

氏名	おう すい へい 王 翠 萍
授与学位	博士 (工学)
学位授与年月日	平成 13 年 3 月 26 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 材料物性学専攻
学位論文題目	Cu 基合金の熱力学データベース構築と材料開発への応用
指導教官	東北大学教授 石田 清仁
論文審査委員	主査 東北大学教授 石田 清仁 東北大学教授 渡邊 龍三 東北大学教授 日野 光兀

論文内容要旨

第 1 章 序論

Cu 及び Cu 合金は電子材料, 熱伝導材料, 高強度構造材料, 特殊機能材料など, 現代の産業を支える重要な材料として多く挙げられる。近年, 電子材料の分野において, IBM の主導により, 電子機器の小型化に伴う半導体パッケージの薄型化が急速に進められている。小型化するためには配線の細線化が必要であるが, 従来のアルミ配線は断面積を減少させると, 電気抵抗が増加して配線遅延の増加やエレクトロマイグレーションの問題が発生するため, 電気抵抗の低い Cu 配線が次世代の配線材料として期待されており, Cu 合金の重要性がこれまで以上に広く認識されつつある。一方, 省エネルギーと環境問題への配慮から, 大量生産されている銅合金, ならびに鉄鋼のリサイクルが緊急の課題として注目されている。銅と鉄の分離及びそのリサイクル方法が種々提案されている。しかしながら未だ最適な方法は確定されていない現状にある。

いずれの場合においても, 合金設計や分離・精製プロセスにおいて Cu 基合金や Cu-Fe 基合金の状態図が重要な役割を果たすことは間違いない。

材料の機能は, その組織を構成する相や形態と密接に関係するので, 優れた材料を開発するためには, その機能を最大限に発現しうる組織設計を行うことが必要である。それ故, ミクロ組織をデザインするための地図とも言える状態図がその基礎資料として不可欠である。Cu 基合金は実用上重要であるため, 状態図に関する膨大な研究がなされてはいるものの, 最も基本となる 2 元系や 3 元系でさえ, 多くの状態図が確定していないのが現状である。現在でも状態図の作成には, 多くの労力が費やされているが, 2 元系から 3 元系, さらに実用合金では多元系へと複雑化するため, 実験的な手法だけの研究には限界がある。そこで, 近年, コンピュータにより状態図を計算する手法である CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams) 法が材料開発のための合金設計に頻繁に利用されている。しかし, 本研究で対象とした銅合金に関する熱力学的な基礎研究は, 世界中でどこも実施されない。故に, 銅合金の熱力学的解析および熱力学データベースの構築が待望されている。

本研究では, 主に Cu-Fe, Cu-Cr 及び Cu-Ni 基合金に関する相平衡の測定及び熱力学的解析を行い, Cu 基合金の熱力学データベースを構築する。さらに, それを利用して, 新しいタイプの Cu 基合金の開発を目的とした合金設計を試みる。

第2章 熱力学モデル

相平衡を計算するためには合金系に現れる各相の自由エネルギーを精度よく近似する必要がある。本研究では、正則溶体モデルと副格子モデルを用いて自由エネルギーを記述する。本章では、熱力学的解析に用いた熱力学モデルについて解説した。

第3章 Cu-X 2 元系の熱力学データベース構築

本章では、Cu-Sn と Cu-Be の二つの 2 元系における相平衡を EPMA, SEM-EDX, DSC, TEM を用いて測定し状態図を決定した。Cu-Sn 2 元系においては、bcc 相内に A2 / B2 および B2 / D0₃ の規則-不規則変態の存在を新たに確認した。また、Cu-Be 2 元系では A2 / B2 相境界に沿って現れる bcc 相の 2 相分離領域を決定した。さらに得られた実験結果と Cu-X (X=Be, Sn, Mo, Pb) 各 2 元系の実験データの文献値に基づいて熱力学解析を行った。また、既存の Cu-X 2 元系の解析結果を含み、Cu-X (X=Al, Be, C, Co, Cr, Fe, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Si, Sn, Ti, V, P, Ag, Bi, In, Sb, Tl, Zn, Zr) 2 元系合金の熱力学データベースを構築した。

第4章 Cu-Fe-X 3 元系の熱力学データベース構築

本章では、Cu-Fe-X (Mn, Ni, Co, V, Cr, Si, Mo, Nb) 各 3 元系における相平衡を測定して状態図を決定するとともに、従来の報告値と合わせて熱力学的解析を行った。特に、Cu-Fe-Al 3 元系においては、800℃~1000℃における Cu-Fe 側の相平衡と A2 / B2 の規則-不規則相境界を TEM の電子回折を行い決定した。Cu-Fe-Al 3 元系の熱力学的解析を行った結果、800℃以上の温度で Cu-Fe 側の相平衡及び A2 / B2 規則-不規則相境界の計算が可能となった。図 1 は 1000℃での等温断面状態図の計算結果を示す。計算結果は実験値をよく再現している。以上の熱力学解析により Cu-Fe-X 3 元系合金の熱力学データベースを構築した。

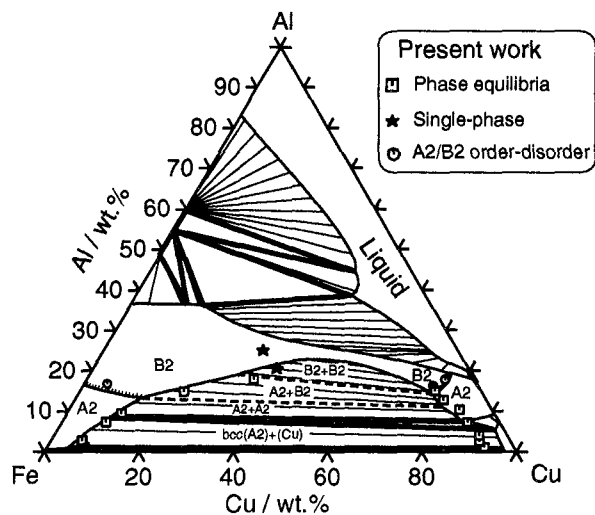


図 1 Cu-Fe-Al 系の計算等温断面状態図 (1000℃)

第5章 Cu-Ni-X 3 元系の熱力学データベース構築

本章では、実用的に重要な Cu-Ni-X (Sn, Mn, Si, Be, Pb) 各 3 元系合金を対象として、既存の相平衡や熱力学データの実験結果に基づき、Ni-Pb 2 元系と Cu-Ni-X 各 3 元系の熱力学的解析を行い、Cu-Ni-X 合金の熱力学データベースを作成した。

第6章 Cu-Cr-X 3 元系の熱力学データベース構築

本章では、Cu-Cr-Sn 3 元系の Cu-Cr 側の相平衡を 1000℃から 1200℃までの温度範囲で測定した。得られた実験データと従来の報告値に基づき、Cr-Ti と Cr-Sn 2 元系および Cu-Cr-X (Ni, Nb, Ti, Sn) 3 元系の熱力学的解析を行い、Cu-Cr-X 3 元系合金の熱力学データベースを構築した。

第7章 Cu-Fe 基合金における液相の2相分離と組織形態の制御

本章では、Cu-Fe 基合金における液相の2相分離に対する添加元素の影響を調査した。その結果、Cu-Fe-X 合金の凝固組織はV, Cr, Mo, Nb, Si, Cを添加することにより、Fe-rich相とCu-rich相がマクロ的に分離した組織を呈するが、Ni, Mn, Al, Coを添加した場合には、分離組織が現れないことが明らかにした。分離組織の形態は冷却条件や二つの液相の体積分率に依存して大きく変化することがわかった。その結果、坩堝中で凝固させた試料ではFe-rich相が上に、Cu-rich相が下に分離した層状組織となるが、金型に鋳込んだ場合、図2に示すように、2液相分離したFe-rich相とCu-rich相の体積分率の小さい方が中央部に凝固した組織になることがわかった。また、Cu基合金の熱力学データベースを利用して2液相分離合金における鋳造組織形態の解析を行った。その結果からCu-Fe2元系の準安定2液相分離を安定化する元素を添加した場合に分離組織が生成することが明らかになった。さらに、2液相の体積分率及び温度勾配や濃度勾配による2液相間の界面エネルギーの変化により液相の2相分離による組織形態を制御する因子を明らかにした。

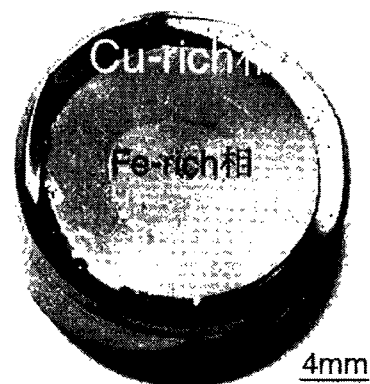


図2 Cu-26Fe-4V (wt.%)合金のインゴットの外観写真

第8章 Cu 基合金における液相の2相分離を利用した新しい複合材料の作製プロセス

本章では、Cu基合金のデータベースを利用して、組織形態の制御や傾斜機能材料の合金設計を試みた。これまでにFe-rich相とCu-rich相がそれぞれに外側と中心部に分離して凝固した円柱型合金などを作製した。これらの特異な凝固組織は鋳造方法でも極めて容易に高強度のFe-rich相と高い耐食性、高導電性を持つCu-rich相の複合材料が得られる可能性を示唆している。また、Cu基合金のデータベースを利用して、ステンレス鋼と銅の複合材料の作製を試みた。Fe-rich相の組成が実用材として用いられているマルテンサイト系ステンレス鋼、フェライト系ステンレス鋼及びオーステナイト系ステンレス鋼のそれぞれの組成になるように、データベースを利用して2液相分離組織の合金設計を行い、銅と各種ステンレス鋼の複合材料を作製した。その結果、実用ステンレス鋼と近い組成の合金とCu-rich相合金がそれぞれに外側あるいは中心部になるように組織制御した円柱型インゴットを作製することができた。さらに、アトマイズ法により外側がCu-rich相で、中心部がFe-rich相の粉末粒子を作製した。これらの結果から、簡単なプロセスにより、新しいタイプのCu合金の作製が期待できる。

第9章 総括

本章では、第2章から第8章までに得られた結果を要約している。

論文審査結果の要旨

Cu 及び Cu 合金は導電材料をはじめ、工業的に広く使用されている重要な金属である。本論文は、その材料設計の基本となる Cu 基合金の相平衡に関して実験と熱力学的解析を行い、Cu 基合金の熱力学データベースを構築することを目的とし、さらに、それを利用して新しいタイプの Cu 基複合材料の作製を試みたもので、全編 9 章より構成されている。

第 1 章では、本研究の序論であり、本論文の背景と目的などについて述べている。

第 2 章では、相平衡の解析に用いた熱力学モデルについて述べている。

第 3 章では、Cu-Sn と Cu-Be 各 2 元系の相平衡を実験的に決定した結果と、さらに、Cu-X (X=Be, Sn, Mo, Pb) 各 2 元系の熱力学解析を行い、Cu-X 2 元系合金の熱力学データベースについて述べている。

第 4 章では、Cu-Fe-X (Al, Mn, Ni, Co, V, Cr, Si, Mo, Nb) 各 3 元系における相平衡の測定及び熱力学的解析を行い、Cu-Fe-X 合金の熱力学データベースを構築している。

第 5 章では、Cu-Ni-X (Sn, Mn, Si, Be, Pb) 各 3 元系状態図の解析を行い、Cu-Ni-X 合金の熱力学データベースを作成している。

第 6 章では、Cu-Cr-X (Ni, Nb, Ti, Sn) 各 3 元系状態図の解析を行い、Cu-Cr-X 合金の熱力学データベースを作成している。

第 7 章では、Cu-Fe 基合金における液相の 2 相分離に対する添加元素の影響を調査している。その結果、Cu-Fe-X 合金の凝固組織は V, Cr, Mo, Nb, Si, C を添加することにより、Fe-rich 相と Cu-rich 相がマクロ的に分離した組織が得られることを検証している。この分離組織の形態に及ぼす冷却条件、各液相の体積分率、重力及び界面エネルギーの影響について解析を行い、分離組織が得られる生成機構を考察している。

第 8 章では、Cu 基合金の熱力学データベースによって、2 液相分離を利用した合金設計を行い、銅と各種ステンレス鋼の複合材料の作製を試みている。その結果、ステンレス鋼と Cu-rich 相合金がそれぞれ外側あるいは中心部になるように組織制御した円柱型インゴットを作製できる事を示している。また、アトマイズ法によって作製した粉末において、外側が Cu-rich 相で、中心部が Fe-rich 相の粉末粒子の作製にも成功し、分離組織を得るための合金設計指針の妥当性を検証すると共に、この方法によって、新しいタイプの Cu 合金の作製が期待できる事を示唆している。

第 9 章 本論文の総括である。

以上要するに本論文は、Cu 基合金の相平衡の実験的決定及び熱力学解析を行い、Cu 基多元系合金の熱力学データベースを世界に先駆けて構築している。また、それを利用した合金設計による新しいタイプの Cu 基複合材料作製の可能性が示唆されたもので、材料物性学の発展に寄与することが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。