



特集記事・7

ここまで来た計算科学の鉄鋼への応用

計算状態図による鉄鋼材料の合金設計

Alloy Design of Steels Based on Calculated Phase Diagrams

産業技術総合研究所
東北センター 主任研究員

及川勝成 Katsunari Oikawa

東北大学 工学研究科
助手

大沼郁雄 Ikuo Ohnuma

東北大学 未来科学技術
共同研究センター 教授

石田清仁 Kiyohito Ishida

1 はじめに

状態図を計算で求める手法は、CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams) 法と称され、それが提唱されてからすでに30年以上を経たが¹⁾、これが実際の材料開発に応用され、多くの大学や企業に利用されたのはここ10数年である。Thermo-Calc²⁾を始め、多元系状態図を計算するためのソフトウェアの開発もその進展に大きな役割を演じてきたが、鉄鋼材料だけでなく、Ni基、Ti基、Al基、Mg基、Cu基、はんだ合金等、状態図と熱力学に関するデータベースが次々と構築されている³⁾。本稿では、鉄鋼材料のデータベースを利用して合金設計を行った例として鉛フリー快削ステンレス鋼と高硬度耐摩耗鋼について紹介する。なお状態図を利用した非鉄材料の例については文献を参照されたい⁴⁾。

2 Pbフリー快削ステンレス鋼の開発

近年の環境問題への関心の高まりから、人体へ有害なPbの工業製品への応用が規制の対象となりつつある。現在、鉄鋼材料の切削性を改善するためにPbが添加されているが、ここでもPbを添加しない新しい快削鋼の開発が社会的に要請されるようになってきた。Pbに代わる切削性の改善物質として従来から知られているのはMnS、グラファイト、Ca酸化物等の物質で、近年ではBN等も切削性改善効果が報告され、構造用鋼では積極的なPbフリー快削鋼の開発が行われている。ステンレス鋼ではMnSを分散したSUS303、SUS430Fなどの快削ステンレス鋼があるが、MnSは化学的に不安定な化合物でステンレス鋼の特徴である耐食性を著しく劣化させる他、溶接性や冷間加工性に対しても悪影響を及ぼすことが知られている。Ti₄C₂S₂は、ステンレス鋼⁵⁾や構造用鋼⁶⁾などで被削性を改善することが最近報告され、また

MnSより化学的に安定な化合物である。ステンレス鋼中にはC、Sと親和性の強いCr、Mnが必須元素として含まれるため、Ti、C、Sが添加された合金中には様々な炭化物や硫化物が生成する可能性がある。ここでは、Ti₄C₂S₂を分散したPbフリー快削ステンレス鋼の開発へのCALPHAD法の適用について紹介する。

2.1 チタン炭硫化物を利用した合金設計

著者らは、CALPHAD法によりステンレス鋼中の硫化物や炭化物の相平衡を計算することができる熱力学データベースを開発し⁷⁻⁹⁾、Pbフリー快削ステンレス鋼中における硫化物、炭化物の安定性を予測することに応用した。Fig. 1は、ステンレス鋼中にTi、C、Sを添加した時に形成する可能性がある典型的な炭化物、硫化物の溶解度積の計算結果を示し

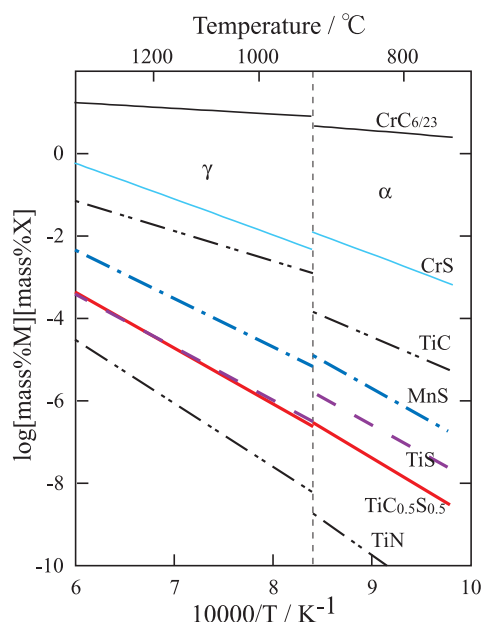


Fig. 1 Calculated solubility products of carbides and sulfides in steel

ている¹⁰⁾。各化合物の溶解度積は互いに接近しており、組成バランスや熱処理により生成する化合物が変化することが容易に推察される。Fig. 2はフェライト系ステンレス鋼であるSUS430をベースとした合金の800℃における等温断面状態図である。Fig. 2 (a) からフェライトマトリックス中に $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ のみが析出する $\alpha + \text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ 2相領域は非常に狭く、実際の製鋼工程において $\alpha + \text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ 2相領域で成分コントロールすることは困難であることが示唆される。また、非常に硬い化合物である TiC や M_{23}C_6 などの炭化物は、工具摩耗を助長すると考えられ、被削性の観点からその析出を避ける必要がある。つまりFig. 2 (a) の青色で塗りつぶされた組成領域は、快削鋼として適さないと推察される。更に、 MnS や M_{23}C_6 の析出は耐食性を劣化させることから、赤色で塗りつぶされた組成領域は、耐食性の観点から適さないと考えられる。従って、被削性や耐食性への影響が小さい TiS が共存する $\alpha + \text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2 + \text{TiS}$ 相領域中で、 $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ がより多く析出する領域(緑色)がステンレス快削鋼として有望であると期待される。

Fig. 2 (a) のFe-0.21Si-16.5Cr-0.7Mn-0.55Ti-C-Sを基本組成とし、Mnを増量およびTiを減量した場合の状態図をFig. 2 (b)、2 (c) にそれぞれ示している。Mnを増量した場合、Fig. 2 (b) のように状態図の形状はほとんど変化しない。一方、Tiを減量した場合、Fig. 2 (c) のように赤色の領域が大きく広がることが予測される。このように、 $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ を分散した合金の設計のための $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ を生成するのに必要なTi量、およびそれに最適なC、S量を計算により求めることが

可能となっている。

2.2 フェライト系Pbフリー快削ステンレス鋼の被削性と耐食性

上記の合金設計指針のもとに、幾つかの合金を溶製し、その被削性や耐食性などを比較した⁵⁾。Fig. 3は、旋削試験による工具の逃げ面摩耗を評価した結果を示している。Alloy Iは、合金組成がFig. 2 (a) 中にIで示された点に近い組成で、 $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ が多く析出している。Alloy IIはCをほとんど含まず、合金組成がFig. 2 (a) 中にIIで示された点に近い組成で TiS が多く析出している。Alloy IIIは、Alloy IのTi、S濃度を固定しC濃度を0.154%まで増量した合金で、 M_{23}C_6 が多数析出する合金である。詳しい切削条件は、原著論文⁵⁾を参照していただきたいが、 $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ が多く析出したAlloy Iの工具摩耗量が他の合金と比較して少なく、Pbを分散させたSUS430+Pbに匹敵することが明らかとなった。このことは、 $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ が被削性を改善する詳細な原因は現在検討中であるが、工具刃先にTiを主とする安定な構成刃先が出来やすいことが指摘されている^{6,11)}。Fig. 4は、塩水噴霧試験後の試料外観を示したものである¹²⁾。 MnS が分散しているSUS430Fは、発錆が認められるのに対し、Alloy IはSを0.2%含んでいるのにも関わらず発錆が認められず、基本組成であるSUS430と同様の外観を示している。これより $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ は、SやCの添加による耐食性の劣化を防ぐのに有効なこともわかった。開発鋼(Alloy I)は、被削性、耐食性だけでなく機械的性質や冷間加工性もSUS430Fより優れることも明らかとなっている^{13,14)}。

著者らは、このようなCALPHAD法による合金設計を応用し、Pbフリー快削ステンレス鋼だけでなく、 $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ を分

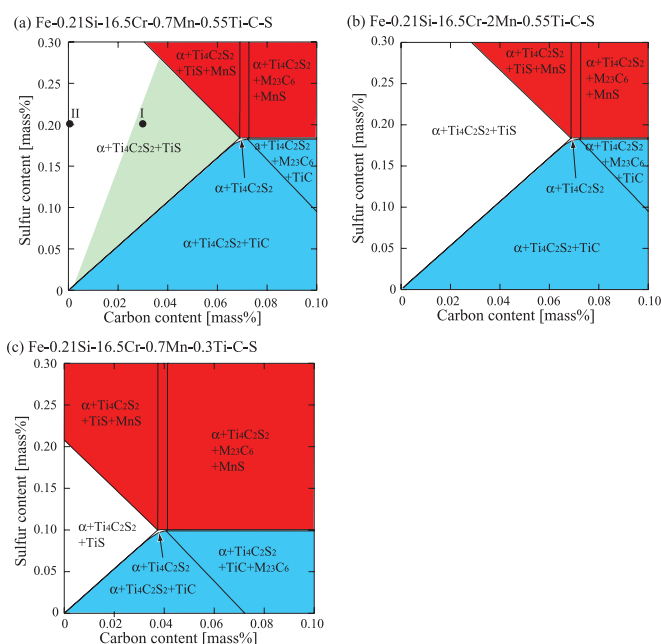


Fig. 2 Calculated isothermal section diagrams at 800℃ for SUS430-based alloy

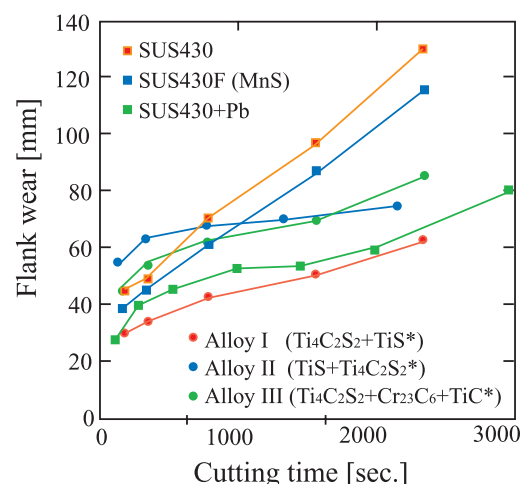


Fig. 3 Comparison of the flank-wear curves of P20 tools

散させたインバー合金¹⁵⁾、Ti合金、Ni合金の快削化にも成功している。

3 CDCプロセス(炭化物分散浸炭法)による高硬度耐摩耗鋼の開発

切削工具鋼として広く利用されている高速度鋼は、W、Mo、V、Crなどの合金元素により形成される炭化物の2次析出硬化を利用した耐熱・耐摩耗性に優れた鋼である。通常、溶解法により製造されるために、凝固時の偏析や粗大な1次炭化物の晶出、さらに共晶反応による不均一な炭化物相の形成が強度と靱性を損なう原因となる。機械的性質を向上させるためには、

- (1) 析出物を微細かつ均一に分散させる
- (2) 母相の結晶粒を微細にする
- (3) 炭化物の析出量を増やす

ことが肝要である。そこで著者らは計算状態図から予測できる相平衡、相分率および平衡組成に関する情報を活用して組織制御を行い、炭化物を均一に分散させる手法である炭化物分散浸炭法 (Carbide Dispersion Carburising Process, 以下CD浸炭法) により、1000を上回るビッカース硬度を有する高速度鋼の開発を行った。

3.1 CD浸炭法の原理

Fig. 5に安定なMC炭化物が形成されるFe-M-C系状態図と種々の組成の合金を浸炭したときに形成される組織を模式的に示した。通常の肌焼鋼に代表される浸炭材は、(a)図に示されるように γ 相の表面を高炭素濃度に浸炭し焼入れにより硬度を得るが、(b)、(d)図に示したようにあらかじめMo、Vなどの炭化物形成元素Mを多量に添加した合金に浸炭処理を施すと、 γ 相中に高硬度の炭化物が微細に分散した組織を得ることができる。Fig. 6はFe-10Mo-5V-2C (mass%)の合金を(a)溶解法と(b)CD浸炭法で作製した

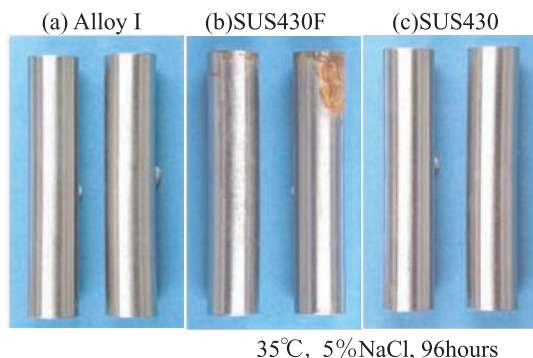


Fig. 4 Appearance of test pieces after salt spray test

組織である。溶解法の凝固時に形成される晶出炭化物と異なり、CD浸炭材中に見られる炭化物は微細かつ均一に分散し、その結果マトリックスの結晶粒径も5 μ m以下の微細な多結晶組織が得られるため、機械的性質の大幅な改善が期待でき

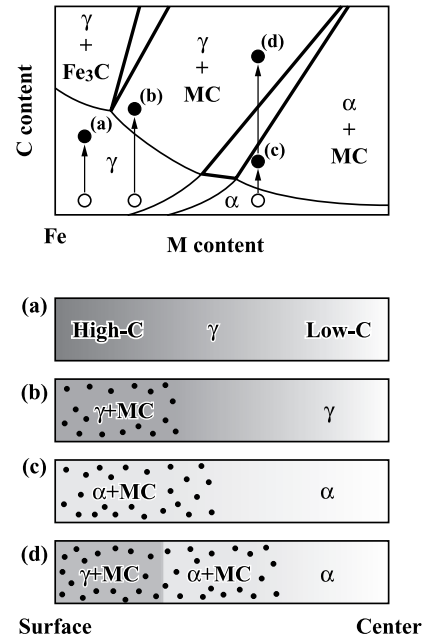
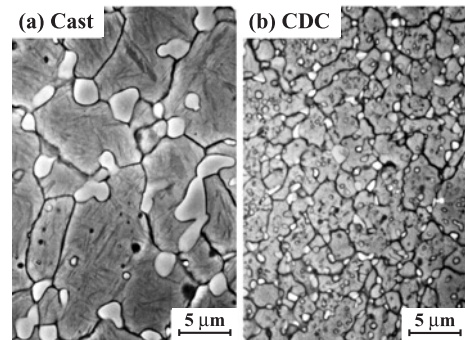


Fig. 5 Outline of CDC process



(c) Calculated Phase Diagram

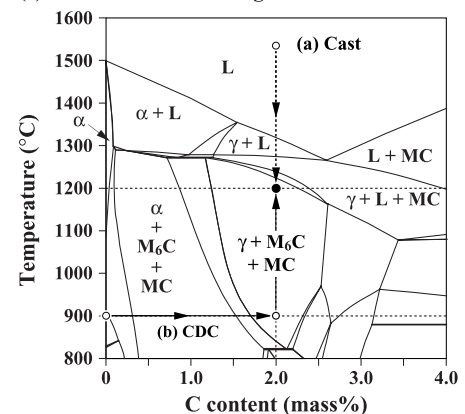


Fig. 6 Comparison between (a) Casting and (b) CDC process (Fe-10Mo-5V-2C (mass%))

る。さらに、浸炭前の材料は炭素含有量が少ないため溶解加工が容易であり、最終製品形状の直前に浸炭処理を行えば、従来の溶解法において必要とされる造塊一熱間加工などの製造管理が大幅に省略できる事や、複雑な形状を有する部品でも簡単に製造できるなどの利点を有している。

3.2 計算状態図による合金設計と熱処理

高速度鋼の性質は、高硬度の1次炭化物の量と焼入れ焼戻し熱処理による2次硬化によって大きく左右される。従来、高速度鋼の合金組成の設計には、炭化物形成元素と炭素量のバランスを表す経験式が用いられてきた。例えば、MC、 M_6C 炭化物を適量形成させた上で、焼入れした高速度鋼のマトリックスの組成が一定になるように炭素量を定める。さらに、その合金組成の溶融開始点をStevenの式¹⁶⁾によって推定し、焼入れ温度を決定する方法などが採られてきた。著者らは、このような合金・熱処理設計を熱力学平衡計算²⁾を利用して行った。Fig. 7はFe-10Mo-5V (mass%) 合金に浸炭を施して炭素濃度の異なる試料を作製し、1200℃で20分間保持した後、焼入れた試料の構成相と相分率の計算結果および、焼入れ、焼戻し材のビッカース硬度を表している。計算結果から炭素濃度が低すぎる場合には α 相が混在することが予測される。その結果、焼入れ、焼戻し材共に十分な硬さを得ることができない。逆に、炭素量が過剰になると熱処理温度が溶融点を超過し、粒界が完全に溶けてしまうため靱性の低下を招く。高速度鋼の焼入れは、通常溶融点付近の高温から行われるので、計算状態図に基づいた合金組成の選定と温度管理により、新しい種類の高速度鋼の設計が容易に行える。

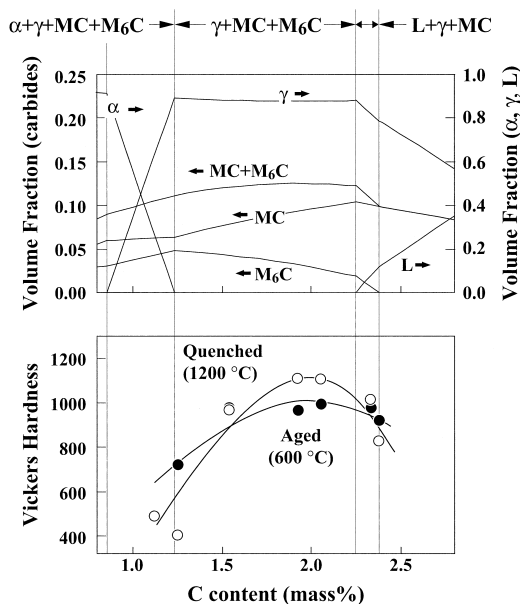


Fig. 7 Phase fraction and Vickers hardness of CDC alloys

また、計算状態図を利用すれば、溶融点のみならず、焼入れ時の未固溶炭化物の種類と量、および、マトリックス γ 相中の固溶炭素量が予測できる。高硬度のMC型炭化物量は耐磨耗性の改善に大きく寄与する。また、著者らの実験によれば M_6C 炭化物を共存させると炭化物が微細に分散するため、靱性の改善が期待できる。計算状態図を利用すれば、Fig. 7に示した通り、焼入れ熱処理時のMCおよび M_6C 未固溶炭化物の体積分率が推定できる。さらに、Fig. 8に示したように、マトリックス γ 相の固溶炭化物量も同時に計算できるので、焼戻し時にマルテンサイト基地から析出する特殊炭化物による2次硬化の制御も可能である。Fig. 8は浸炭後の試料の炭素濃度が1.2 mass %および2.0 mass %となる場合を想定して、焼入れ温度を1200℃に設定した場合の計算状態図である。 γ +MCおよび γ +MC+ M_6C の領域にマトリックス γ 相中に固溶する炭素の等濃度線を示した。Fe-Mo-V系の浸炭材においては、焼入れ時の固溶炭素量が0.8 mass %近傍で最高硬さを記録し、また、MCと M_6C 炭化物を適度に共存させた試料で微細かつ均一な炭化物分散組織が得られることから、計算状態図中に示した領域がそれぞれの条件を満足する最適な合金組成であることが予測できる。

3.3 CD浸炭材と溶解材の比較

計算状態図を利用した合金設計を行い、CD浸炭材2種(CDC鋼A, CDC鋼B)を開発した。比較材として代表的なMo系高速度工具鋼であるJIS SKH51 (AISI M2)を選定し、耐磨耗性、靱性および焼戻し硬さを比較した結果をFig. 9示す。2種のCD浸炭材とともに従来の浸炭材よりも優れた耐磨耗性を示し、さらに、比較材SKH51を凌ぐ靱性を得ている。粉末ハイスと比較しても、いずれも優れた特性を有することが明らかになった。焼戻し硬さは、従来の高速度鋼と同様に550～600℃の焼戻しで最大の2次硬化が得られ、CDC鋼A種については、ビッカース硬度が鉄鋼材料としては最高レベ

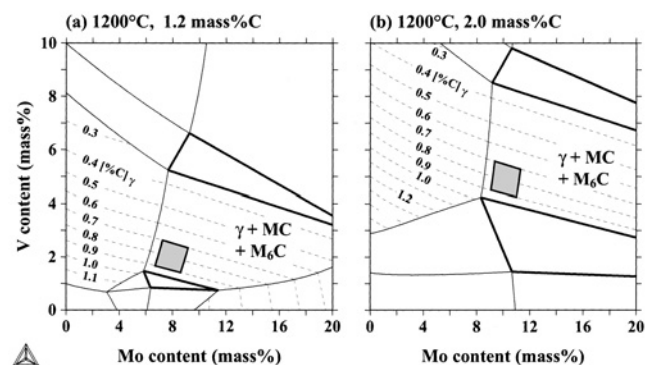


Fig. 8 Calculated phase diagrams and optimized compositions for CDC process

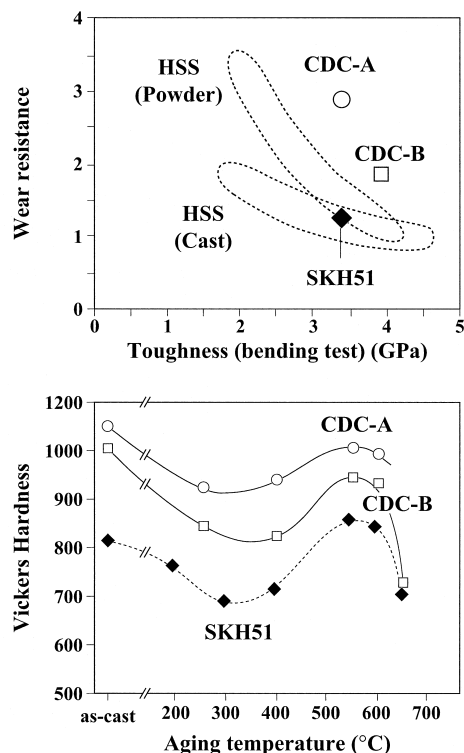


Fig. 9 Comparison of wear resistance and Vickers hardness between CDC and conventional alloys

ルの1000に達した。この技術を利用して、稲刈り用のコンバインカッターをはじめ、実用化が始まっている¹⁷⁾。

4 おわりに

計算状態図を利用した鉄鋼材料の開発例について紹介した。材料開発だけでなく、鉄鋼製錬や介入物予測さらに熱処理、組織制御などCALPHAD法は広く利用されている。しかしその基本であるデータベースには実験データが少ないために信頼性に乏しい系もある事を十分承知して利用することが必要である。データベースを構築する側にとってこのような系では実験、解析を行い、少しでも精度の良いシステム構築を目指しているが、時間がかかる事をご理解いただきたい。また最近では計算状態図とPhase field法を結びつけた組織形成予測手法も大きな成果を挙げている¹⁸⁾。今後のますますの発展に期待したい。

参考文献

- 1) L. Kaufman and H. Bernstein : Computer Calculation of Phase Diagrams, New York, Academic Press, (1970)
- 2) B. Sundman, B. Jansson and T. O. Anderson : CALPHAD, 9 (1985), 153.
- 3) 石田清仁, 大沼郁雄 : 第180・181回西山記念技術講座, (2004), 1.
- 4) X. J. Liu, K. Oikawa, I. Ohnuma, R. Kainuma and K. Ishida : J. Metals, December (2004), 53.
- 5) K. Oikawa, H. Mitsui, T. Ebata, T. Takiguchi, T. Shimizu, K. Ishikawa, T. Noda, M. Okabe and K. Ishida : ISIJ Int., 42 (2002), 806.
- 6) 渡里宏二, 垣見治則, 松本齊 : まてりあ, 41 (2002), 57.
- 7) K. Oikawa, H. Mitsui, H. Ohtani and K. Ishida : ISIJ Int., 40 (2000), 182.
- 8) H. Ohtani, K. Oikawa and K. Ishida : High Temp. Mater. Processing, 19 (2000), 197.
- 9) K. Oikawa, H. Mitsui, T. Ebata, T. Shimizu and K. Ishida : Proc. 4th Stainless Steel Sci. Market Cong., 2 (2002), 40.
- 10) 光井啓 : 東北大学博士学位論文, (2004)
- 11) 滝口常美, 江幡貴司, 石川浩一, 清水哲也 : 材料とプロセス, 17 (2004), 412.
- 12) 清水哲也, 石川浩一, 野田俊治, 及川勝成, 石田清仁 : 電気製鋼, 73 (2002), 121.
- 13) T. Ebata, T. Shimizu, K. Oikawa, H. Mitsui and K. Ishida : Proc. 4th Stainless Steel Sci. Market Cong., 2 (2002), 81.
- 14) T. Ebata, T. Takiguchi, T. Shimizu, K. Oikawa, H. Mitsui and K. Ishida : Adv. Eng. Mater. in press.
- 15) R & D まてりあ : まてりあ, 42 (2003), 3.
- 16) G. Steven et al., : Trans. Am. Soc. Met., 57 (1964), 925.
- 17) 大沼郁雄, 貝沼亮介, 石田清仁, 林田敬一, 大友久雅 : まてりあ, 38 (1999), 254.
- 18) 小山敏幸 : ふえらむ, 9 (2004), 本号.

(2004年9月13日受付)