


 解説

CALPHAD 法援用による合金のアモルファス形成能評価

徳永辰也, 大谷博司, 長谷部光弘

(受取日: 2008年5月31日, 受理日: 2008年7月10日)

**Evaluation of the Amorphous-Forming Ability of
Some Alloy Systems using the CALPHAD Approach**

Tatsuya Tokunaga, Hiroshi Ohtani, and Mitsuhiro Hasebe

(Received May 31, 2008; Accepted July 10, 2008)

The amorphous-forming ability of some alloy systems has been evaluated in term of the critical cooling rate for amorphization. In this evaluation, the time-temperature-transformation (TTT) curves, which are a measure of the time necessary for the formation of detectable amounts of a crystalline phase from a supercooled liquid as a function of temperature, were calculated by introducing thermodynamic quantities obtained from the phase diagram calculations into the kinetic formulations. The evaluated amorphous-forming compositional range agreed well with the experimental results. In addition, the calculations showed that, at a given alloy composition, the phase other than the primary crystalline phase controls amorphization. Based on our thermodynamic calculations, this finding was closely related to the smaller entropy of fusion for the phase that controls amorphization versus that of the primary crystalline phase.

Keywords: amorphous-forming ability; CALPHAD; critical cooling rate

1. 緒言

アモルファス (非晶質) とは, 秩序性を持たない固体あるいは凍結された液体ということができ, その名の通り結晶質ではない。身近なアモルファスの例としては, ガラスやポリマー等が古くから知られているが, 金属においてもアモルファス状態を得ることができ, アモルファス金属と呼ばれている。最近では, 非金属系アモルファスと同様なガラス遷移 (アモルファスを加熱した際, 結晶化に先立ち, アモルファスから過冷却液体へ変化する現象) を示すアモルファス金属が見いだされており, このようなアモルファス金属を特に “金属ガラス” と呼び, ガラス遷移を示さないアモルファス金属と区別している。¹⁾ このようなアモル

ファス金属あるいは金属ガラスには, 金属結晶では得られなかった優れた機械的特性, 磁気的特性, 化学的特性等が現われるため, 近年盛んに研究が行われている。アモルファス金属を得る方法として様々なプロセスがあるが, 状態変化という観点からみると, 化学蒸着法 (CVD) や物理蒸着法 (PVD) のような気相急冷法, 単ロール法に代表される液体急冷法, およびメカニカルアロイング (MA) 法等による固相拡散反応法の三つに分類できる。このような様々な方法によってアモルファスを作製することができるが, いずれも非平衡プロセスであり, 作製されたアモルファスも熱力学的には非平衡相である。したがって, 一般的には熱力学的平衡状態が描かれた状態図には, 当然, アモルファス相は現れないことになる。しかしながら, どのような

成分系のどのあたりの組成でアモルファスが形成されやすいかという非平衡状態に関する情報であっても、状態図の持つ熱力学的情報からある程度予測することが可能である。本稿では、平衡状態の熱力学的情報の非平衡状態への応用の一例として、液体急冷法による合金のアモルファス形成能評価を取り上げ、Ni-Si-B 合金、Fe-Si-B 合金、Ti-Be 合金、Nb-Ni-Zr 合金、および Nb-Ni-Ti-Zr 合金に関する著者らの最近の研究を紹介する。なお、以下ではアモルファス金属と金属ガラスとを特に区別せずに、“アモルファス形成能”の表記を用いる。

2. 計算方法

2.1 時間 - 温度 - 変態曲線

アモルファス状態は、液体合金を原子がほとんど拡散できない程度の低温まで結晶化を起ささないで冷却することによって得ることができる。したがって、液体状態からの連続冷却において、結晶相の核生成および成長を避ける最小の冷却速度を見積もることができれば、アモルファス形成能を評価することができると考えられる。Uhlmann および Davies は、過冷液体合金からの結晶相晶出の時間-温度-変態 (Time-Temperature-Transformation, TTT) 曲線 (または恒温変態曲線) を計算し、それからアモルファス形成のための臨界冷却速度を求めることを試みた。^{2,3)} 厳密には、TTT 曲線ではなく、連続冷却変態 (Continuous-Cooling-Transformation, CCT) 曲線を用いて臨界冷却速度を求める必要があり、TTT 曲線から CCT 曲線を推定する方法⁴⁾も提案されているが、本稿で取り扱う内容は、TTT 曲線に基づいている。

Uhlmann と Davies の取扱いによれば、体積分率が X になるまで結晶相が成長するのに要する時間 t を示す TTT 曲線は以下の式(1)で表わされる。

$$t = \frac{9.3\eta}{kT} \left\{ \frac{a_0^3 X}{f^3 N_v} \frac{\exp(G^*/kT)}{[1 - \exp(-G_m/RT)]^3} \right\}^{1/4} \quad (1)$$

式(1)の導出においては、核生成は均一核生成のみで、時間に依存しない定常状態の核生成速度のみを考慮するという仮定がなされている。なお、詳細については文献3), 5) および6)を参照していただきたい。式(1)において、 η は液体合金の粘性、 k はボルツマン定数、 T は変態温度、 a_0 は平均原子直径、 N_v は単位体積当たりの原子数、 R は気体定数である。 f は固体-液体界面において原子が移動しうるサイトの割合で、 T_m を凝固温度として、以下の式で表わされる。²⁾

$$f = 0.2(T_m - T)/T_m \quad (2)$$

また、 G_m は液体合金から結晶相が晶出するための自由エネルギー (駆動力) である。 G^* は球形の結晶核が生成するた

めの自由エネルギーであり、以下のように表わされる。

$$G^* = \frac{16\pi}{3N} (\sigma_m^3/G_m^2) \quad (3)$$

ここで、 N はアボガドロ数である。界面エネルギー σ_m は、融解のエンタルピー H_m^f と次式の間接関係があることが示されている。⁷⁾

$$\sigma_m = \alpha H_m^f \quad (4)$$

ここで、 α は定数で、Saunders と Miodownik⁵⁾ によって約 0.41 であることが示されている。

したがって、式(1)の TTT 曲線を計算するためには、 η 、 G^* および G_m を評価あるいは推定すればよいことになる。本稿では、 $a_0 = 0.28 \times 10^{-9}$ m、 $X = 10^{-6}$ 、および $N_v = 5 \times 10^{28}$ atoms m⁻³ の定数を式(1)の計算に用いた。

アモルファス形成のための臨界冷却速度 R_c は、液体合金の冷却過程において TTT 曲線に交わらないような最小の冷却速度であるため、以下の式(5)で表わすことができる。

$$R_c = \frac{T_m - T_n}{t_n} \quad (5)$$

ここで、 T_n および t_n は、TTT 曲線におけるノーズ (変態開始時間が最短になる点) の温度および時間である。

2.2 液体合金の粘性の推定

液体合金の粘性は、温度低下に伴って増大し、ガラス遷移温度付近においては、 10^{12} Pa s 程度になることが知られている。粘性の温度依存性は、液相線温度以上の液体状態からガラス遷移温度 T_g までの広い温度範囲において、式(6)に示す Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) の式で記述できる。

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (6)$$

ここで、 η_0 および B は合金系により決まる定数で、 T_0 は理想ガラス遷移温度と呼ばれる温度である。これらのパラメータは、液相線温度以上における粘性の実測値とガラス遷移温度における粘性の値 $\eta = 10^{12}$ Pa s から求めることができる。

しかしながら、液体合金の粘性に関する実測値の報告はそれほど多くないのが現状であり、その場合には、液体の自由体積理論に基づいた以下の Doolittle の式を用いて粘性を近似する。⁸⁾

$$\eta = A \exp(B/f_T) \quad (7)$$

$$f_T = C \exp(-E_H/RT) \quad (8)$$

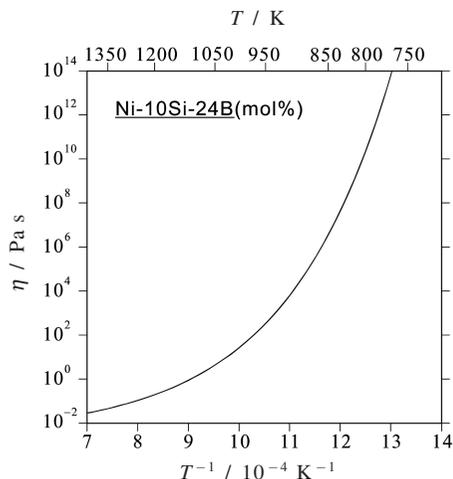


Fig.1 Temperature dependence of the viscosity for Ni-10Si-24B liquid alloy evaluated based on the Doolittle expression.

ここで、 A 、 B および C は定数である。 f_T は液体における相対自由体積、 E_H は空孔生成エネルギーである。Ramachandrarao⁸⁾は、実験データの解析により、 E_H とガラス遷移温度 T_g には直線関係 ($E_H = 57.86T_g - 5858$ (J mol⁻¹)) があること、また、ガラス遷移温度 T_g で、 $f_T \approx 0.03$ および $B \approx 1$ であることを示している。これらの結果から、ガラス遷移温度が分かれば E_H を推定することができる。さらに、ガラス遷移温度 T_g で、 $f_T = 0.03$ 、 $\eta = 10^{12}$ Pa s、および $B = 1$ と仮定すれば、液体合金の粘性を表す式(7)および(8)中の残りの定数 A および C を求めることができる。したがって、液体合金の粘性はガラス遷移温度が分かれば評価できることになる。

本稿では、Fe-B 2元合金については、粘性の実測値を用いて VFT の式により、それ以外の合金についてはすべて Doolittle の式により粘性を評価した。また、ガラス遷移を示さないアモルファス金属の場合には、第一近似としてガラス遷移温度の代わりに結晶化温度 T_x を用いて粘性の評価を行った。一例として、Doolittle の式により評価した Ni-10Si-24B (mol %) 合金 (以下、合金組成はすべて mol %) の粘性の温度依存性を **Fig.1** に示すが、結晶化温度 T_x に近づくにつれて粘性が増加していく様子が見られる。

2.3 核生成および結晶相晶出の自由エネルギーの導出

従来、式(1)の TTT 曲線の計算に必要な駆動力などの熱力学量は、過冷却液体の結晶化に際して競合する複数の結晶相を区別することなく、それらをひとまとめにして経験的な値を用いているに過ぎず、^{2,3)} ある合金組成に対して描か

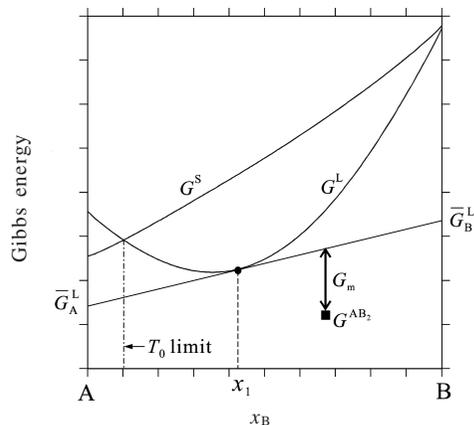


Fig.2 Construction used in calculating the driving force, G_m , for the crystallization of compound AB_2 from a liquid of composition x_1 in the A-B system.

れる TTT 曲線は一本のみであった。一方、実験データに基づいた熱力学的解析によって状態図を計算する方法、いわゆる CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams) 法⁹⁾においては、系に現れるすべての相の Gibbs エネルギーが定式化されているため、熱力学平衡計算によって得られる Gibbs エネルギーと組成との関係から、合金系のすべての結晶相に対して融解エンタルピーや晶出の駆動力を求めることができる。したがって、ある合金組成においてすべての結晶相に対する TTT 曲線を描くことができる。CALPHAD 法によって得られた熱力学量をアモルファス形成能評価に導入する試みは、Saunders と Miodownik によって最初に行われたが、⁵⁾ この手法を用いれば、従来に比べてより定量的なアモルファス形成能評価が可能になる。本節では、CALPHAD 法による熱力学量導出について簡単に説明する。

Fig.2 に過冷却温度における仮想 A-B 2元系の Gibbs エネルギー組成図を模式的に示す。図中の G^L 、 G^S 、および G^{AB_2} は、それぞれ (過冷却) 液相、固溶体相、および化合物 AB_2 の Gibbs エネルギーを表す。アモルファス相あるいは過冷却液相の Gibbs エネルギーについては、いくつかモデルが提案されているが、¹⁰⁻¹⁴⁾ 本稿では、アモルファス相を十分に過冷却された液相とみなし、さらに過冷却液相の Gibbs エネルギーは、液相が安定に現れる高温域の温度依存項を用いて外挿された値を用いた。また、 \bar{G}_A^L および \bar{G}_B^L は、それぞれ組成 x_1 の液相中における成分 A および成分 B の部分モル Gibbs エネルギー、すなわち化学ポテンシャルである。組成 x_1 の過冷却液相からの化合物 AB_2 の晶出を考える場合、その駆動力 G_m は、組成 x_1 における液相の Gibbs エネルギー

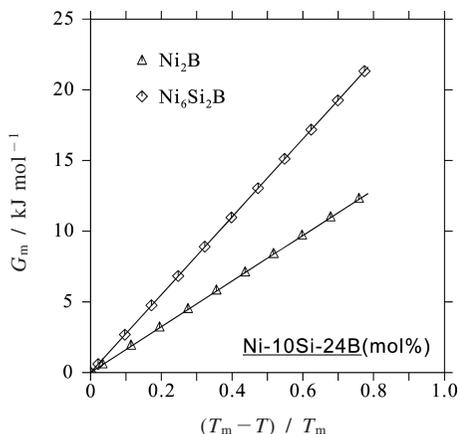


Fig.3 Calculated driving force, G_m , for the crystallization of Ni_6Si_2B and Ni_2B from a Ni-10Si-24B liquid alloy.

曲線の接線と化合物 AB_2 のGibbsエネルギーとの差であり、式(9)のように温度の一次関数として近似することができる。

$$G_m = H_m^f (T_m - T)/T_m \quad (9)$$

計算結果の一例として、**Fig.3**に、過冷却されたNi-10Si-24B液体合金からの Ni_6Si_2B および Ni_2B の晶出の駆動力を示すが、図中の直線の傾きが融解エンタルピーに対応している。

Fig.2には T_0 limitを示しているが、これは液相と固溶体相とのGibbsエネルギーが等しくなる点である。液相から原子が不規則に配列した固溶体相へ変態する場合には、元素拡散をほとんど必要としないために、 T_0 limitよりも成分Bが少ない組成においては、結晶化を避けることが困難になる、つまりアモルファス形成が困難になるとされている。¹⁵⁾

式(3)で示された核生成の自由エネルギー G^* については、式(9)の結晶相晶出の駆動力 G_m の値が分かれば、式(9)中に現れる融解エンタルピーと式(4)の関係を用いることで求めることができる。

なお、本稿で紹介する熱力学計算は、すべてスウェーデン王立工科大学で開発されたThermo-Calcを用いて行った。

3. アモルファス形成能評価

3.1 Ni-Si-B およびFe-Si-B 3元合金

Ni-Si-B合金はニッケル系ろう材として、Fe-Si-B合金は電力用トランス鉄心材として既に実用化されており、いずれも結晶状態ではなくアモルファス状態で用いられるため、その製造プロセスに関してアモルファス形成能に関する知

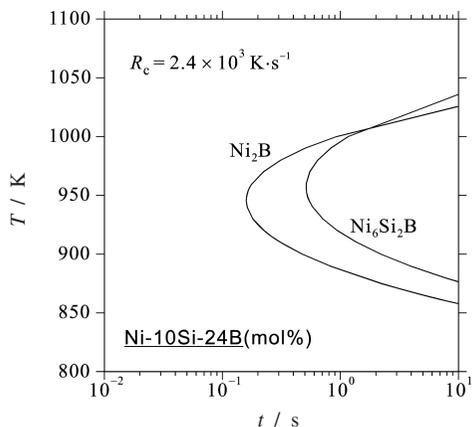


Fig.4 Calculated TTT curves for the crystallization from Ni-10Si-24B liquid alloy.

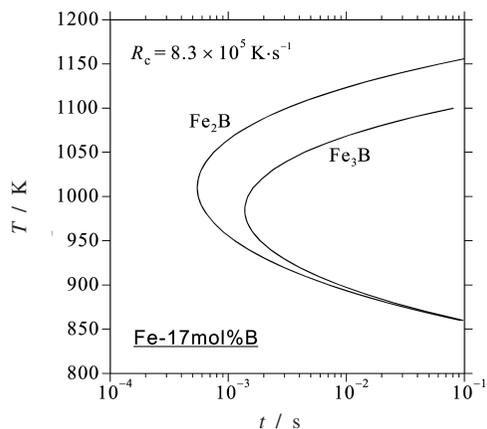


Fig.5 Calculated TTT curves for the crystallization from Fe-17B liquid alloy.

見を得ることは重要である。本節では、Ni-Si-B合金⁶⁾およびFe-Si-B合金¹⁶⁾のアモルファス形成能を評価した結果について示す。

TTT曲線の計算結果の例として、Ni-10Si-24B合金およびFe-17B合金のTTT曲線を**Fig.4**および**Fig.5**に示す。図中には、考慮したすべての結晶相ではなく、TTT曲線のうちノーズがより短時間側にある二つの結晶相についての結果のみ示してある。また、Fe-17B合金において示した Fe_3B は、平衡相ではなく準安定相である。液体合金からの連続冷却において、TTT曲線のノーズを横切らないように冷却すれば、アモルファスが形成されることになるが、**Fig.4**および**Fig.5**から、アモルファス形成を支配する結晶相は、そ

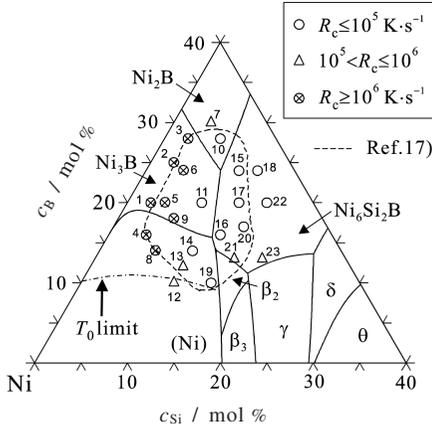


Fig. 6 Comparison of the calculated and experimental amorphous-forming abilities of Ni-Si-B ternary alloys on the calculated liquidus surface projection.

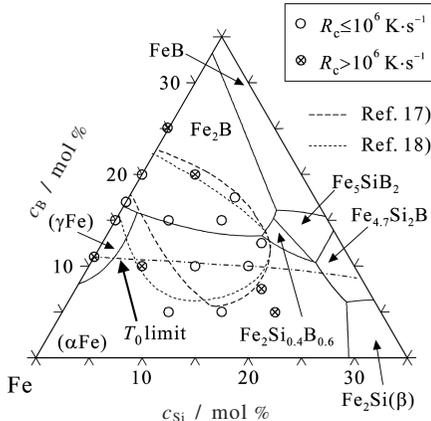


Fig. 7 Comparison of the calculated and experimental amorphous-forming abilities of Fe-Si-B ternary alloys on the calculated liquidus surface projection.

れぞれNi₂BおよびFe₂Bであることが分かる。Ni-10Si-24B合金およびFe-17B合金について、アモルファス形成のための臨界冷却速度は、式(5)からそれぞれ $2.4 \times 10^3 \text{ K s}^{-1}$ および $8.3 \times 10^5 \text{ K s}^{-1}$ と得られる。同様の計算を種々の合金組成で行い、Ni-Si-BおよびFe-Si-B 3元系の計算液相面投影図上にアモルファス形成能をプロットした結果をそれぞれFig. 6およびFig. 7に示す。図には600 KにおけるT₀ limitをあわせて示したが、前述したように、それよりB濃度が低い組成ではアモルファス形成が困難になるとされる

境界を表している。図には、Ni-Si-B合金¹⁷⁾およびFe-Si-B合金^{17,18)}において実験的に決定されたアモルファス形成組成領域もあわせて示した。実験によるアモルファス作製の際の冷却速度は明確にされていないが、単ロール法やピストン・アンビル法などによる液体急冷法では、 10^6 K s^{-1} 程度の冷却速度であることから、¹⁹⁾ 計算結果は実験結果と概ねよい一致を示しているといえる。

ところで、Fig. 4に示されたように、Ni-10Si-24B合金の初晶はNi₆Si₂Bであるにもかかわらず、TTT曲線のノーズはNi₂Bの方が短時間側に位置しており、この合金組成では初晶ではない結晶相Ni₂Bがアモルファス形成を支配することが予測された。以下では、この理由について熱力学的に検討する。

式(3)で示される核生成の自由エネルギーは、式(4)および式(9)を式(3)に代入し、 $\Delta T_f = (T_m - T)/T_m$ として両辺をkTで割れば、次式のようになる。

$$\frac{G^*}{kT} = \frac{16\pi\alpha^3}{3Nk} \frac{H_m^f}{\Delta T_f^2 T} \quad (10)$$

ここで、融解エントロピーをS_m^fとすると、 $H_m^f = S_m^f T_m$ であるので、 $T_f = T/T_m$ とすれば、式(10)は以下のようになる。

$$\frac{G^*}{kT} = \frac{16\pi\alpha^3}{3Nk} \frac{S_m^f}{\Delta T_f^2 T_f} \quad (11)$$

式(11)は、 G^*/kT がS_m^fに比例することを示しているが、これは、より小さな融解エントロピーを有する結晶相に対しては、核生成の自由エネルギーが小さくなり、晶出のための駆動力がそれほど大きくななくても、その晶出を抑制することが困難になる場合があり得ることを示唆している。Ni-10Si-24B合金において、Ni₆Si₂BおよびNi₂Bの1グラム原子あたりの融解エントロピーは、熱力学計算によればそれぞれ $20.7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ および $13.0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であり、Ni₂Bの方がより小さな融解エントロピーを有することが分かる。Fig. 8にNi₆Si₂BおよびNi₂Bの結晶構造を示す。Ni₆Si₂BはFe₂P型の六方晶(ピアソン記号hp 9, 空間群P6̄2m)、一方Ni₂BはAl₂Cu型の正方晶(ピアソン記号tI12, 空間群I4/mcm)で、²⁰⁾ Ni₆Si₂Bの方がより複雑な結晶構造を有しており、このことは融解エントロピーの熱力学計算結果と一致する。したがって、Ni-10Si-24B合金においては、Fig. 3に示されたように、初晶のNi₆Si₂Bの方がNi₂Bよりも晶出の駆動力が大きいかかわらず、融解エントロピーの小さいNi₂Bがアモルファス形成を支配していると考えられる。

初晶ではない結晶相がアモルファス形成を支配している場合は、Ni-Si-B 3元合金における他の合金組成においても見られた。Fig. 6におけるNo. 16, 17, 20, 21および23の

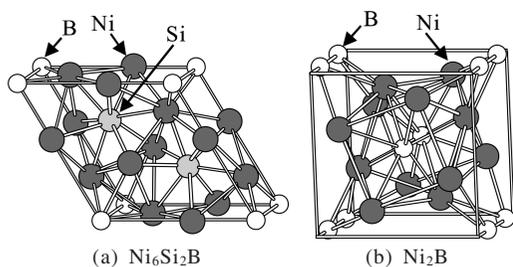


Fig.8 Crystal structures for (a) $\text{Ni}_6\text{Si}_2\text{B}$ and (b) Ni_2B .

合金組成では初晶は $\text{Ni}_6\text{Si}_2\text{B}$ であるが、アモルファス形成を支配する結晶相は Ni_3Si (β_3)であった。 $\text{Ni}_6\text{Si}_2\text{B}$ および Ni_3Si (β_3)の1グラム原子あたりの融解エントロピーはそれぞれ約 $21 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ および $15 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であり、 Ni_3Si (β_3)の方がより小さな値を有していたが、 Ni_3Si (β_3)の結晶構造については、詳細は明らかにされていない。また、 Ni_3B が初晶であるNo.2, 3, 6および11の合金組成では、 Ni_2B がアモルファス形成を支配していた。 Ni_3B および Ni_2B の1グラム原子あたりの融解エントロピーはそれぞれ約 $16 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ および $12 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であるが、 Ni_3B の結晶構造は、 Fe_3C 型の斜方晶(ピアソン記号 $oP16$, 空間群 $Pnma$)²⁰⁾で、 Ni_2B よりも複雑な構造をしており、融解エントロピーの熱力学計算結果と一致している。

アモルファス形成について定性的に考えれば、原子がほぼランダムに配列した液体合金から原子が規則的に並んだ結晶相が晶出する場合、晶出の駆動力が他の結晶相に比べて小さくても、より単純な結晶構造を有する(より小さな融解エントロピーを有する)結晶相の方が晶出する場合があると考えられる。

3.2 Ti-Be 2元合金

前節においては、主に状態図に安定相として現れる結晶相とアモルファス形成について議論した。本節で取扱うTi-Be 2元系では、CsCl型の規則B2相TiBeが準安定相として生成し、さらに、この準安定相がアモルファス形成を支配すると報告されている。²¹⁾ CALPHAD法では、実測値に基づいてGibbsエネルギーを決定しているため、実測値のない準安定相を考慮することはできず、熱力学計算によってアモルファス形成能評価に必要な晶出の駆動力等の情報を得ることが困難になる。一方、近年、本研究グループでは、第一原理計算と従来のCALPHAD法とのカップリングにより、準安定領域を含む相平衡を計算する試みを行ってきた。^{22,23)} この手法は、第一原理計算によって算出された熱力学量を実験データに含めて解析することで、安定相および準安定相のGibbsエネルギーを決定しようというもの

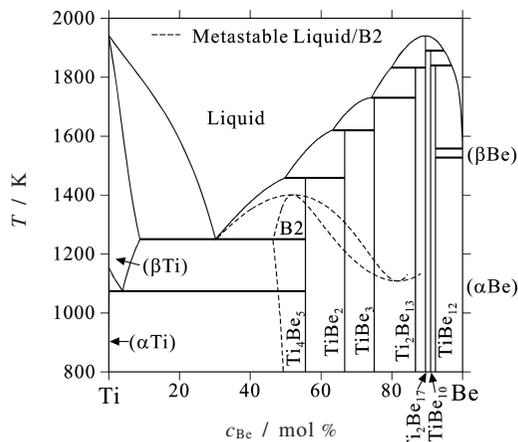


Fig.9 Calculated Ti-Be phase diagram, together with the metastable phase equilibria between the liquid and the B2_bcc phase (TiBe).

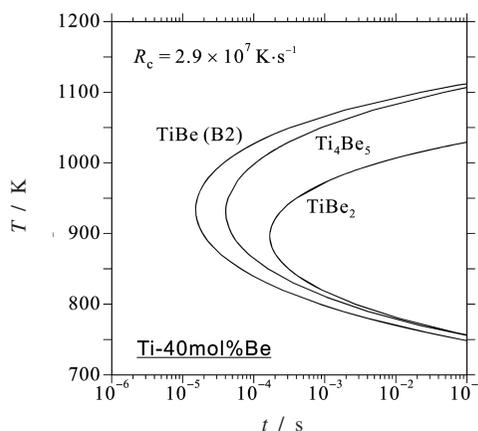


Fig.10 Calculated TTT curves for the crystallization from Ti-40Be liquid alloy.

であるが、詳細については、文献22)および23)を参照していただきたい。

上記の手法を用いて計算したTi-Be 2元系状態図をFig.9に示す。²⁴⁾ 図には、規則B2相TiBeと液相との準安定平衡を破線で示した。これから、準安定相TiBeは安定相 Ti_4Be_3 に比べてわずかに不安定であることが分かる。以下に、Ti-Be 2元合金のアモルファス形成能評価の結果を示す。²⁴⁾

計算結果の一例として、Ti-40Be合金についてのTTT曲線をFig.10に示すが、準安定相TiBeがアモルファス形成を支配することが計算によっても予測されている。また、臨界冷却速度の計算値は、 $2.9 \times 10^7 \text{ K s}^{-1}$ であった。

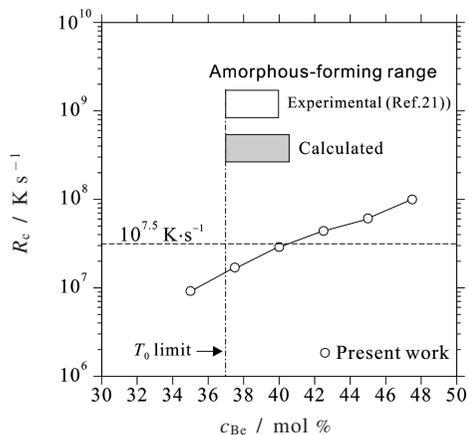


Fig. 11 Calculated critical cooling rates for amorphization together with the calculated and experimentally observed amorphous-forming compositional range for a cooling rate of $10^{7.5} \text{ K s}^{-1}$.

Fig. 11には、臨界冷却速度の組成依存性の計算結果を示す。図には、実験によって決定されたアモルファス形成組成領域²¹⁾もあわせて示した。この実験での冷却速度は $10^{7.5} \text{ K s}^{-1}$ とされており、 T_0 limitを考慮すればグレーで示した組成領域でアモルファスが形成されることが予測されるが、この予測結果は実験結果と良い一致を示していることが分かる。ここで、準安定相がアモルファス形成を支配するという結果について、前節のNi-Si-B 3元合金の場合と同様に熱力学的観点から検討してみる。熱力学計算によれば、安定相 Ti_4Be_5 および準安定相 TiBe の1グラム原子あたりの融解エントロピーは、それぞれ $16.6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ および $13.2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であり、準安定相 TiBe の方が小さな値を有することが分かった。 Ti_4Be_5 の結晶構造は明らかにされていないが、おそらくB2規則構造を有する準安定相 TiBe の方がより単純な結晶構造を有していると思われる、その結果、アモルファス形成を支配すると考えられる。

アモルファス合金においては、様々な準安定相が出現することが報告されているが、²⁵⁾ 第一原理計算とCALPHAD法とのカップリングによって得られた準安定領域をも含む熱力学的情報を用いることで、より定量的なアモルファス形成能の評価を行うことが可能になると思われる。

3.3 Nb-Ni-Zr 3元合金およびNb-Ni-Ti-Zr 4元合金

Nb-Ni-Zr 3元系²⁶⁾およびNb-Ni-Ti-Zr 4元系²⁷⁾では、広い組成範囲でアモルファス合金あるいは金属ガラスが形成されることが知られている。Nb-Ni-Zr 3元合金の非晶質薄膜は高い水素透過性を有することから、²⁸⁾ 水素透過膜とし

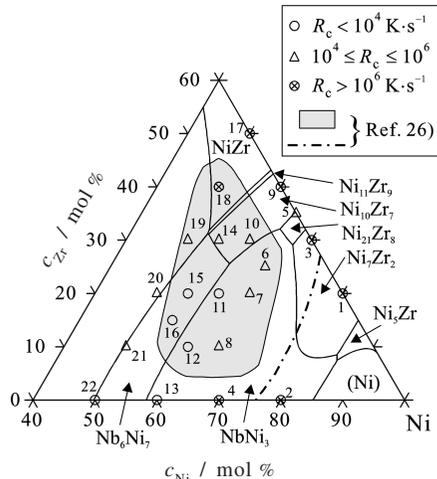


Fig. 12 Comparison of the calculated and experimental amorphous-forming abilities of Nb-Ni-Zr ternary alloys on the calculated liquidus surface projection, together with the observed compositional range for metallic glass formation (shaded area) and the boundary for amorphous formation (dash-dotted line).

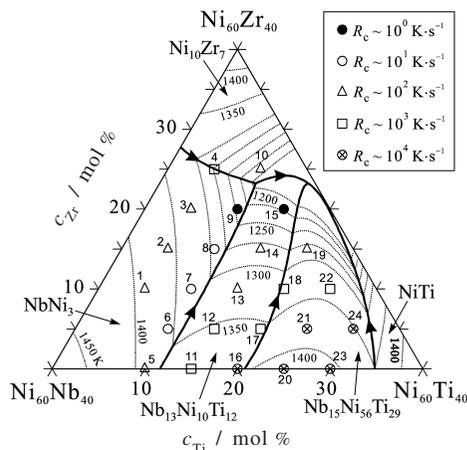


Fig. 13 Calculated critical cooling rate for amorphous formation plotted on the calculated liquidus surface projection for the $\text{Nb}_{40-x}\text{Ni}_{60}\text{Ti}_x\text{Zr}_y$ alloys.

での応用が期待されており、Nb-Ni-Ti-Zr 4元合金は、逆に高い水素遮断性を有しているため固体高分子型燃料電池のセパレータとして有望視されている。²⁹⁾

本節では、本研究グループで定式化したNb-Ni-Zr 3元

系³⁰⁾およびNb-Ni-Ti-Zr 4元系³¹⁾に現れる各相のGibbsエネルギーを用いて評価したアモルファス形成能^{30,32)}について紹介する。

Nb-Ni-Zr 3元系およびNb-Ni-Ti-Zr 4元系の計算液相面投影図上に評価したアモルファス形成能をプロットした結果をFig.12およびFig.13に示す。Fig.12には、アモルファス合金形成領域のNi側境界線（一点鎖線）および金属ガラス形成領域（ハッチング）の実験結果²⁶⁾をあわせて示した。Nb-Ni-Zr 3元合金については、過冷却液体の結晶化に対して高い安定性を有する金属ガラスが形成する組成領域では、周囲のアモルファス合金形成領域に比べて臨界冷却速度が遅くなっており、特にNo.11, 12, 15および16の合金組成では $10^2 \sim 10^3 \text{ K s}^{-1}$ のオーダーであった。Nb-Ni-Ti-Zr 4元合金においては、20 mol %Zrの組成範囲まではNb-Ni-Ti 3元合金へのZr添加量が増加するにつれて臨界冷却速度が遅くなることが予測された。

4. 結 言

本稿では、状態図が持つ熱力学的情報の応用の一例として、合金のアモルファス形成能評価について紹介した。CALPHAD法を援用することで、より定量的にアモルファス形成能を議論できるようになり、さらに、第一原理計算結果に基づいた熱力学計算によって、準安定相が関与するアモルファス形成の取り扱いも可能になりつつある。材料の造り込みにおいて用いるプロセスは、鋼の熱処理に代表されるように、そのほとんどが非平衡プロセスであるが、平衡状態の情報であっても使い方を工夫すれば、有用な知見を引き出すことができると考えられる。今後の材料開発・プロセス技術開発において、より精度の高い計算結果を得るためにも、ますます熱力学データベースの重要性が増してくると思われる。熱力学データベースの拡充のために、第一原理計算とあわせて、熱量測定・熱分析による精度の高い実験データが蓄積されることに期待したい。

文 献

- 1) A. Inoue, *Acta Mater.* **48**, 279 (2000).
- 2) D. R. Uhlmann, *J. Non-Cryst. Solids* **7**, 337 (1972).
- 3) H. A. Davies, *Phys. Chem. Glasses* **17**, 159 (1976).
- 4) P. I. K. Onorato and D. R. Uhlmann, *J. Non-Cryst. Solids* **22**, 367 (1976).
- 5) N. Saunders and A. P. Miodownik, *Mater. Sci. Technol.* **4**, 768 (1988).
- 6) 徳永辰也, 大谷博司, 長谷部光弘, 日本金属学会誌 **68**, 1002 (2004).
- 7) D. Turnbull, *J. Appl. Phys.* **21**, 1022 (1950).
- 8) P. Ramachandrarao, B. Cantor, and R. W. Cahn, *J. Mater. Sci.* **12**, 2488 (1977).
- 9) N. Saunders and A. P. Miodownik, CALPHAD, A Comprehensive Guide, Elsevier Science Ltd, Oxford, UK (1998).
- 10) S. H. Zhou, J. Schmid, and F. Sommer, *Thermochimica Acta* **339**, 1 (1999).
- 11) O. Tolochko and J. Ågren, *J. Phase Equilib.* **21**, 19 (2000).
- 12) G. Shao, *J. Appl. Phys.* **88**, 4443 (2000).
- 13) Y. Q. Liu, G. Shao, and K. P. Homewood, *J. Appl. Phys.* **90**, 724 (2001).
- 14) T. Abe, M. Shimono, M. Ode, and H. Onodera, *Acta Mater.* **54**, 909 (2006).
- 15) T. B. Massalski, Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Japan Institute of Metals, Sendai, Japan, p.203 (1982).
- 16) T. Tokunaga, H. Ohtani, and M. Hasebe, *Calphad* **28**, 354 (2004).
- 17) 井上明久, 増本 健, 菊池紀雄, 峯村哲郎, 日本金属学会誌 **42**, 294 (1978).
- 18) Yu. V. Efimov, G. G. Mukhin, E. M. Lazarev, N. A. Korotkov, L. A. Ryabtsev, V. N. Dmitriev, and T. M. Frolova, *Russ. Metall.* **4**, 167 (1986).
- 19) 水谷宇一郎, 星野善樹, 山田 裕, アモルファス合金作成の手引き—液体急冷法, アグネ技術センター, 東京, p.6 (1986).
- 20) P. Villars, Pearson's Handbook, Crystallographic Data for Intermetallic Phases, ASM International, Materials Park, OH, USA (1997).
- 21) L. E. Tanner and R. Ray, *Acta Metall.* **27**, 1727 (1979).
- 22) 大谷博司, 長谷部光弘, ふえらむ **9**, 223 (2004).
- 23) 大谷博司, 長谷部光弘, まてりあ **44**, 395 (2005).
- 24) T. Tokunaga, H. Ohtani, and M. Hasebe, *J. Phase Equilib. Diffusion* **27**, 83 (2006).
- 25) 才田淳治, 金属 **75**, 28 (2005).
- 26) H. Kimura, A. Inoue, S. Yamaura, K. Sasamori, M. Nishida, Y. Shinpo, and H. Okouchi, *Mater. Trans.* **44**, 1167 (2003).
- 27) A. Inoue, W. Zhang, and T. Zhang, *Mater. Trans.* **43**, 1952 (2002).
- 28) S. Yamaura, Y. Shinpo, H. Okouchi, M. Nishida, O. Kajita, H. Kimura, and A. Inoue, *Mater. Trans.* **44**, 1885 (2003).
- 29) 山浦真一, 木村久道, 井上明久, 金属 **75**, 48 (2005).
- 30) 徳永辰也, 松本智史, 大谷博司, 長谷部光弘, 日本金属学会誌 **70**, 741 (2006).

- 31) T. Tokunaga, S. Matsumoto, H. Ohtani, and M. Hasebe, *Mater. Trans.* **48**, 89 (2007).
 32) T. Tokunaga, H. Ohtani, and M. Hasebe, *Mater. Trans.* **48**, 1635 (2007).

要 旨

臨界冷却速度に基づいた合金のアモルファス形成能評価について、著者らが行った最近の研究を紹介した。臨界冷却速度を見積もるために、ある温度において過冷却液体から結晶相が晶出するために必要な時間の尺度を示す時間-温度-変態 (TTT) 曲線を計算したが、その計算においては、状態図計算によって得られた熱力学量を導入した。アモルファス形成組成領域の計算結果は、実験結果と良い一致を示した。さらに、合金組成によっては、初晶ではない結晶相がアモルファス形成を支配することが分かった。これは、アモルファス形成を支配する結晶相の方が、初晶よりも小さな融解エントロピーを有することに関係していることが熱力学的検討から明らかになった。



徳永辰也 Tatsuya Tokunaga
 九州工業大学大学院工学研究院, Faculty of Engineering, Kyushu Institute of Technology, TEL. 093-884-3567, FAX. 093-884-3567, e-mail: ttokunag@tobata.isc.kyutech.ac.jp

研究テーマ：状態図計算に基づく合金設計およびプロセス最適化に関する研究
 趣味：魚釣り



大谷博司 Hiroshi Ohtani
 九州工業大学大学院工学研究院, Faculty of Engineering, Kyushu Institute of Technology, TEL. 093-884-3359, FAX. 093-884-3359, e-mail: ohtani@matc.kyutech.ac.jp

研究テーマ：第一原理を用いた合金の熱力学物性に関する研究
 趣味：音楽鑑賞



長谷部光弘 Mitsuhiro Hasebe
 九州工業大学大学院工学研究院, Faculty of Engineering, Kyushu Institute of Technology, TEL. 093-884-3371, FAX. 093-884-3351, e-mail: hasebe@post.matc.kyutech.ac.jp

研究テーマ：CALPHAD法を用いた状態図計算
 趣味：裏町探索