

実用鉄基多元系合金における状態図計算の最前線

Forefront of Phase Diagram Calculations in Practical Multicomponent Fe-based Alloys

山下孝子 川崎製鉄(株) 技術研究所* 主任研究員
Takako Yamashita

1 緒言

合金状態図は、材料開発において指標となる地図のような役割を果たし、多くの材料の開発に不可欠である。鉄基合金の状態図も、1897年に発表された炭素鋼の基礎であるRoberts-AustinのFe-C2元系状態図¹⁾から始まり、様々な合金元素を含む系に対して実験的に求められてきた。いわゆる「実験状態図」の全盛期である。しかし、20世紀後半に入ってから各材料の設計技術の進歩により合金元素の複合添加による多元系化が急激に進み、実験状態図が材料開発を先導する地図の役割を果たさなくなった。

それに対して、実験データに基づき熱力学的解析によって相平衡を計算し、実験値の不足を補充しながら多元系合金の状態図を能率よく作成する「計算状態図」の利用が急速に進展した。計算状態図は1960年代後半から初歩的な試みが開始されていたが、1970年以降のコンピュータの飛躍的な計算処理能力向上により急速に進展した。1973年には米国のL.Kaufmanらによって国際的な研究グループCALPHAD (Computer Calculation of Phase Diagram)²⁾が結成され、計算状態図に関する状態図解析方法をCALPHAD法と呼び、CAD (計算機支援)の系列に属する手法として発展した。ここでは、多くの研究者の地道な努力によりソフトウェアと種々の成分系の熱力学パラメータが整備され³⁾、現在では、実用材料開発においては計算状態図が主流となっている。

近年の鉄鋼材料特性への要求内容は非常に多様化しており、1990年頃から鉄鋼各社に熱力学平衡計算ツールが導入された。材料開発の効率化にも合致することと相まって、今後、ますます、「計算状態図」は利用価値が高まると考えられる。ここでは、鉄鋼材料開発における計算状態図の利点および市販されている熱力学平衡計算ツールの概要を解説する

とともに、鉄鋼へのB添加の適用例をあげ、状態図計算の現状を述べる。

2 市販熱力学平衡計算ツールの特徴

熱力学平衡計算は非常に古くから行われているが、ここで対象とするのはCALPHAD法に立脚した計算熱力学である。熱力学的平衡状態を計算するためには、Gibbs自由エネルギーを熱力学モデルすなわち関数式で表すことが必要であり、ある関数式で記述されたGibbs自由エネルギーなど熱力学諸量を収録したものを熱力学データベースという。熱力学モデルおよびデータベースの種類の詳細は参考文献に委ねる³⁾が、これらは熱力学データベース、平衡計算機能、および作図機能を合わせたトータルシステムとして市販されている。これらのトータルシステムを熱力学データベースと呼ぶことも多い。特に、鉄鋼材料開発においては、合金系の計算状態図作成トータルシステムであるThermo-Calc⁴⁾や、化学平衡計算プログラムのSOLGASMIX⁵⁾をベースとしたChemSage⁶⁾、F*A*C*T⁷⁾ (以下、FACTと記す)といったツールが盛んに利用されている。

鉄鋼材料に関連した成分系の熱力学データの構築については、CALPHAD発足当初から盛んに行われている。特に、Hillert-Staffanssonの副格子モデル⁸⁾の開発により、C,Nといった侵入型元素の取り扱いが可能になったことを契機に、Fe-C-X系の熱力学パラメータの評価が精力的に行われた。これらは主として、後述のSGTE Solution databaseに収録されている。

平衡計算ツールとしては、Thermo-Calcはスウェーデン王立工科大学物理冶金学科で開発されたソフトウェアで、鉄基合金の熱力学平衡計算を出発点としており、使用できる熱

*現 JFE スチール (株) スチール研究所

力学パラメータは、副格子モデルあるいはそれを基本としたモデルに特化している。副格子モデルの記述例として、炭窒化合物 (A, B) (C, N) の自由エネルギーを (1) 式に示す。

$$G = G_{AC}^0 \cdot y_A y_C + G_{BC}^0 \cdot y_B y_C + G_{AN}^0 \cdot y_A y_N + G_{BN}^0 \cdot y_B y_N \\ + 1/2 RT (y_A \ln y_A + y_B \ln y_B + y_C \ln y_C + y_N \ln y_N) \\ + 1/2 (\Omega_{AB}^C \cdot y_C + \Omega_{AB}^N \cdot y_N) y_A y_B \\ + 1/2 (\Omega_{CN}^A \cdot y_A + \Omega_{CN}^B \cdot y_B) y_C y_N \dots\dots\dots (1)$$

すなわち副格子モデルは (2) 式に示す正則溶体モデルを基本としており、異種質元素間の相互作用パラメータ Ω_{AB} (A-B2 元系の場合) を評価することによって熱力学パラメータを構築するものである。

$$G = X_A G_A^0 + X_B G_B^0 + RT (X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \dots\dots\dots (2) \\ + \Omega_{AB} X_A X_B$$

相互作用パラメータ Ω は、Thermo-Calc では Redlich-Kister の多項式を用いて、温度と組成の関数で記述されている。

ここで、通常の鉄鋼材料では、合金元素の添加量が小さいために、相互作用パラメータが全成分系で揃っていない場合も多い。例えば、Fe-C-X₁-X₂ では、前述のように Fe-C-X₁, Fe-C-X₂ の 3 元系パラメータは評価されているとすると、X₁-X₂ の 2 元系パラメータが未評価であっても、X₁, X₂ の添加量が小さければ $\Omega_{X_1 X_2}$ をゼロと仮定することができ、Fe-C-X₁-X₂ の平衡計算が可能である。すなわち、文献に記載されている多元系実験状態図が非常に乏しい現状では、多元系への拡張が計算状態図の最大の利点であり、鉄鋼のみならず様々な材料開発への平衡計算の利用を加速している。また、熱力学モデルが統一されていることは、このような熱力学パラメータの多元系への拡張を容易にする。

一方で、硫黄など副格子モデルで記述しにくい元素は市販のデータベースに含まれないという欠点もある。また、Thermo-Calc にはスラグ系の平衡計算用にイオン性副格子モデルで構築された ION データベースや、Kapoor-Frohberg-Gaye モデルを用いたデータベース (IRSID) が用意されているが、これらのモデルは実用成分系のスラグの平衡計

算には適用できない。

それに対して、化学平衡計算に定評のある G.Eriksson の開発した SOLGASMIX を母体とした Chem-Sage は、複数の熱力学モデルを使用することができるという特徴を持つ。すなわち、多元系のスラグの熱力学モデルに準化学モデルなどを適用することが可能である。それには、多くのモデルに対応できる平衡計算ロジックの工夫が必要になるが、Thermo-Calc では Newton-Raphson 法を用いているのに対して、Chem-Sage では Lagrange 未定乗数法をベースとした計算ロジックを使用して、多くの熱力学モデルに対応可能である。さらに、2001 年には Chem-Sage と FACT が合体した Fact-Sage⁹⁾ も販売開始された。Fact-Sage は FACT のすべての機能を継続し、かつ平衡計算関連モジュールにおいて Chem-Sage のロジックを受け継いでおり、トータルシステムとして完成されたツールになっている。また、酸化物融体の熱力学データベースとして著名な FACT のデータベースを使用することも有効である。

以上の熱力学平衡計算ツール、および各々のツールで使用できる熱力学データベースの一例を図 1 に示す。ここで、SGTE Solution database (SSOL) は合金溶体系について最も信頼性の高い熱力学データベースである。前述のように、FACT の熱力学データベースは Fact-Sage でのみ使用可能であり、析出・相変態などの様々な現象において信頼性の高い計算結果を得るには、図 2 に示したように計算ツールおよび熱力学データベースを使い分ける必要がある。

3 鉄鋼材料開発への熱力学平衡計算の適用例

一方で、計算に必要な熱力学パラメータがすべて揃っていないとしても、市販のツールによる平衡計算を実材料の評価に適用するには次のような問題がある。

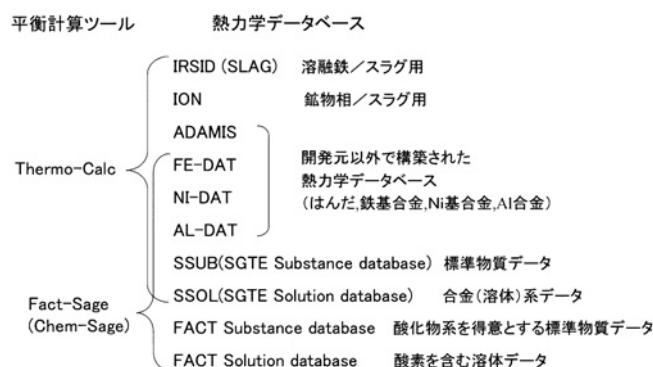


図1 市販されている主な熱力学平衡計算ツールと使用可能な熱力学データベース

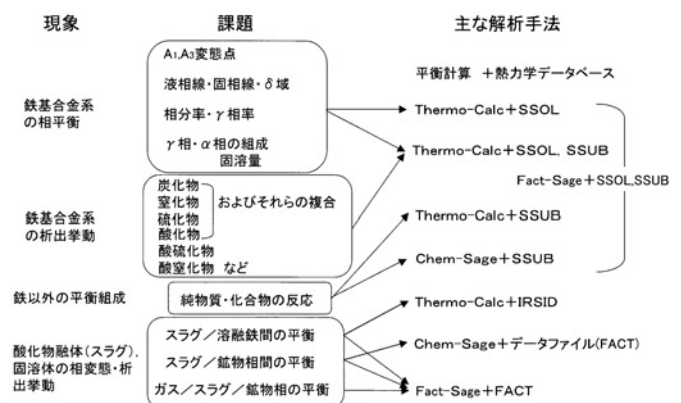


図2 計算の課題と使用する平衡計算手法および熱力学データベースの一例

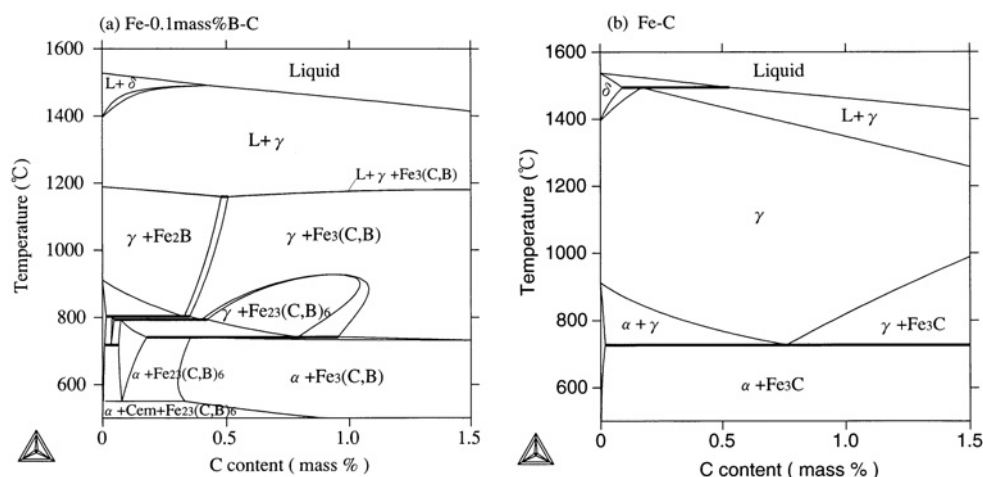


図3 Fe-0.1mass%B-C3元系、Fe-C2元系計算状態図

- (1) 鉄鋼材料の多くが連続冷却過程を経るために、凝固段階から非平衡状態である場合が多く、速度論の考察が必要である。
- (2) さらに加工工程を経たものは、上記の事柄に加えて歪みの影響を考慮する必要がある。

変態あるいは析出の駆動力は、化学ポテンシャルの差すなわち自由エネルギーにより導けるものであるため、化学的な駆動力を求めるのに熱力学平衡計算の利用が可能である。しかし、成長や核生成については別途考慮しなければならず、これまでに拡散律速で成長を取り扱ったものや古典的核生成理論を中心とした計算手法が多く研究され¹⁰⁾、新たな手法としてPhase-Field法やモンテカルロ法などの適用が検討されているものの¹¹⁾、これらは実材料を広く取り扱える段階にはない。

しかし、熱力学平衡計算でも次に紹介するような使い方をすれば、研究開発を行う上で多くの指標を得ることができる。そこで、Thermo-Calcを用いた熱力学平衡計算を、B添加による鉄鋼材料の新規用途開発に適用した例^{12,13)}を示す。

3.1 Fe-B-C3元系計算状態図

鉄鋼材料に微量のBを添加すると焼き入れ性が向上し、炭素鋼にBを添加した場合には、ホウ炭化物が粒界に生成し組織に影響を及ぼすことは古くから知られている。しかし、Bがすべての炭化物を熱力学的に安定にすることについては、さほど注目されていない。それは、Fe-B-C3元系状態図は実験状態図集には限られた断面しか掲載されていないことが原因である。Ohtaniらが構築したFe-B-C3元系パラメータ¹⁴⁾を用いて状態図を計算すると、図3のようになる。Fe-0.1mass%B-C状態図では、同時に示したFe-C2元系に比べて共析点が低炭素側に移動し、 γ +セメンタイト領域も広

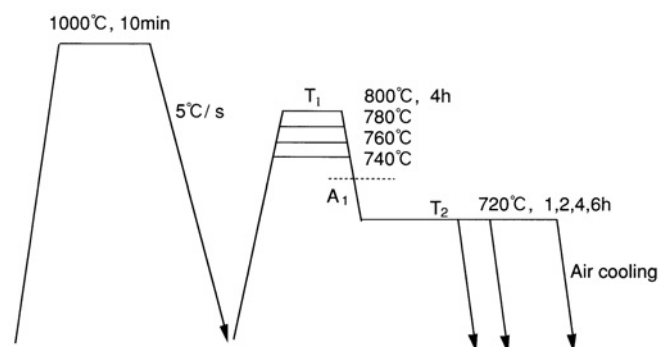


図4 球状化焼き鈍し焼鈍の熱処理条件

がり γ 単相領域が全くなくなる。従って、例えば0.8 mass% Cの共析鋼組成では、Bを40massppm添加しただけでセメンタイトが晶出するようになる。そこで、B添加により共析鋼組成で晶出するセメンタイトに注目し、共析鋼の球状化焼鈍 (Spheroidizing Annealing: 以下SAと略す) への影響を調査した。

3.2 実験方法

用いた試料は、Fe-0.8mass% CにBを0, 0.01mass%, 0.1mass%添加したもので、それぞれ0%B, 0.01%B, 0.1%Bと表す。これらは、真空溶解後1100°C, 30minで加熱、熱延で5mm厚のシートバーにして、図4の熱処理を行った。まず、初期組織を揃えるために1000°C, 10minの溶体化からの冷却でパーライト組織とし、Fe-C2元系のA₁変態点723°Cより高温 ($T_1 = 740 \sim 800^\circ\text{C}$) で4h保持後、A₁変態点直下の720°C (T_2 温度) まで5°C/minで冷却し、所定時間保持後に空冷した。

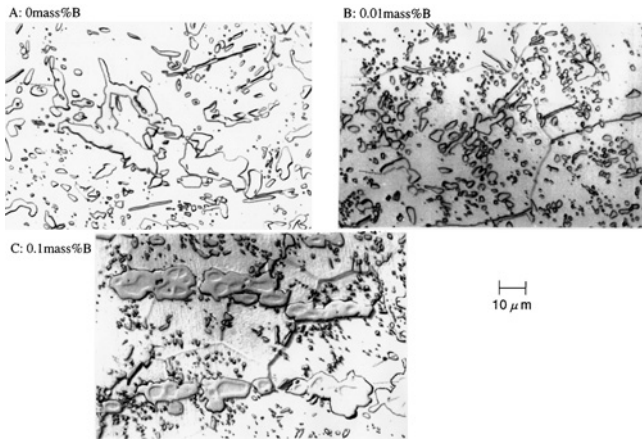
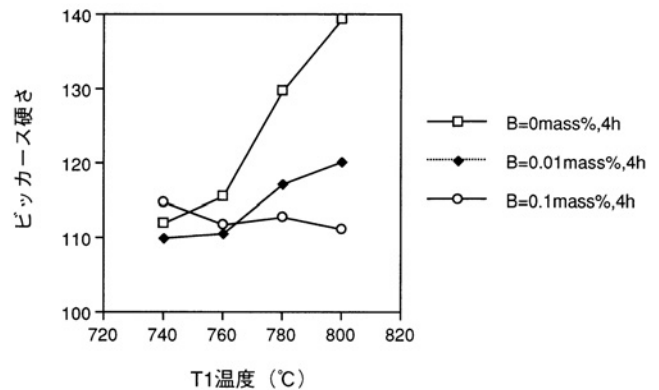
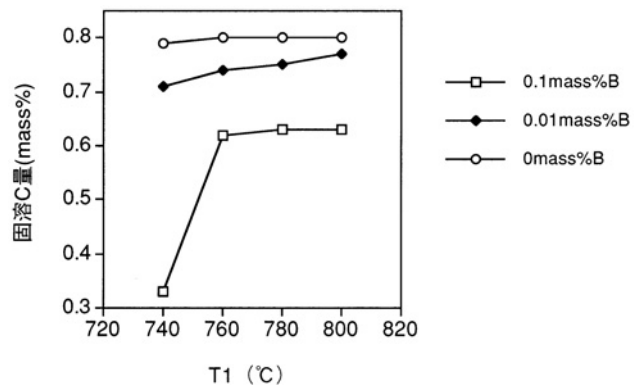


図5 球状化焼き鈍し焼鈍後L断面組織のB添加量による変化

3.3 共析鋼の球状化挙動に及ぼすBの影響

用いた3種の鋼のSA処理後の組織の代表例として、 T_1 温度 $=740^{\circ}\text{C}$ 、 T_2 温度 $=720^{\circ}\text{C}$ 、4h後のL断面光学顕微鏡組織を図5に示す。図より、0.01%Bの球状セメンタイトは、Bを添加しないものに比べて微細で個数も多くなる。また、0.1%Bは微細なセメンタイトとともに粗大なセメンタイトが生成し、しかもそれらの粗大析出物は内殻を有する二重構造であることがわかった。これらは、凝固偏析によりBを多く含んだ晶出セメンタイトを核として T_2 温度で析出したセメンタイトである¹²⁾。

次に、図6に T_2 処理時間4h後の硬さと T_1 温度との関係を示す。ここで、0%B、0.01%Bは T_1 温度の上昇とともに硬さが上昇しているが、その傾向はB添加により抑制される。さらに、0.1%Bについてはむしろ軟化しており、これらの硬度変化はB添加により共析反応が促進されたためと推察される。図7にこれらのSA条件における、 γ 相中の固溶C量を計算した結果を示すが、0%Bの場合、 T_1 温度での固溶C量はほとんど0.8mass%である。それにもかかわらず、図6で硬度が変化するのは明らかに未固溶セメンタイトの影響であり、 T_1 温度が高いと固溶C量が増え、冷却時に微細パーライトが生成するため硬度が上昇する。それに対して、0.01%Bはいずれの温度でも固溶C量が減少し、析出するセメンタイト量が増える。すなわち、 T_2 温度における球状セメンタイト析出核が増加し、共析反応が促進し短時間で球状化が達成される。従って、B添加により球状化の T_1 温度に対する感受性を抑え、球状化条件の温度範囲を広げる。これらはB添加量が多いほど顕著であるが、Bが炭化物を熱力学的に安定にして固溶C量を低減するという効果は、熱力学的観点からのBの新用途を示すものであり、今回紹介したSAプロセスへの活用のみならず、様々な炭素鋼への展開が期待される。


 図6 球状化焼鈍後の硬さへの T_1 温度の影響

 図7 球状化焼鈍 T_1 温度における γ 相中固溶C量のThermo-Calc計算結果

また、固溶C量は現状は分析することが困難であるため、熱力学平衡計算で推定することが非常に有効である。

4 市販熱力学平衡計算ツールの問題点と今後の動向

以上のように、計算状態図あるいは熱力学平衡計算の活用は新たなシーズ発掘においても有効であるが、これらは計算結果が正しいという前提のもとに成り立つ。それには、多元系の熱力学パラメータの構築が必要であるが、前述のように、「計算状態図」が1973年のCALPHAD発足以来の非常に新しい分野であることを考えれば、また、状態図研究者の努力により、近い将来には、安心して多元系の計算ができる時代がくると思われる。しかしながら、たとえ熱力学パラメータが構築されたとしても、計算状態図を利用するためには克服しなければならない“壁”があることも事実であり、簡単な例を挙げて説明する。

筆者が社内で熱力学平衡計算ツールの講習会を行う時に必ず使う例題がある。それは『Fe-Cr2元系状態図を作図せよ』である。Fe-Cr2元系状態図は、実験状態図も完成している

系であるが、特にThermo-Calcの計算方法が理解できて非常によい例題である。Thermo-Calcで計算する場合、Fe-Cr2元系のパラメータをデータベースから検索してきた後、何もしないで計算を開始するとエラーになり状態図は得られない。ここで、利用者は以下の2点を克服しなければ正解には到達しない。

まず、Fe-Cr2元系においてBCC相が2相分離するということをプログラムで指示する必要がある。次に、図8に示すように σ 相周辺・ γ ループ周辺・液相線周辺のそれぞれを計算しなければならない。つまり、Thermo-Calcでは、指定したX,Y軸の範囲を一筆書きのように境界線を辿りながら計算を進行させるので、状態図上で境界線が繋がっていない場合は、そこで計算は終了してしまう。すなわち、わかっていないと計算状態図が完成できないということになる。これらは現状のThermo-Calcの特徴であり欠点であるが、この2点は根本的に性質が異なる。すなわち、前者は利用者の知識の問題であり、後者は計算ロジックの問題である。計算ロジックの問題は、開発者によって改善される必要があり、アップグレードにより少しずつではあるが改善されつつある。

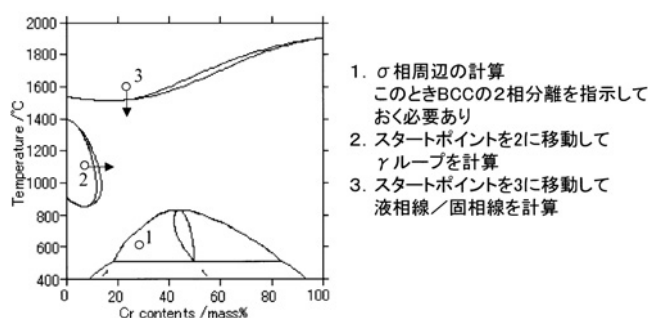


図8 Thermo-CalcによるFe-Cr2元系状態図の計算方法

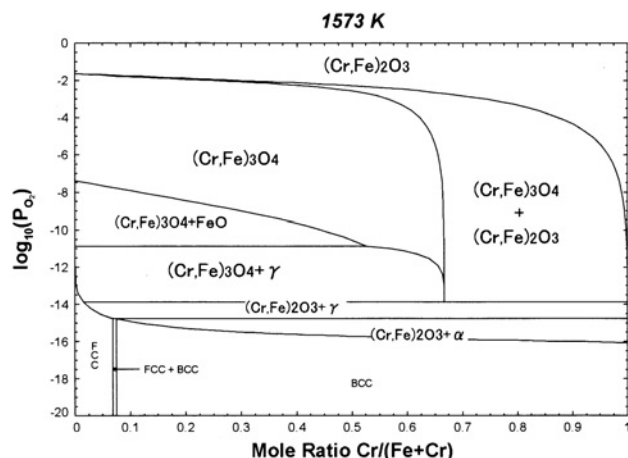
これらの問題については、2002年にアップグレードしたFact-Sage (Ver. 5.1) では、2相分離の指定は必要なものの、全領域の計算を一気にできるようなロジックになっている。さらには、FACTデータベースの利用により、図9に示したような酸化物・硫化物を含む状態図¹⁵⁾が計算可能なことが、Fact-Sageの大きな特徴であろう。すなわち、図2に示したように、Fact-Sageは多くの熱力学データベースが使用可能であるので、合金・酸化物・スラグと様々な系の計算を1つのシステムで行いたい場合は、Fact-Sageは最適なツールと考えられる。しかし、Fact-Sageは化学平衡計算であるので、材料研究者はやはりThermo-Calcを駆使する方がよいと思われる。例えば、2003年初年にリリース予定のThermo-Calcの新規バージョンでは、パラ平衡の計算が行えるコマンドも用意されるので、さらに材料開発に立脚した熱力学平衡計算ができるようになると思われる。

5 結言

熱力学平衡計算を用いれば析出挙動や添加元素による変態点の変動をあらかじめ予測でき、シーズ発掘を含む材料開発を効率的に行うことができることを述べた。さらに、使い方を工夫することによって、パーライト変態速度なども予測可能である¹⁶⁾。

一方で、前述のように、特に相変態挙動においては熱力学で与えられる情報には限界があり、速度論的な解析手法を併用する必要があると考えられる。速度論的手法としては、多くの現象を一般化して取り扱えるDICTRA¹⁷⁾という画期的な拡散律速変態解析手法が市販されている。これは、界面の異動しない脱炭挙動の解析は可能であるが¹⁸⁾、 $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態挙動を計算しても実験値とは一致しないのが現状である。こ

a) Fe-Cr合金の酸化挙動(1300°CのCr/P(O₂)状態図)



b) 50mole%Cr-Fe合金の1000°Cにおける酸化・硫化挙動

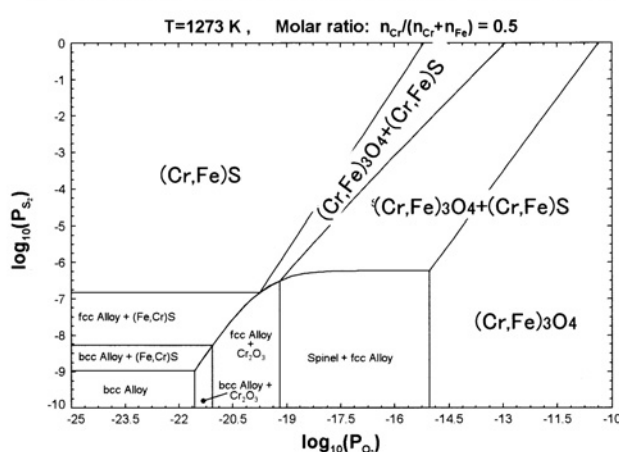


図9 Fact-Sageによる酸化物、硫化物を含むFe-Cr合金計算状態図

このような先人たちの提起した課題に、私たち現代の日本の鉄鋼技術者たちは応えねばならない。日本の鉄鋼技術は外国の先進技術を導入し、多くの苦難を克服して、世界をリードする独自技術を形成してきた。しかし一方では技術の展開を急いで、鉄の文化の形成には欠けるところがあった。今後は技術の継承と発展とともに、新たな文化を築くことが求められている。

鉄の文化を築き楽しむための方法の一つとして、鉄の文化そして科学・技術を物語るミュージアムの実現であろう。現代の文明を支える鉄を知ることは、技術と社会を知り考えることにつながる重要な起点になると期待される。鉄づくりの歴史を通して産業技術の歴史と人々の歴史の歩みを知り、未来に想いを馳せる活動の一助として、製鐵所の産業遺産を活用しながら「モノづくりの心を未来に運ぶ」産業技術継承の場の創設を期待する。

参考文献

- 1) ふえらむ, 都市景観特集号, 5 (2001) 11.
- 2) John Ruskin: Two Paths-Lectures on Art and Its Application to Decoration and Manufacture, (1859) (John Ruskin: Unto This Last and Other Writings, Penguin Classics, (1997) 所収)
- 3) 北九州市史編さん委員会, 北九州市史 近代・現代 産業経済II, 北九州市, (1992), 616.
- 4) ルートヴィッヒ・ベック著, 中澤護人訳: 技術的・文化的に見た「鉄の歴史」, たたら書房, (1968-1986)
- 5) 中澤護人: 鉄のメルヘン, アグネ, (1975)
- 6) 中澤護人: ふえらむ, 3 (1998) 9, 670.
- 7) 村松貞次郎: 感性の鉄文化, 鉄の博物誌 所載, 朝日新聞社, (1985)

(2003年5月8日受付)

ブックレビュー

材料学シリーズ 堂山昌男、小川恵一、北田正宏 監修
 入門 表面分析 — 固体表面を理解するための —
 吉原一紘 著
 2003年3月 (株)内田老鶴園発行
 A5判 224頁 本体価格3,600円(消費税別)

近年、種々の産業分野において、表面技術とそれを応用した製品は、多様化の途をたどるとともに、重要度が増しつつある。求められる表面機能には、耐食性や耐摩耗性、潤滑性、意匠性、絶縁性、濡れ性などが代表的であるが、最近では、ダイオキシンや汚れを分解する光触媒性、院内感染や食中毒を防止するための抗菌性、成形外科治療のインプラント材で必須である生体適合性など、きわめて多岐に及んでいる。こうした表面機能は、表面に形成される反応生成物や表面処理皮膜の元素や構造に支配されており、これらをいかに正確に評価し、制御できるかが機能創製のかぎである。最近では、ごく微細な欠陥、不純物、原子配列の乱れなども評価・制御すべき項目となりつつある。こうした要求に応える固体表面の分析ツールとして、走査型電子顕微鏡、透過電子顕微鏡、オーグエ電子分光法、X線光電子分光法、二次イオン質量分析法、電子線プローブマイクロアナリシスなどが欠くことの出来ない表面分析法として利用、定着されつつあり、表面技術分野の発展を側面から支えている。

こうした表面分析法は、固体に電子線、X線、イオンビームなどを照射し、それらと固体表面との相互作用によって発生する電子、光、イオンなどの信号を検出・解析して、表面の組成や構造を推定するものである。本書は、このような電子線、X線、イオンビームと固体の相互作用を基礎から平易に説明した固体表面の入門書であるが、原子レベルで表面観察可能な探針と固体表面の相互作用を利用した走査トンネル顕微鏡と原子間力顕微鏡も取り上げているとともに、表面分析事例の最新の成果もふんだんに取り入れている。特筆すべきことは、41頁ものスペースを割いて、付録として懇切丁寧に、固体分析の基礎知識として必須な「原子の構造」、測定スペクトルのピーク分離方法などの「データ処理」、電子線による結晶構造解析に必要な「構造因子とフーリエ変換」、さらには、実際の表面事例と解釈法を「演習問題」とし「その解答」を設けていることであり、固体表面及びその分析法の理解が深められる工夫がなされている。よって、本書は、長年にわたり、表面分析に取り組まれてきた著者の体験が最大限生かされた会心の表面分析の入門書であり、表面分析をこれから学ぼうとする人、現場で表面分析に従事している人のいずれにも、きわめて有益であるといえる。

(株式会社神戸製鋼所 材料研究所 中山武典)