

入門講座

状態図(相変態編)—自信を持って使うための熱力学的基礎-11

熱力学平衡計算を用いた薄鋼板の析出挙動解析の現状

Current Progress in Analysis of Precipitation Behavior in Steel Sheets Using Thermodynamic Calculation

山下孝子
Takako Yamashita

JFE スチール (株) スチール研究所
主任研究員

1 緒言

本解説シリーズ“状態図(相変態編)”では、熱力学パラメータおよびデータベースの記述方法や市販ツールの解説など基礎的問題等について取り上げられてきた。シリーズ後半に入ってから、それぞれの材料分野における応用例・現状を紹介する。ここでは、薄板鋼板開発における状態図計算利用の現状を述べるが、熱力学的解析の適用が比較的容易な析出挙動を取り上げる。

本題に入る前に、まず、鉄鋼各社への状態図計算(熱力学平衡計算)ツールの導入について触れなくてはならない。これまでの解説で紹介されている Thermo-Calc, Fact-Sage (旧 Chem-Sage) などの市販の計算ツールは、1990 年に入るまではいずれも主に大学で利用されていた。これらが、鉄鋼各社で使われるようになったのは～1995 年であり、当時の薄板研究者の間で盛んに議論されていた IF 鋼板 (Interstitial Free: 以下 IF 鋼と略す) の析出挙動の解析が、各社におけるこれらツールの導入の目的の 1 つであったことは言うまでもない。しかしながら、当時市販されていた熱力学データベースには、S 系のパラメータは標準自由エネルギーですら入っておらず、IF 鋼の析出挙動は計算不能であった。

そこで、本稿では、IF 鋼の機械的特性に影響を及ぼす MnS, TiS, $Ti_4C_2S_2$ などの析出挙動解析への熱力学平衡計算の適用を例に、S 系析出物の熱力学パラメータの構築および計算を用いた解析の現状について紹介する。

2 鉄鋼材料における Ti 系硫化物・炭硫化物の溶解度積(熱力学パラメータ)の評価

以上の背景より、IF 鋼の析出挙動解析については、1993 年に完了した日本鉄鋼協会の極低炭素鋼板研究部会を中心に、精力的に研究された¹⁾。中でも、熱力学平衡計算ソフト

Thermo-Calc²⁾を用いて、Ti 系炭化物・炭窒化物・硫化物・炭硫化物の析出挙動の研究も多くなされた^{3,4)}。特に、吉永らによる TiS, $Ti_4C_2S_2$ の溶解度積の算出および析出挙動に関する研究⁵⁾は、当時、TiS や $Ti_4C_2S_2$ の溶解度積に関する研究が乏しく、それ以前に求められた Liu らの溶解度積⁶⁾では IF 鋼の析出挙動を再現できなかったため、画期的な研究であった。しかしながら、吉永の溶解度積を用いても Ti と Mn の両方を含む IF 鋼の成分系では実験値と一致せず⁷⁾、これらの溶解度積についてはなかなか結論が出なかった。

その後、薄板分野の研究の関心はハイテン材の開発へと急激に移行してしまったため、この問題は忘れ去られたかようになっていったが、熱力学・状態図関係の分野では、その後も地道な検討が続けられた。

まず、1998 年に Miettinen⁸⁾, Hillert⁸⁾, Turkdogan⁹⁾, Fisher¹⁰⁾らの研究をベースに再構築した Fe-Mn-S 系の熱力学パラメータを発表した¹¹⁾。これらのパラメータは、Thermo-Calc 用に独自で開発した Fe, Ti, Al 基合金の熱力学データベースを提供している、英国 Thermo-Tech 社の鉄系データベース: FE-DAT にも収録されている。一方、Liu らは、前述の TiS, $Ti_4C_2S_2$ の溶解度積の発表後、すぐに自らの値を修正する報告を 1990 年に発表し¹²⁾、Ti 系の硫化物・炭硫化物の溶解度積については混沌とした。

これらの問題の決着は極く最近になってからであり、まず、東北大学において、Fe-Ti-S 3 元系の熱力学的解析により、信頼性の高い γ 相と平衡する TiS の溶解度積が求められた¹³⁾。この研究では、FeS-TiS の擬 2 元系状態図が再構築され (図 1)、TiS に Fe が従来考えられていたよりも多く固溶することが明らかとなり、 γ 域における TiS の固溶度が大きく改善された。図 2 に、これまでに報告された γ 相の TiS の溶解度積をまとめて示す。

また、 $Ti_4C_2S_2$ の溶解度積も新たに評価された^{14,15)}。これまでに報告された $Ti_4C_2S_2$ の溶解度積をまとめて図 3 に示す

が、吉永らの溶解度積は、 TiS 、 $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ ともに温度勾配が他のものと異なることが明らかである。一方、1990年に再構築されたLiuらの値¹²⁾、及川ら¹⁴⁾およびIorioら¹⁵⁾の $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ 溶解度積はいずれもよく一致している。

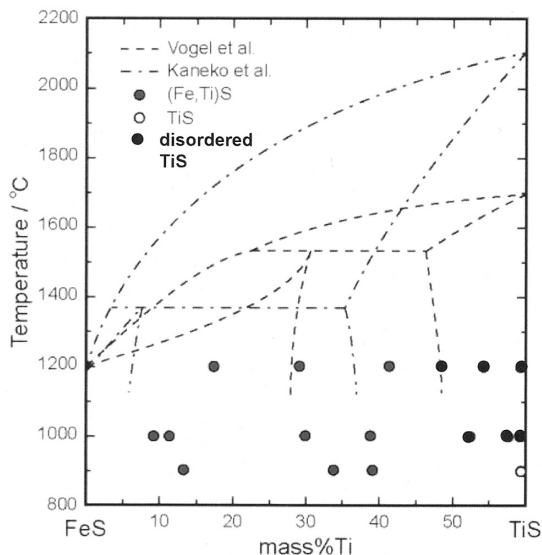


図1 FeS-TiS擬二元系状態図¹³⁾

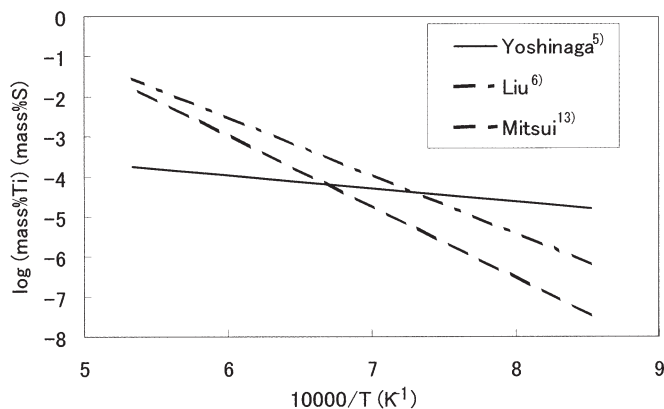


図2 TiSの溶解度積

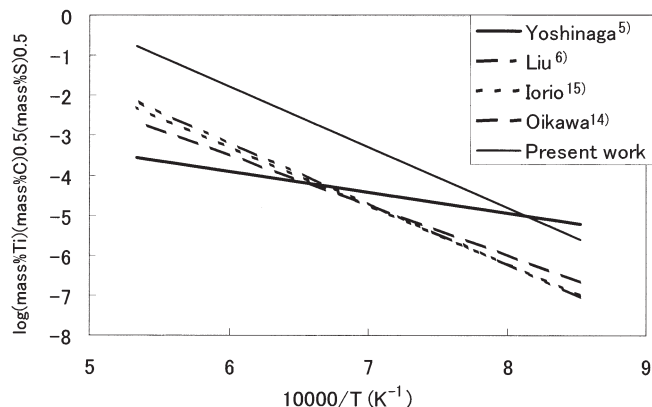


図3 $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ の溶解度積¹⁷⁾

3 Fe-Ti-Mn-S系の硫化物の熱力学パラメータの構築

以上の検討により、 MnS 、 TiS 、 $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ の熱力学パラメータが構築されたことになるが、IF鋼の計算においては1つ問題が残る。それは、TiとMnを含む鋼の場合、Ti、Mn系硫化物、すなわち、Ti-Mnの相互作用パラメータが評価されていない。Ti系IF鋼では、実際に TiS (NiAs型硫化物)へMnが固溶することが確認されている¹⁶⁾。

そこで、著者らは、1993年以降に発表されたこれらの溶解度積を用いて、実用的なIF鋼の析出挙動を予測可能な熱力学パラメータを再構築した。特に、NiAs型硫化物：(Fe, Ti) SへのMnの固溶を考慮し、MiettinenのFe-Mn-S 3元系パラメータをベースに、東北大学のTiS溶解度積を追加し、(Fe, Mn, Ti) Sの熱力学パラメータを新たに構築した。さらに、詳細は省略するが、 $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ の溶解度積を熱延板の析出挙動に一致するように再構築することによって(結果は図3中に追記)、問題となっていたIF鋼組成の熱延工程における析出挙動が、熱力学平衡計算で予想可能になった¹⁷⁾。

4 実機熱延板の析出挙動の予測

これまでに構築した各相の熱力学パラメータを用いて、山田らの実験結果⁷⁾を再現する計算を行った。結果を図4に示す。図より、 α 相に入るとCの固溶限が増加し $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ が急激に安定になり、TEM観察において(Ti, Mn) Sから $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ への変化が観察されている700℃では、(Ti, Mn) Sではなく $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ が安定析出物であることが再現できていることがわかる。ここで、(Ti, Mn) SとはMnを固溶したTiSであり、化学量論相のTiSとは異なる。また、各析出物の溶

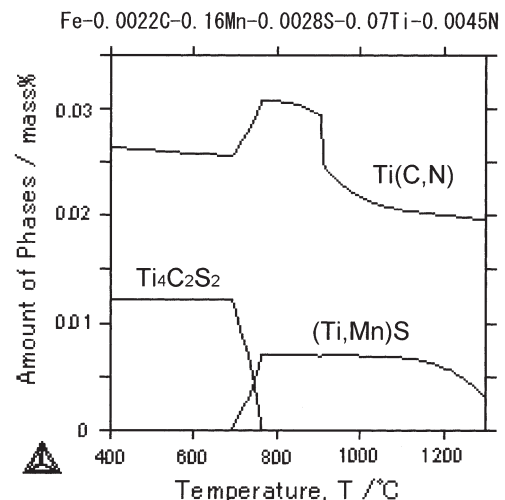


図4 山田らの実験鋼の析出挙動計算結果

解度積は α 相へは γ 相のものを外挿している。

比較のために、Iorioらによる $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ の溶解度積¹⁵⁾を用いた場合の、温度による析出挙動を計算した結果を図5に示すが、Iorioの溶解度積では、全温度域において $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ および TiS が安定であり、 $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ は450℃以下でしか析出せず、山田らの実験結果と一致しない。これらの熱延鋼板の析出挙動と熱力学平衡計算との不一致は、及川らにより、加工による $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ の核生成の促進および TiS と MnS の析出駆動力の近接による準安定相の核生成が優先されるためと指摘されている¹⁴⁾。

ここで、1993年当時にIF鋼を研究されていた研究者は、図4の計算結果がこれまでの理解と異なるという違和感をもたれた方も多いであろう。図6に、一般的なIF鋼の成分系(0.0015%/C-0.13%/Mn-0.04%/Ti-0.006%/S-0.0020%N)の試料の析出挙動を、著者らが新たに構築したパラメータで計算した結果(a)、および1989年に発表されたLiuらの TiS 、 $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ 溶解度積を用いた長谷部らによるデータベース³⁾を用いて計算した結果(b)を示す。(c)は(b)のデータベースの TiS 、 $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ の溶解度積のみ吉永らの値に変更して計算したものを示すが、用いた溶解度積によって、その析出挙動は全く異なり、場合によっては析出する温度領域が逆転していることがわかる。1993年当時はLiuあるいはYoshinagaらの溶解度積で計算されたものが多く、このパラメータは $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ が非常に安定に見積もられている、あるいは温度依存性が適切でないために、このような誤解を招いたと考えられる。

図6(a)で用いた熱力学パラメータの検証のために、計算に用いたものと同一組成の熱延板、およびスラブ再加熱温度である1200℃に保持後水冷した試料の、レプリカ/TEMによる析出物分析結果を図7に示す。1200℃から水冷したも

のは比較的粗大な $(\text{Ti}, \text{Mn})\text{S}$ と $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ しか析出していないのに対して、熱延後のものは微細な $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ が析出していることがわかる。このように、実用的なIF鋼の組成に近い $(\text{Ti}, \text{Mn})\text{S}$ 、 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 、 $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ の共存する系においても、各元素の析出量計算結果は実験値とよい一致を示す。以上より、図4の計算で求められる析出物形態の温度変化から推測できるように、 $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ は圧延時あるいは巻き取り時に析出していると考えられる。

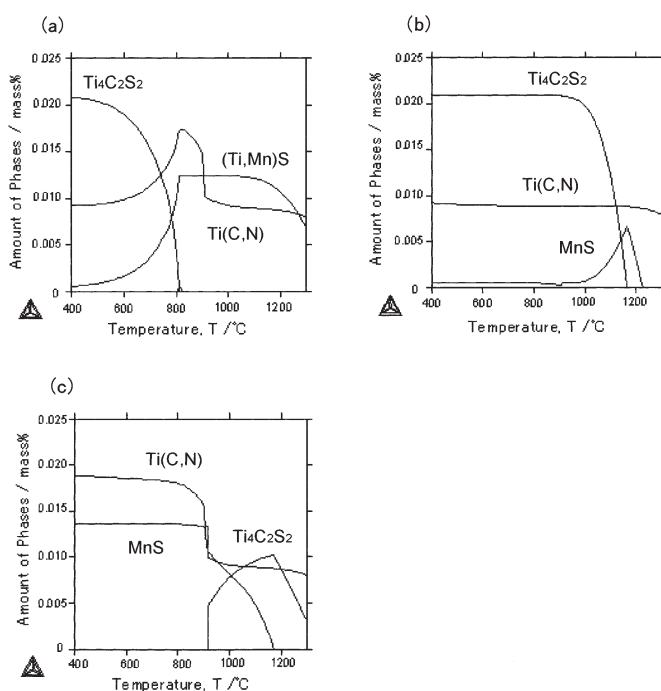


図6 IF鋼の析出挙動計算結果

(a) 熱延板用に評価したパラメータで計算したもの

(b) Liuらの溶解度積による長谷部らのデータベースで計算

(c) 吉永らの TiS 、 $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ 溶解度積を使用

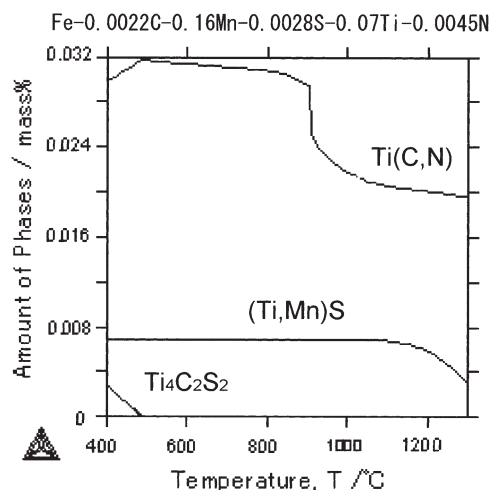


図5 山田らの実験鋼の析出挙動計算結果
($\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ のパラメータにIorioの溶解度積¹⁵⁾を使用)

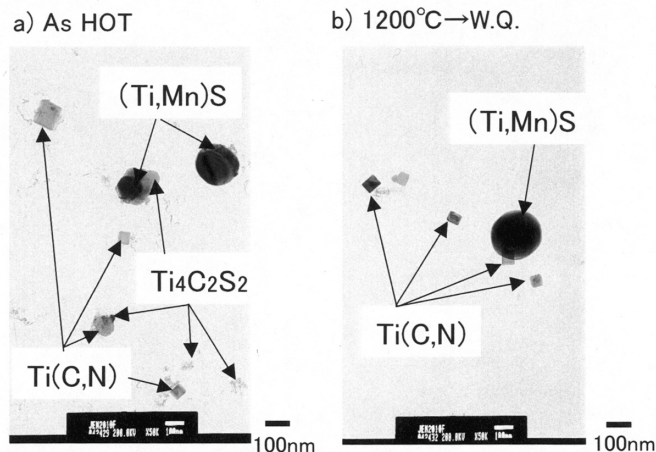


図7 IF鋼熱延板および1200℃で溶体化後水冷した試料のレプリカ/TEM観察結果

5 まとめ

薄鋼板における熱力学平衡計算の現状として、鉄鋼各社へのThermo-Calc導入のきっかけともなったTi添加IF鋼の析出挙動の解析について、10年以上が経過してようやく結論が見えてきたことを紹介した。このようにTi添加IF鋼は、TiとMnが微妙なバランスでCとSを取り合い、さらに、ちょうど熱延の温度範囲でTiが形態変化を起こすなど、熱力学的には非常におもしろい材料である。しかし、それゆえ操業条件によって析出挙動が大きく異なることも予想されるが、今後は、これらの析出挙動が計算で予測可能と考えられる。

終わりに、Thermo-Calcなどのツールの普及により、簡単に多元系の状態図が手にいれることができるようになったが、計算を行う上で最も重要なのは、熱力学パラメータの有無である。すなわち、“データありき”であることを忘れてはならない。最後に、熱力学平衡計算ツールを利用する者として、熱力学パラメータや状態図を評価してくださっている日本中、世界中の研究者に、心より感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 極底炭素鋼板研究部会研究報告書, 日本鉄鋼協会, (1993)
- 2) B. Sundman, B. Jansson and J.-O. Andersson : CALPHAD, 9 (1985), 153.
- 3) 長谷部光弘, 村上信義, 小林俊雄: 極底炭素鋼板研究部会報告書, 日本鉄鋼協会, (1993), 13.
- 4) 川崎薫, 佐柳志郎, 瀬沼武秀, 赤松聡, 吉永直樹, 秋末治: 鉄と鋼, 79 (1993), 76.
- 5) N. Yoshinaga, K. Ushioda, S. Akamatsu and O. Akisue : ISIJ Int., 34 (1994), 24.
- 6) W.J. Liu and J.J. Jonas : Metall.Trans. A, 20 (1989), 1361.
- 7) 山田克美, 新倉正和: 鉄と鋼, 81 (1995), 41.
- 8) M. Hillert and L.-I. Staffansson : Metall. Trans. B, 7B (1976), 203.
- 9) E. T. Turkdogan, S. Ignatowicz and J. Pearson : J. Iron and Steel Inst., 180 (1955), 349.
- 10) M. Fisher and K. Schwerdtfeger : Metall. Trans. B, 9B (1978), 631.
- 11) J. Miettinen : CALPHAD, 22 (1998), 257.
- 12) W.J. Liu, J.J. Jonas, D. Bouchard and C.W. Bale : ISIJ Int., 30 (1990), 905.
- 13) 光井啓, 及川勝成, 大沼郁雄, 貝沼亮介, 石田清仁: 材料とプロセス, 15 (2002), 612.
- 14) K. Oikawa and K. Ishida : Proceedings of the 13th National Symposium on Phase Diagrams China-Japan Joint Symposium on Phase Diagrams, Materials Design and Their Applications, in Xiemen, (2006) 162.
- 15) L.E. Iorio and W.H. Garrison. Jr. : ISIJ Int., 42 (2002), 545.
- 16) 山下孝子, 安原英子, 佐藤進: 材料とプロセス, 15 (2002), 1277.
- 17) 山下孝子, 奥田金晴, 安原英子, 佐藤馨: 鉄と鋼, 投稿中

(2007年1月23日受付)