはめてみると、Tiは  $B_0=2.79$  なので、活性化エネルギー  $Q$  は 35.7 kcal/mol と計算できる。これは実験値 36.5 kcal/mol に近い<sup>51)</sup>。このように、 $B_0$  による活性化エネルギーの評価は一応満足できる。

このほか、材料の硬さ、高温腐食、照射損傷などの諸性質も、 $B_0, M_d$  で整理がつくと思われる<sup>48)</sup>。

5. 合金状態図の見方

状態図は合金設計をするとき、最もよく参考にされるが、その特徴も  $B_0, M_d$  により理解できる。Ti合金を例にとり説明する。

5.1 チタンの2元状態図

図12は、Ti-M 2元系合金の平衡状態図と  $B_0$  と  $M_d$  の対応を示したものである。Mが遷移金属のとき、状態図は(A)~(C)の3種に大別される<sup>38)</sup>。(A)は  $\alpha$ - $\beta$  全率固溶体型、(B)は  $\beta$  全率固溶体型、および(C)は  $\beta$  共析型である。 $B_0$ - $M_d$  線図の中で、これら3種のタイプは、それぞれある領域にかたまつて存在する。Tiより  $\beta$  相中の結合次数が大きい合金元素Mは、(A)または(B)タイプのように、高温で  $\beta$  全率固溶体となる。反対に結合次数が小さいと、(C)タイプのように  $\beta$  領域が制限される。 $\beta$  領域の広さは、 $Cr > Mn > Fe > Co > Ni > Cu$  の順になつている。また横軸の  $M_d$  でみれば、Tiと  $M_d$  が近い合金元素Mが(A)または(B)タイプの状態図を示す。Wは今まで(C)タイプに入れられていたが、最近の研究によれば<sup>52)</sup>、図12で示すように

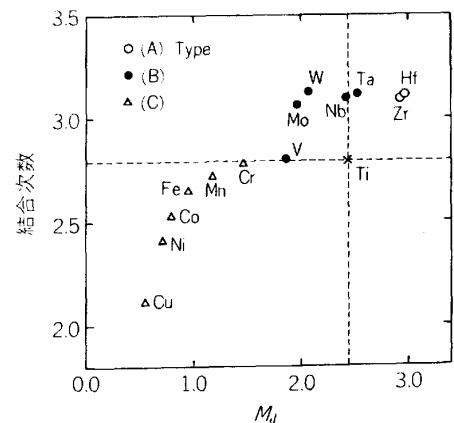
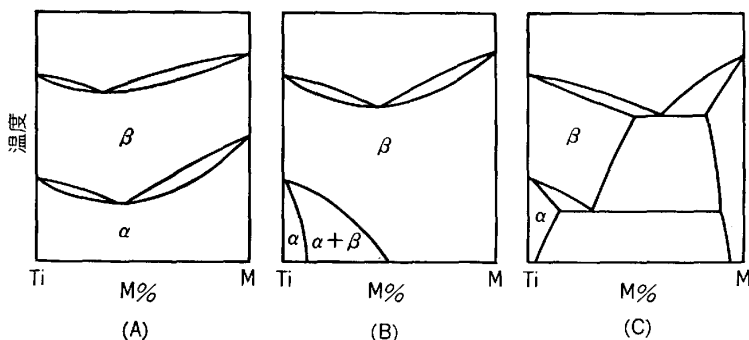


図12 Ti-M 2元系平衡状態図の結合次数と  $M_d$  による整理

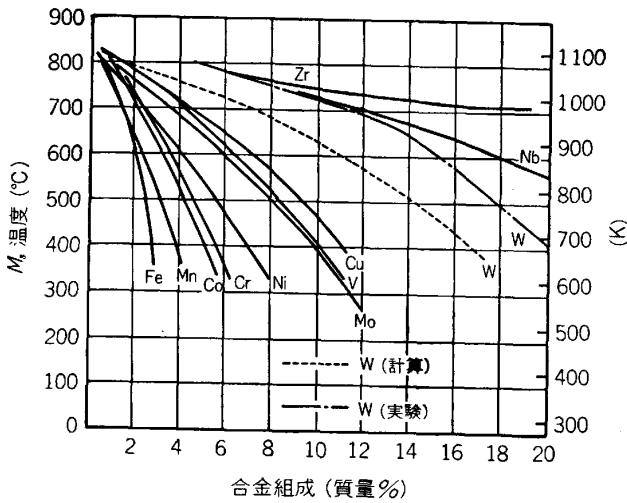


図 13 Ti-M 2 元系合金のマルテンサイト変態開始温度  $M_s$  の組成変化

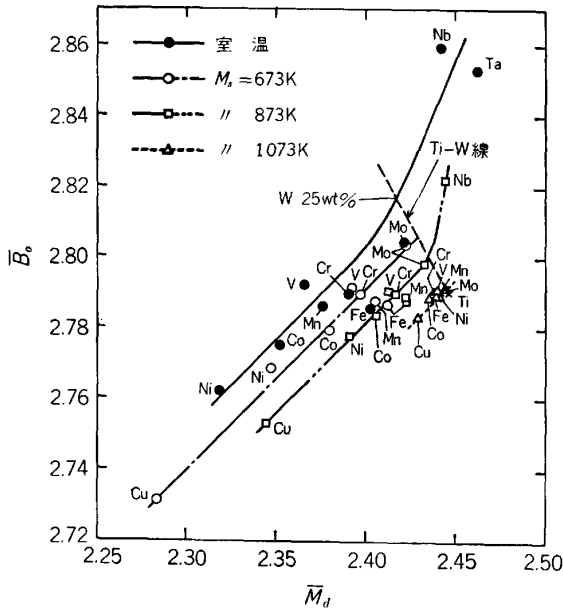


図 14  $M_s$  点の  $B_0$ ,  $M_d$  による予測

(B)タイプであり、 $B_0$ - $M_d$  線図の予想と合っている。

5.2 マルテンサイト変態

平衡状態図ではないが、マルテンサイト変態開始温度 ( $M_s$  点) の組成依存性も説明できる<sup>37)</sup>。Ti 合金を  $\beta$  相域から焼入れるとマルテンサイト変態を起こし、 $\alpha'$  または  $\alpha''$  マルテンサイトが現れる<sup>53)</sup>。従つて高温の bcc の  $\beta$  相の相安定性を示すパラメータ  $B_0$  と  $M_d$  によりこれを整理できる。

図 13 は、佐藤ら<sup>54)</sup> が求めた Ti-M 2 元合金の  $M_s$  点の組成変化である。このデータからマルテンサイト変態の  $B_0$ - $M_d$  線図を図 14 のように、各温度で求まる。例えば、図 13 において、 $M_s$  が 673 K (400°C) の水平な直線と、ある Ti-M 2 元系の  $M_s$  曲線の交点の組成を読み、 $B_0$ ,  $M_d$  を計算する。このことを各Mに対し

て行い、図 14 にプロットする。他の温度でもこれを繰り返す。(室温のデータは文献 55) による。) これらの点は、ある  $M_s$  点に注目すれば、 $B_0$ - $M_d$  線図の中で多少ばらついてはいるが、一つの直線に沿つて分布している。 $M_s$  点が高くなるほどその直線は、図中で右下の方向へ移動している。

W のデータは佐藤らの報告にはないが、その  $M_s$ -組成曲線も推定できる。図 14 において、Ti-W 線 (点線で示す) と、各  $M_s$  温度で引かれた直線の交点の  $B_0$  (または  $M_d$ ) の値から組成を算出し、図 13 にプロットした結果が W (計算) である。Duwez の実験結果<sup>56)</sup> の W (実験) と比較すれば、若干の相違はあるものの、よく W の傾向を表している。

このほか、 $\beta/\alpha+\beta$  相境界の温度である  $\beta$  トランザスも  $M_s$  点同様、 $B_0$  と  $M_d$  によつて整理できる<sup>38)</sup>。

Ti 合金のみならず、Fe 合金、Ni 合金でも、 $B_0$  と  $M_d$  によつて状態図の特徴が表せる。例えば固溶体の固溶限や金属間化合物の生成傾向が予測できる<sup>48)</sup>。これらの知見は、合金状態図の作成と検討に役立つのみならず、合金設計にも利用できる。

6. おわりに

合金理論を中心にした遷移金属材料の合金設計法 (d 電子合金設計法) を本稿で紹介した。分子軌道計算法 (DV- $X_\alpha$  クラスタ法) によつて求められた個々の合金元素の特性を表すパラメータにより、これまでの実験データを整理し体系化できる。

この新しい設計法と従来の経験則を組み合わせれば、的確な無駄の少ない合金開発ができると思われる。また極限設計が可能となり、高性能合金材料の開発の可能性も高い。このような設計手法は、金属材料にとどまらず半導体やセラミック材料へも適用でき、幅の広い材料設計への道を開くものと期待される。

HK-40 合金の相安定性に関する貴重なデータを提供していただいた(株)神戸製鋼所材料研究所の太田定雄氏に深く感謝いたします。

文 献

- 1) R. F. DECKER: Proc. of Steel Strengthening Mechanism Symposium, Zurich, Switzerland (1969), p. 1
- 2) W. J. BOESCH and J. S. SLANEY: Metal Progress, 86 (1964), p. 109
- 3) L. R. WOODYATT, C. T. SIMS and H. J. BEATTIE, Jr.: Trans. Metall. Soc. AIME, 236 (1966), p. 519
- 4) W. HUME-ROTHERY, G. W. MABBOTT and K. M. CHANNEL-EVANS: Phil. Trans. Roy. Soc., A233 (1934), p. 1
- 5) C. S. BARRETT: J. Inst. Met., 100 (1972), p. 65
- 6) L. PAULING: Phys. Rev., 54 (1938), p. 899
- 7) S. RIDEOUT, W. D. MANLEY, E. L. KAMEN, B.

- S. LEMENT and P. A. BECK: *Trans. Metall. Soc. AIME*, 191 (1951), p. 872
- 8) L. KAUFMAN and H. NESOR: *Z. Metallkd.*, 64 (1973), p. 249
- 9) A. R. MIEDEMA: *J. Less-Common Metals*, 32 (1973), p. 117
- 10) E. S. MACHLIN: *Acta Metall.*, 22 (1974), p. 95, p. 109, p. 367 and p. 1433
- 11) J. R. CHELIKOWSKY: *Phys. Rev. B*, 19(1979), p. 686
- 12) R. E. WATSON and L. H. BENNETT: *Acta Metall.*, 32 (1984), p. 477
- 13) J. K. TIEN: 私信
- 14) D. E. MONGEAU and W. WALLACE: *Scripta Metall.*, 9 (1975), p. 1185
- 15) 渡辺力蔵, 九重常男: 鉄と鋼, 61(1975), p. 2274
- 16) 原田広史, 山崎道夫: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1059
- 17) W. HUME-ROTHERY and G. V. RAYNOR: *Structure of Metals and Alloys* (1954) [Institute of Metals]
- 18) L. DARKEN and R. W. GURRY: *Physical Chemistry of Metals* (1953) [McGraw-Hill]
- 19) J. C. SLATER: *Quantum Theory of Molecules and Solids*, Vol. 4 (1974) [McGraw-Hill]
- 20) J. C. SLATER: *The Calculation of Molecular Orbitals* (1979) [John-Wiley & Sons] (菅野暁監訳/足立裕彦, 塚田捷訳: スレーター分子軌道計算 (1982) [東京大学出版会])
- 21) F. W. AVERILL and D. E. ELLIS: *J. Chem. Phys.*, 59 (1973), p. 6413
- 22) 足立裕彦: 触媒, 25 (1983), p. 253
- 23) 足立裕彦, 田辺哲朗: 表面, 14 (1976), p. 595
- 24) 田辺哲朗, 足立裕彦: 真空, 23 (1980), p. 55
- 25) 足立裕彦, 井本正介: 日本金属学会会報, 17 (1980), p. 490
- 26) 森永正彦, 湯川夏夫, 足立裕彦: 日本金属学会会報, 23 (1984), p. 911
- 27) M. TSUKADA, H. ADACHI and C. SATOKO: *Progress in Surface Science*, 14 (1983), p. 113
- 28) R. S. MULLIKEN: *J. Chem. Phys.*, 23 (1955), p. 1833, p. 1841, p. 2339 and p. 2343
- 29) D. HACKENBRACHT and J. KÜBLER: *J. Phys. F*, 10 (1980), p. 427
- 30) 森永正彦, 湯川夏夫, 足立裕彦: 学振耐熱金属材料第123委員会報告, 24 (1983), p. 91
- 31) M. MORINAGA, N. YUKAWA and H. ADACHI: *J. Phys. Soc. Jpn.*, 53 (1984), p. 653
- 32) M. MORINAGA, N. YUKAWA, H. EZAKI and H. ADACHI: *Phil. Mag. A*, 51(1985), p. 223, p. 247
- 33) M. MORINAGA, N. YUKAWA and H. ADACHI: *J. Phys. F*, 15 (1985), p. 1071
- 34) 森永正彦, 湯川夏夫, 足立裕彦: 日本物理学会講演予稿集 (1985), No. 3, p. 214
- 35) 草道英武, 村上陽太郎, 木村啓造, 和泉 修: 金属チタンとその応用 (1983) [日刊工業新聞社]
- 36) 森永正彦, 湯川夏夫, 真屋岳良, 足立裕彦: 鉄と鋼, 71 (1985), S 740, S 741
- 37) M. MORINAGA, N. YUKAWA, H. ADACHI and T. MAYA: *Phil. Mag.*, to be published
- 38) 村上陽太郎, 亀井 清: 非鉄金属材料学 (1978) [朝倉書店]
- 39) C. T. SIMS: *Superalloys 1984*, ed. by M. GELL, C. S. KORTOVICH, R. H. BRICKNELL, W. B. KENT and J. F. RADAVICH (1984), p. 399 [The Metallurgical Society of AIME]
- 40) M. MORINAGA, N. YUKAWA, H. ADACHI and H. EZAKI: 同上, p. 523
- 41) 湯川夏夫: 日本金属学会会報, 11 (1972), p. 707
- 42) L. PAULING: *Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed. (1960) [Cornell University Press]
- 43) H. EZAKI, M. MORINAGA, N. YUKAWA and H. ADACHI: *Phil. Mag.*, to be published
- 44) E. I. GLADYSHEVSKII and L. BORUSEVIC: *Z. Neorg. Khim.*, 8 (1963), p. 1915
- 45) R. G. BARROWS and J. B. NEWKIRK: *Metall. Trans.*, 3 (1972), p. 2889
- 46) C. T. SIMS: *J. Met.* (1968) December, p. 27
- 47) C. R. BARRETT and O. D. SHERBY: *Trans. Metall. Soc. AIME*, 233 (1965), p. 1116
- 48) N. YUKAWA and M. MORINAGA: *Proc. of Japan-US Seminar on Superalloys*, Shizuoka (1984)
- 49) D. DULIEU and J. NUTTING: *Metallurgical Development in High-Alloy Steels*, Special Report 86, The Iron and Steel Institute (1964), p. 140
- 50) J. ASKILL: *Tracer Diffusion Data for Metals, Alloys and Simple Oxides* (1970) [IFI/Plenum]
- 51) E. Walsö de RECA and C. PAMPILLIO: *Acta Metall.*, 15 (1967), p. 1263
- 52) W. G. MOFFATT: *The Handbook of Binary Phase Diagrams*, Vol. 2 (1976) [General Electric Company]
- 53) C. HAMMOND and P. M. KELLY: *The Science, Technology and Application of Titanium*, ed. by R. I. JAFFEE and N. E. PROMISEL (1970), p. 659 [Pergamon Press]
- 54) 佐藤知雄, 黄 燕 清, 鈴木脩二郎: 住友軽金属技報, 3 (1962), p. 314
- 55) 木村啓造, 田村久義: 熱処理, 21 (1981), p. 185
- 56) P. DUWEZ: *Trans. ASM*, 45 (1953), p. 934