

「シミュレーション技術の革新と実用化基盤の構築」

平成 15 年度採択研究代表者

石田 清仁

(東北大学 教授)

「材料の組織・特性設計統合化システムの開発」

1. 研究実施の概要

各種の先進機能材料および構造材料の持つ諸特性は、その内部組織に大きな影響を受ける事から、材料の機能を最大限に引き出すには特性を具現化するための組織制御が不可欠である。ナノからマイクロスケールに至る一連の内部組織を制御するための基本情報は状態図(相図)であるが、1980年代から著しい進展を遂げた第一原理的計算手法や実用材料をターゲットとする CALPHAD(Calculation of Phase Diagrams)法に代表される現象論的な計算手法の発展によって、単に状態図の予測や計算だけでなく、現在、組織形成を支配する自由エネルギーが定量的に推定できるようになっている。このような進展により各方面の素材メーカーが状態図や熱力学の計算ソフトウェアを導入して、現在日常的に研究開発に利用しているが、これらのソフトウェアの大部分は平衡計算すなわち“スタティック”な扱いであり、企業側からは速度論的な取り扱い、すなわち“ダイナミクス”を予測するソフトウェアの開発の要望が極めて大きい。平衡計算や速度論的計算については各々個々に多くの研究グループがあるが、両者を組み入れて統合化する研究は個人研究では限界があるため、ほとんど行なわれていないのが現状である。そこで、本研究は、実用合金開発に直結するシミュレーション技術の開発を目指し、共同でこの課題に挑戦するものである。そのために本研究では、熱力学データベース構築を目指す東北大学と九州工業大学、組織シミュレーションを行う(独)物質・材料研究機構、熱力学データベースを販売・開発している(株)材料設計技術研究所、さらに各種シミュレーションを種々の材料開発にすでに適用している(株)豊田中央研究所及びJFEスチール(株)が参画し、産学による統合化システムの共同開発を行う。

2. 研究実施内容

本研究の最終目標は図1に示す様に、汎用的な“材料の組織と特性を予測”する統合化システムの開発と、本研究の特徴でもある合金組成自動探索システムの開発である。あらゆる材料を対象とする汎用プログラムはすぐには作製できないので、社会的ニーズが大きくかつシミュレーションするためのデータベースや基本パラメータが整備されている具体的なターゲットに的を絞って研究に着手する。研究遂行に当たっては、熱力学データベース構築のための化学自由エネルギーと、組織予測を行うための組織自由エネルギーの推定、さらに特性評価をシミュレートする必要がある

が、図2に研究の全体像を示した。
具体的な研究対象は次の通りである。

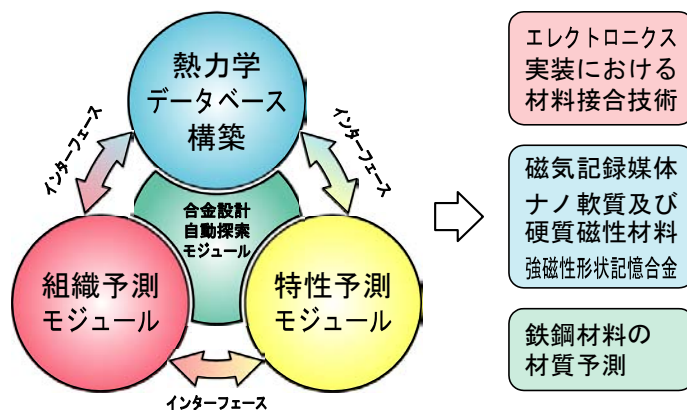


図1 プロジェクトの概要と研究対象

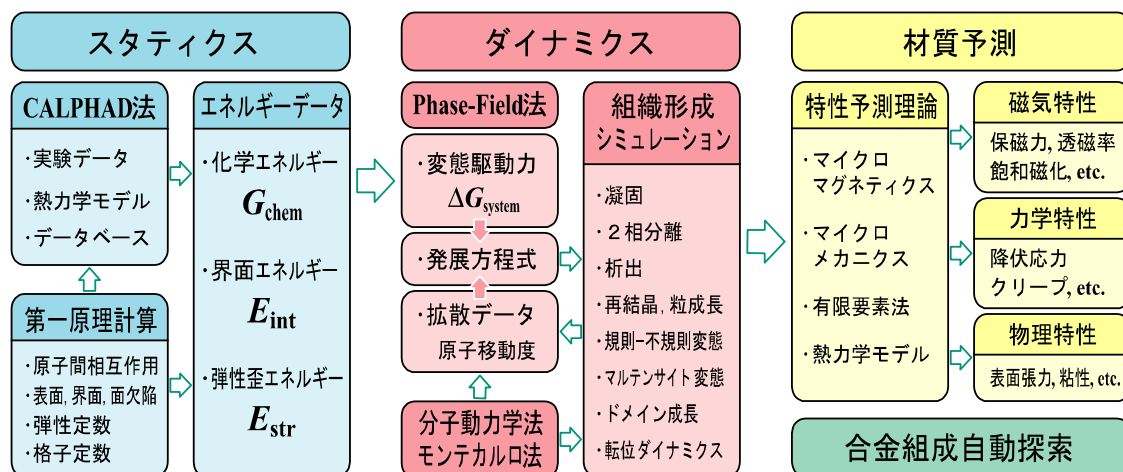


図2 シミュレーションの内容

(A) エレクトロニクス実装における材料接合技術シミュレーション

(i) マイクロ溶剤材及び Cu 基合金の熱力学データベース構築

本研究グループはすでに、Pb、Bi、Sn、Sb、In、Zn、Ag、Cu の8元素の相平衡や熱力学的性質を予測するデータベースを有しているが、これを更に充実させ Al、Au、Niを含んだデータベース構築を行なう。そのためのいくつかの3元系の実験と解析を行った。また Cu 基合金については現在 Cu、Cr、Ni、Sn、Fe、Zn、Si、Ti の8元素のデータベースを構築しているがこれに Zr、B、Pを加えた大規模のデータベースを作成する。本年度は Zr を加えたデータベース構築がほぼ完成した。

(ii) 合金組成自動探索システムの開発

従来使用されてきた Pb-Sn 系はんだは、Pb 汚染の環境問題から使用が制限されるが、これに代わる Pb フリーはんだの開発が急務となっている。このためには 100～300℃にわたる低温から高温への種々のはんだが必要である。このため融点はもちろん組織形態や偏析度を左右する固相と液相2相温度領域を予測する事をコンピュータで自動的に行えるようなモジュールを作成する。さらにこの合金組成自動シミュレーションを用いて実際の材料開発を行う事も視野に入れ

る。本年度は4元系の合金組成探索シミュレーションソフトの作成を行った。

(iii) Pb フリーはんだと Cu 基板との反応予測シミュレーション

はんだ接合は通常 Cu 基板上に行なわれるので、Cu と Pb フリーはんだとの界面反応がエレクトロニクス実装上極めて重要である。すなわち接合界面で、どのような化合物が生成されその界面は平滑か凹凸を呈したものか、さらにどのような拡散経路か等が界面の強度や接合特性に直接影響するためである。この手法の開発には Phase-field 法が極めて有効である事をすでに確認しており、この手法をさらに拡張し、多元系 Pb フリーはんだと Cu 基板や Ni メッキした基板との接合のシミュレーションが出来る様なソフトウェアの開発を行う。本年度は高温はんだ候補である Zn 系の解析を行うとともに Zn 基データベース構築に着手した。

(B) 磁気記録媒体、ナノ軟質と硬質磁性材料及び強磁性形状記憶合金のシミュレーション

(i) 磁気記録媒体用シミュレーション

磁気記録媒体材料としては、Co-Cr 基合金や Fe-Pt 合金の薄膜が用いられているが、いずれの系も本研究グループは熱力学データベースを構築中であり、Co-Cr2 元系では、一部薄膜の組織シミュレーションが可能な状況になっている。したがって今後さらに記録密度を向上させるためには、Co-Cr 系に合金元素を添加した場合に、hcp 相内での強磁性相と常磁性相内に合金元素がどのように分配し、それが薄膜の組織形成と磁気特性に与える影響を定量的に予測するシミュレーションの開発を行う。また Co-Cr と同様に磁気特性が期待できる Co-Mo 及び Co-W 薄膜の作成を行った。

(ii) ナノ軟質及び硬質磁性材料

最近本邦で開発されたナノ軟質磁性材料 (Fe-B-Si-Cu-Co-Nb-Zr 系) は、世界で最高の性能を有するが、多くの元素が添加されているためその組織予測はこれまで不可能であった。しかし本研究グループは Fe-B 系のデータベースを構築中であるので、このような多元合金の組織のシミュレーション化に挑戦する。本年度は Fe-Cr-Co のスピノーダル型硬質磁性材料の組織シミュレーションの開発を行った。

(iii) 強磁性形状記憶合金

強磁性形状記憶合金は外部磁場によって作動する新しい機能材料として、アクチュエーター、超磁歪材などへの適用が期待されている。本研究グループは、最近 Co-Ni-Al 系、Ni-Fe-Ga 系など従来にない強磁性形状記憶合金を提案しており、本プロジェクトのシミュレーション技術をこれらの合金系にも適用して、さらに性能に優れた合金の開発や磁気、組織予測システムの開発を行う。本年度は従来にないメタ磁性型の形状記憶合金を見出したので、この基本系のシミュレーションにも着手する。

(C) 鉄鋼材料の材質予測シミュレーション

鉄鋼業は本邦の産業技術基盤でもあり、大手鉄鋼や特殊鋼メーカーが状態図や熱力学データベースを導入して材料研究に日常利用している。ただし“スタティック”な現象に対する応用が主

なものであり、本研究で目指す“ダイナミック”な組織シミュレーションが鉄鋼材料で可能になればその波及効果ははかりしれない。鉄鋼材料の熱力学データベースは欧米で開発されたものもあるが、S、B等微量添加で大きな影響を及ぼすマイクロアロイング元素は含まれていないため、実用鉄鋼材料への適用は限界がある。これに対し、本研究グループはこれらの元素を包括したデータベースを構築中であり、本研究で更に進展させるので、国際的に最も充実したものになると確信している。したがってこの優位性をさらに組織シミュレーションへ発展させ、機械的性質を始めとする各種特性予測シミュレーションの開発に挑戦する。本年度は昨年度に引き続き Fe-C 系における球状化過程のシミュレーション及びパラ平衡を考慮した TTT 曲線の解析を行った。

3. 研究実施体制

「東北大学(石田)」グループ

- ①研究分担グループ長：石田 清仁（工学研究科、教授）
- ②研究項目：熱力学データベース、拡散データベース構築及びそれを利用した合金設計

「東北大学（安斎）」グループ

- ①研究分担グループ長：安斎 浩一（工学研究科、教授）
- ②研究項目：Pb フリーはんだのシミュレーション
銅とはんだの濡れ性を考慮した流動シミュレーションのアルゴリズムを前期に開発したので、今期はシミュレーションの精度を確認のための研究を行った。まず、水モデル実験の結果とシミュレーション結果を比較したところ、水の流速増加に伴う流れの様子の変化として、表面張力支配の流れから慣性力支配の流れへの遷移をシミュレーションで良く再現できた。そこで、はんだの場合についても流れシミュレーションを行ったところ、水モデルの場合と同様に表面張力支配の流れから慣性力支配の流れへと変化した。こうした実験結果は、表面張力と慣性力の比から求められる無次元数、つまりウェーバー数で整理すると良いことがわかった。

「東北大学（小池）」グループ

- ①研究分担グループ長：小池 淳一（工学研究科、教授）
- ②研究項目：ナノ領域における力学特性評価法の確立と GUI の開発
ナノ領域にダイヤモンド圧子を押し込み、圧子への付加荷重と圧子変位の関係を実験的に得て、この結果に対して有限要素法の逆問題解析と値の最適化を行うことによって、ナノ領域の力学的性質（弾性率、降伏応力、加工硬化指数等）を算出する。

「東北大学（及川）」グループ

①研究分担グループ長：及川 勝成（東北大学、助教授）

②研究項目：

- ・Fe-S 基計算状態図のデータベース開発
- ・強磁性形状記憶合金の開発
- ・Co 基計算状態図データベースと磁気記録媒体の開発

「(独) 物質・材料研究機構」グループ

①研究分担グループ長：小野寺 秀博（計算材料科学研究センター、センター長）

②研究項目：

(1) Phase-field 法による組織形成過程のモデル化及び組織・特性予測

- ・エレクトロニクス実装における材料接合技術シミュレーション
- ・磁気記録媒体、ナノ軟磁性材料及び強磁性形状記憶合金のシミュレーション
- ・鉄鋼材料の材質予測シミュレーション
- ・統合化システムプロトタイプ構築

(2) 合金組成自動探索システムの開発

「九州工業大学」グループ

①研究分担グループ長：長谷部 光弘（工学部、教授）

②研究項目：

- ・マイクロアロイング鋼およびニッケル基合金の熱力学パラメータの評価
- ・燐化物およびホウ化物の熱力学量の第一原理計算
- ・CALPHAD 法を用いたアモルファス形成能の評価

「(株)豊田中央研究所」グループ

①研究分担グループ長：中西 広吉（材料分野先進金属研究室、室長）

②研究項目：鉄鋼の相変態シミュレーション

「JFE スチール(株)」グループ

①研究分担グループ長：占部 俊明（スチール研究所、主任研究員）

②研究項目：Phase Field 法を用いた鋼の炭化物の組織形成に関するシミュレーション技術の
確立

本年度：パーライト組織の球状化過程の Phase Field 計算手法の確立

パーライト組織の球状化過程に関して、Phase Field パラメータと組織の安定性について基礎的な調査を行った。さらに既に市販されている Aachen グループが開発している“MICRESS”と本プロジェクトで開発されたプログラムで球状化

現象のベンチマーク計算を検討中。

4. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

（1） 論文（原著論文）発表

<東北大学グループ>

- R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, Y. Sutou, H. Morito, S. Okamoto, O. Kitakami, K. Oikawa, A. Fujita, T. Kanomata and K. Ishida "Magnetic-field-induced shape recovery by reverse phase transformation", *Nature*, 439 (2006) 957-960.
- K. Oikawa, T. Ota, Y. Imano, T. Omori, R. Kainuma and K. Ishida, "Phase Equilibria and Phase Transformation of Co-Ni-Ga Ferromagnetic Shape Memory Alloy System", *J. Phase Equilib. & Diffusion.*, 27 (2006) 75-82.
- R. Umino, X. J. Liu, Y. Sutou, C. P. Wang, I. Ohnuma, R. Kainuma and K. Ishida, "Experimental Determination and Thermodynamic Calculation of Phase Equilibria in the Fe-Mn-Al System", *J. Phase Equilib. & Diffusion.*, 27 (2006) 54-62.
- P. J. Brown, A. P. Gandy, K. Ishida, R. Kainuma, T. Kanomata, K-U. Neumann, K. Oikawa, B. Ouladdiaf and K. R. A. Ziebeck "The magnetic and structural properties of the magnetic shape memory compound $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.44}\text{Sn}_{0.56}$ ", *J. Phys. Condens. Matter*, 18 (2006) 2249-2259.
- I. Ohnuma, R. Kainuma and K. Ishida "Carbide Dispersion Carburizing (CDC) of Fe-Mo-V Based High-speed Steels", *ISIJ International*, 46 (2006) 310-315.
- H. Shima, K. Oikawa, A. Fujita, K. Fukamichi, K. Ishida, S. Nakamura and T. Nojima "Magnetocrystalline Anisotropy Energy in L1_0 -type Co-Pt Single Crystals", *J. Magnetism and Magnetic Mater.*, 290 (2005) 566-569.
- H. Morito, K. Oikawa, A. Fujita, K. Fukamichi, R. Kainuma, K. Ishida and T. Takagi "Effect of Partial Substitution of Co on Magnetocrystalline Anisotropy and Magnetic-field-induced Strain in Ni-Fe-Ga Alloys", *J. Magnetism and Magnetic Mater.*, 290 (2005) 850-853.
- J. J. Wang, T. Omori, Y. Sutou, R. Kainuma, K. Ishida and K. Oikawa "Two-way Shape Memory Effect induced by Cold-rolling in Ti-Ni and Ti-Ni-Fe Alloys", *Scripta Mater.*, 52 (2005) 311-316.
- Y. Sutou, T. Omori, Y. Yamauchi, N. Ono, R. Kainuma, and K. Ishida, "Effect of Grain Size and texture on Pseudoelasticity in Cu-Al-Mn-based Shape Memory Wire.", *Acta Materialia*, 53, (2005) 4121-4133
- 大森俊洋, 王継傑, 須藤祐司, 貝沼亮介, 石田清仁, "マルテンサイト変態制御による新しいタイプの Cu 基インバー合金の開発", *銅と銅合金*, 第 44 巻 1 号 (2005) 149-154.
- J. Sato, K. Oikawa, R. Kainuma and K. Ishida, "Experimental Verification of Magnetically

- Induced Phase Separation in γ -Co Phase and Thermodynamic Calculations of Phase Equilibria in the Co-W System. ", Mater Trans. 46, (2005) 1199-1207.
- K. Kobayashi, R. Y. Umetsu, A. Fujita, K. Oikawa, R. Kainuma and K Ishida, "Magnetic Properties and Phase stability of Half-metal-type $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ga}$ Alloys.", J. Alloys & Comp., 399, (2005) 60-63.
 - K. Oikawa, H. Mitsui and K Ishida, "A Thermodynamic Database for Fe-Cr-Mn-Ni-Ti-S-C-N System", Mater. Sci., Forum Vols. 500-501(November 2005), (2005) 711-718.
 - X. J. Liu, M. Kinaka, Y. Takaku, I. Ohnuma, R. Kainuma and K Ishida, "Experimental Investigation and Thermodynamic Calculation of Phase Equilibria in the Sn-Au-Ni System.", J. Electr. Mater, 34, (2005) 670-679.
 - G. W. Qin, K. Oikawa, M. Sato, O. Kitakami, Y. Shimada, K. Fukamichi and K. Ishida, "Co-Mo and Co-Mo-Cr Alloy Thin Films Promising for Magnetic Recording", IEEE Trans. Mag., 41 (2005) 918-920.
 - G. V. Vassilev, X. J. Liu and K. Ishida, "Experimental Studies and Thermodynamic Optimization of the Ni-Bi System ", J. Phase Equilibr. & Diffusion, 26 (2005) 161-168.
 - K. Oikawa, Y. Imano, V. A. Chernenko, F. Luo, T. Omori, Y. Sutou, R. Kainuma and K. Ishida, "Influence of Co Addition on Martensitic and Magnetic Transitions in Ni-Fe-Ga γ -Based Shape Memory Alloys", Mater. Trans., 46, (2005), 734-737.
 - H. Shima, K. Oikawa, A. Fujita, K. Fukamichi and K. Ishida, "Large Magnetocrystalline Anisotropy Energy of L1_0 -type $\text{Co}_{100-x}\text{Pt}_x$ Bulk Single Crystal Prepared under Compressive Stress", Appl. Phys. Letters, 86 (2005) 112515-112517
 - C. P. Wang, X. J. Liu, M. Jiang, I. Ohnuma, K. Kainuma and K. Ishida, "Thermodynamic Database of the Phase Diagrams in Copper Base Alloy Systems", J. Phys. Chem. Solids, 66 (2005) 256-. 260
 - M. Jiang, C. P. Wang, X. J. Liu, I. Ohnuma, K. Kainuma, G.P. Vassilev and K. Ishida, "Thermodynamic Calculation of Phase Equilibria in the Cu-Ni-Zn System", J. Phys. Chem. Solids, 66 (2005) 246-250.
 - P.J. Brown, K. Ishida, R. Kainuma, T. Kanomata, K-U. Neumann, K. Oikawa, B. Ouladdiaf and K. R. A. Ziebeck, "Crystal Structures and Phase Transitions in Ferromagnetic Shape Memory Alloys Based on Co-Ni-Al and Co-Ni-Ga", J. Phys. Condens. Matter., 17 (2005) 1301-1310.
 - N. Koeda, Y. Sutou, T. Omori, K. Oikawa, R. Kainuma and K. Ishida, "Martensitic Transformation of Cu-10at%Al-9at%Ga-11at%Mn Ferromagnetic γ -Alloy", Scripta Mater., 52 (2005) 1153-1156.
 - 貝沼亮介, 石田清仁, "Fe/Zn 拡散に形成される化合物層の組織", 鉄と鋼, 91, (2005)

349-355.

- R. Kainuma, J. Sato, I. Ohnuma and K. Ishida, "Phase Stability and Interdiffusivity of the L1₀-based Ordered Phases in Al-rich Portion of the Ti-Al Binary System", *Intermetallics*, 13 (2005) 784-791.
- R. Kainuma, X. J. Liu, I. Ohnuma, S. M. Hao and K. Ishida, "Miscibility Gap of B2 Phase in Ni-Al to Cu₃Al Section of the Cu-Al-Ni System", *Intermetallics*, 13 (2005) 665-661.
- Y. Himuro, Y. Tanaka, I. Ohnuma, R. Kainuma and K. Ishida, "Phase Equilibria and γ' -L1₂ Phase Stability in the Ni-rich Portion of Ni-Fe-Si and Ni-Fe-Al Systems", *Intermetallics*, 13 (2005) 620-630.
- N. Koeda, T. Omori, Y. Stou, H. Suzuki, M. Wakita, R. Kainuma and K. Ishida, "Damping Properties of Ductile Cu-Al-Mn-Based Shape Memory Alloys", *Mater. Trans.*, 46 (2005) 118-122.
- T. Omori, Y. Sutou, K. Oikawa, R. Kainuma and K. Ishida, "Shape Memory Effect in the Ferromagnetic Co-14at.% Al Alloy", *Scripta Mater.*, 52 (2005) 565-569.
- H. Morito, K. Oikawa, A. Fujita, K. Fukamichi, R. Kainuma, K. Ishida, "Enhancement of magnetic-field-induced strain in Ni-Fe-Ga-Co Heusler alloy", *Scripta Materialia*, 53 (2005) 1237-1240.
- R. Y. Umetsu, K. Kobayashi, A. Fujita, K. Oikawa, R. Kainuma, and K. Ishida, "Half-metallic properties of Co₂(Cr_{1-x}Fe_x)Ga Heusler alloys", *PHYSICAL REVIEW B*, 72 (2005) 214412.

<(独)物質・材料研究機構>

- 小山敏幸, "Phase-field 法による組織形成シミュレーションの最前線", *日本機械学会誌*, Vol.108, (2005), 794.
- T.Koyama and H.Onodera, "Modeling of Microstructure Changes in Fe-Cr-Co Magnetic Alloy Using the Phase-field Method", *J Phase Equilibria and Diffusion*, Vol.27, (2006), 22.
- T. Koyama, "Computer Simulation of Phase Decomposition in Magnetic Materials Based on the Phase-field Method", *Defect and Diffusion Forum*, Vol.237-240, (2005), 593.
- T.Koyama and H.Onodera, "Computer Simulation of Phase Decomposition in Fe-Cu-Mn-Ni Quaternary Alloy Using the Phase-Field Method", *Mater. Trans.*, Vol.46, (2005), 1187.
- Taichi Abe, Shimono Masato, Machiko Ode, Hidehiro Onodera, "Thermodynamic modeling of the undercooled liquid in the Ni-Zr system", *Mater. Trans.*, Vol.46, No.12, (2006), 2838
- Taichi Abe, Masato Shimono, Machiko Ode, Hidehiro Onodera: "Thermodynamic modeling of the undercooled liquid in the Cu-Zr system", *Acta Mater.*, Vol.54, No.2, (2006), 909.
- Taichi Abe, Bo Sundman, Hidehiro Onodera, "Thermodynamic assessment of the Cu-Pt system", *J Phase Equilibria and Diffusion*, Vol.27, No.1, (2006), 5.

<九州工業大学>

- T. Tokunaga, H. Ohtani, M. Hasebe, "Thermodynamic evaluation of the phase equilibria and glass-forming ability of the Fe-Si-B system", Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, 28 (2004) 354-362.
- 大谷博司, 長谷部光弘, "第一原理-CALPHAD 法を用いた準安定平衡状態図の計算", まてりあ 44 (2005) 395-402.
- H. Ohtani, S. Matsumoto, B. Sundman, T. Sakuma, M. Hasebe, "Equilibrium between fluorite and pyrochlore structures in the $\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ system", Mater. Trans. 46 (2005) 1167-1174.
- T. Tokunaga, H. Ohtani, M. Hasebe, "Thermodynamic study of phase equilibria in the Ni-Fe-B system", Mater. Trans. 46 (2005) 1193-1198.
- 徳永辰也, 大谷博司, 長谷部光弘, "アモルファスと状態図", 金属 75 (2005) 529-534.
- M. Fukasawa, S. Tamura, M. Hasebe, "Development of thermodynamic database for U-Zr-Fe-O-B-C-FPs system", J. Nucl. Sci. Technol. 42 (2005) 706-716.
- S. Matsumoto, T. Tokunaga, H. Ohtani, M. Hasebe, "Thermodynamic analysis of the phase equilibria of the Nb-Ni-Ti system", Mater. Trans. 46 (2005) 2920-2930.
- T. Tokunaga, H. Ohtani, M. Hasebe, "Evaluation of the glass-forming ability of Zr-Ti-Be ternary alloys using the CALPHAD-type approach", Mater. Trans. 46 (2005) 2931-2939.
- K. Doi, S. Ono, H. Ohtani, M. Hasebe, "Thermodynamic study of the phase equilibria in the Sn-Ti-Zn ternary system", J. Phase Equilib. Diffus. 27 (2006) 63-74.
- T. Tokunaga, H. Ohtani, M. Hasebe, "Thermodynamic evaluation of the phase equilibria and glass-forming ability of the Ti-Be system", J. Phase Equilib. Diffus. 27 (2006) 83-91.
- 西村雅俊, 徳永辰也, 大谷博司, 長谷部光弘, "Be-Ti-V 3 元系における相平衡の熱力学的計算", 日本金属学会誌 70 (2006) 122-125.

<豊田中央研究所>

- K. Tanaka, H. Kawaura, N. Matsumoto, K. Nishino, "Alloy Design of a Cost-Effective and Castable Heat-Resistant Iron Alloys", Calphad (投稿中)

(2) 特許出願

H17 年度出願件数 : 12 件 (CREST 研究期間累積件数 : 17 件)