



入門講座

平衡状態図の活用 - 2

状態図を読み取ろう 合金白鑄鉄の状態図と凝固組織

To Predict the Microstructure from Phase Diagram
Phase Diagrams and Microstructures of Alloyed White Cast Irons

山本 郁
Kaoru Yamamoto

久留米工業高等専門学校
材料システム工学科
教授

1 はじめに

鋼だけでなく鑄鉄においてもFe-C二元系状態図は基本であり、十分に理解しておかなければならない。2% C以上ものが鑄鉄と呼ばれるので、Fe-C二元系状態図から読み取れる凝固反応は共晶反応である。鑄鉄では一般的には安定系状態図にしたがって、オーステナイト (γ) と黒鉛の共晶が生じる凝固反応が起こり、基地中に黒鉛が分散した組織となる。一方、凝固時の冷却速度が速い場合や添加する合金によっては、準安定系状態図にしたがってセメンタイトが共晶として晶出し (レデブライト共晶)、白鑄鉄と呼ばれる組織となる。

耐摩耗材料として用いられる白鑄鉄は、耐摩耗特性を向上させるために硬さを上昇させる必要があり、様々な元素が添加されている。鉄鋼材料に添加される同様な合金元素により基地の熱処理特性が向上するだけでなく、基地中に炭化物が分散晶出し、その複合効果により硬さを上昇させている。特にCr, V, Wなどの強い炭化物形成元素を添加すると、さらに高硬度な炭化物が晶出するが、凝固過程は複雑となる。このような合金白鑄鉄の組織制御を行うためには、状態図を十分に把握し、合金組成から得られる組織や組織形成過程を読み取ることは非常に重要となる。

今回は、耐摩耗用材料として利用されている合金白鑄鉄の状態図と凝固組織や組織形成過程の関係について説明する。

2 合金白鑄鉄の状態図と凝固組織

2.1 Fe-Cr-C系白鑄鉄

Crは、鉄鋼材料の耐食性や耐酸化性を向上させる元素として良く知られている。また、焼入れ性の向上や機械的特性の

改善など、鉄鋼材料の特性改善のためにはなくてはならない元素である。

鑄鉄においては、Crは安定系 (γ + 黒鉛) 共晶温度を低下させ、準安定系 (γ + セメンタイト (Fe_3C)) 共晶温度を上昇させる白鈍化作用が高いため、合金白鑄鉄の基本成分となっている。

Fe-Cr-C三元系状態図については古くから多くの研究¹⁻⁵⁾ がなされている。Fig.1にFe-Cr-C三元系初晶面状態図⁴⁾を示す。CrおよびC濃度により融液からフェライト (δ)、オーステナイト (γ)、セメンタイト (M_3C) (Fe_3C にCrが固溶すると $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ の形になるので M_3C と示す)、クロム系炭化物 M_7C_3 および M_{23}C_6 (この場合も Cr_7C_3 および Cr_{23}C_6 にFeが固溶すると $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ 、 $(\text{Cr}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$ になる) が初晶として晶出する領域が現れる。状態図上のa~eを結ぶ線は、 δ また

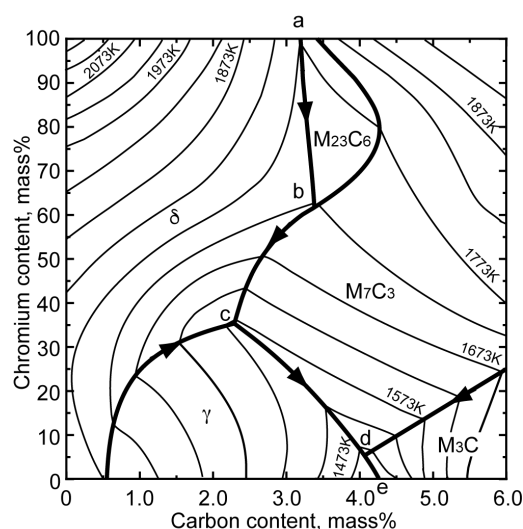


Fig.1 Liquidus surface diagram of Fe-Cr-C system.

は γ と炭化物の共晶線であり、この線上の組成においては、それぞれの共晶が晶出する。a~b間では($\delta + M_{23}C_6$) 共晶、b~c間では($\delta + M_7C_3$) 共晶、c~d間では($\gamma + M_7C_3$) 共晶、d~e間では($\gamma + M_3C$) 共晶となる。また、c点では $L + \delta \rightarrow (\gamma + M_7C_3)$ 包共晶反応 ($L + \delta \rightarrow \gamma$ の包晶反応と $L \rightarrow \gamma + M_7C_3$ の共晶反応が同時に起こる)、d点では $L + M_7C_3 \rightarrow (\gamma + M_3C)$ 包共晶反応 ($L + M_7C_3 \rightarrow M_3C$ の包晶反応と $L \rightarrow \gamma + M_3C$ の共晶反応が同時に起こる) が生じる。さらに、図中には等温度線が引かれており、各組成における液相面温度が示されている。

耐摩耗材料として利用される 高クロム鉄は一般的に7%以上のCrを含有したFe-Cr-C系白鉄である。Fig.2に初晶として γ が晶出する亜共晶組成 (Fe-17% Cr-2% C) および初晶として M_7C_3 炭化物が生じる過共晶組成 (Fe-20% Cr-3.9% C) の高Cr鉄の組織写真を示す。亜共晶組成では、オーステナイトデンドライト間隙に板状の M_7C_3 炭化物が共晶として分散した組織となっている。また、過共晶組成では M_7C_3 炭化物が初晶として大きく成長し、その間を共晶 M_7C_3 が分布した組織となっている。 M_7C_3 炭化物は熱流方向に大きく成長するため、過共晶組成となると M_7C_3 炭化物が六角柱状

に粗大に成長して靱性が低くなる。また、焼入・焼戻しの熱処理により基地硬さの向上させることができるため亜共晶組成のものが多く利用されている。

Fig.1に示した初晶面状態図から、大まかな構成相や共晶量は予測できるが、実際に本鉄の組織制御を行う場合には、凝固過程およびそれに伴う合金元素の分配挙動を詳細に把握する必要がある。例えば、10% Cr-2% Cの凝固過程を考える。Fig.3に17% Crで固定した等濃度断面図と17% Cr-2% C合金の熱分析曲線の模式図を示す。亜共晶組成の凝固過程は、まず、液相線と交差する温度以下で初晶 γ が晶出し、デンドライト状に成長していく。その後、 γ - M_7C_3 共晶線に達すると、($\gamma + M_7C_3$) 共晶がセル状に γ デンドライト間隙を埋めるように晶出し、凝固が完了する。凝固時の固液間での元素の分配挙動は分配係数により決定され、その後の凝固の進行過程が推察できる。Fig.4に示すThermo-Calcにより求めた初晶 γ に対するCrおよびCの分配係数 (k_{Cr} および k_C)⁶⁾ から分かるように、初晶 γ に対するCrやC分配係数は1より小さく、初晶 γ の晶出により液相中のCrおよびC濃度は上昇することは予測できる。また、同じオーステナイト晶出領域であっても、CrおよびC濃度が異なると分配係数は変

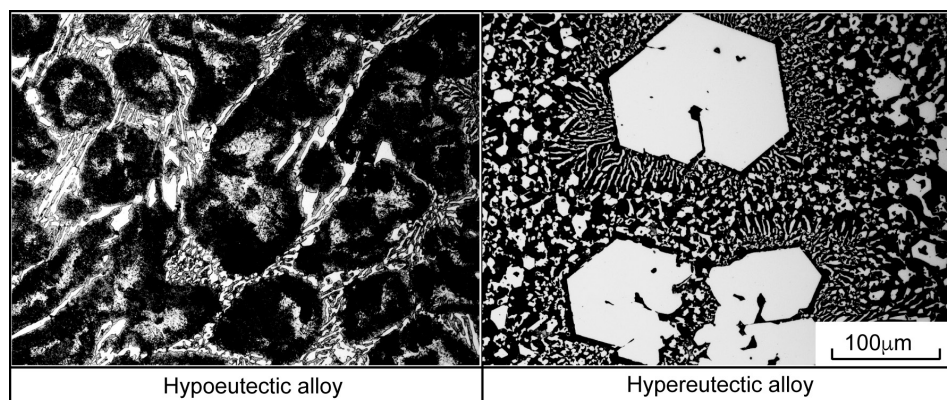


Fig.2 Microstructures of hypo- and hypereutectic high Cr cast irons.

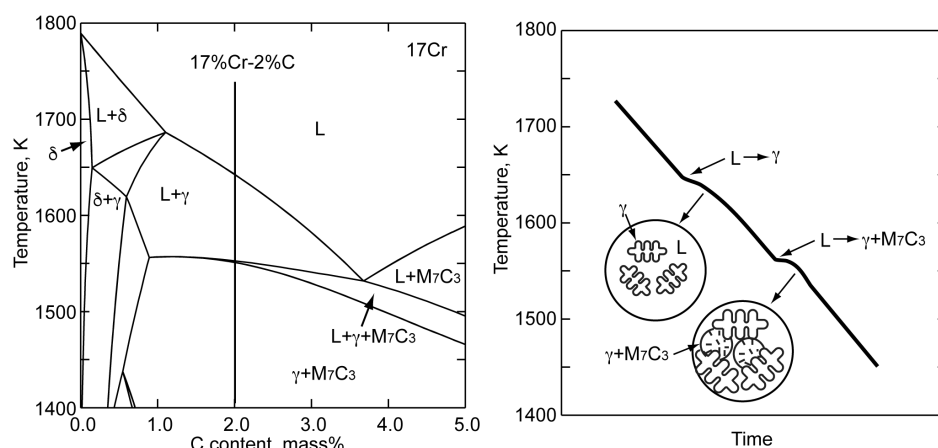


Fig.3 Sectional equilibrium diagram at 17%Cr of Fe-Cr-C alloy and schematic thermal analysis curve of Fe-17%Cr-2%C alloy.

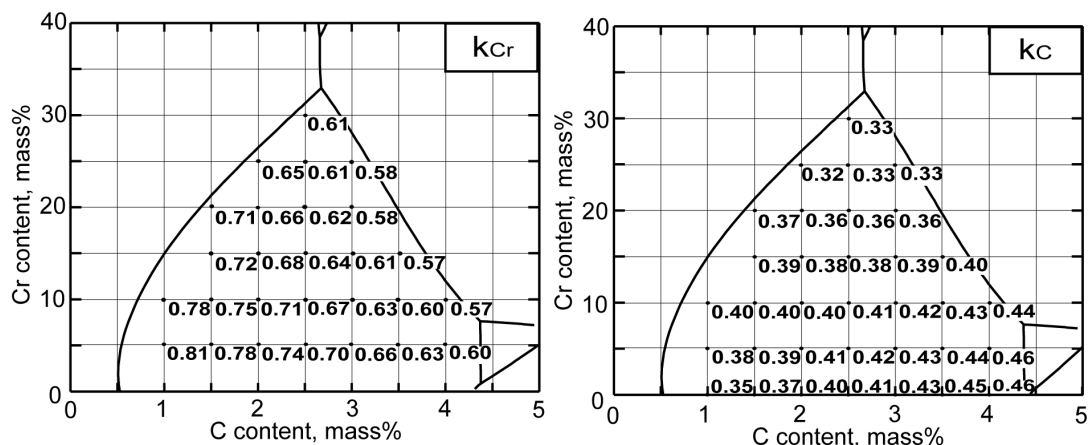
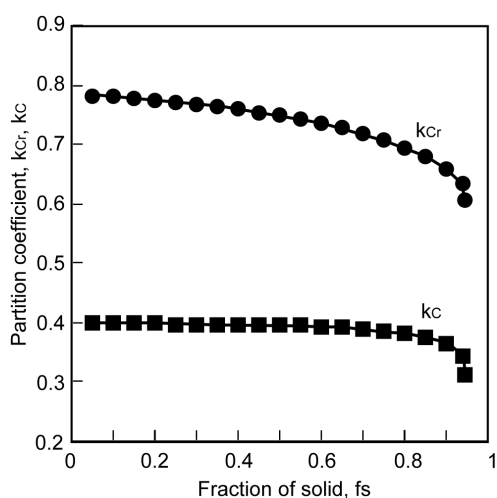
Fig.4 Partition coefficients of Cr and C to primary γ in Fe-Cr-C alloy.

Fig.5 Change in partition coefficients during solidification of Fe-10%Cr-1%C alloy.

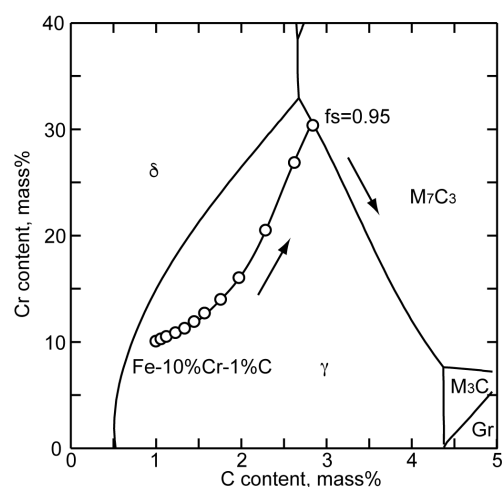


Fig.6 Variation of Cr and C content in residual liquid during solidification.

化しており、凝固が進行して固相率が変化すると、分配係数も変化していく。(Fig.5)⁶⁾ これら分配係数と Scheilモデルなどのマイクロ偏析挙動に関する式を用いて、凝固進行にともなう液相濃度の変化を求め状態図上に表したものの⁶⁾をFig.6に示す。凝固の進行とともに変化するCrおよびCの分配係数に従って、液相組成は高Crおよび高Cになるように進行していき、その液相濃度が(γ - M_7C_3)共晶線に達すると(γ + M_7C_3)共晶が生じる。その後は、(γ + M_7C_3)共晶に対する分配係数^{7),8)}に従って、液相濃度は変化しながらこの共晶線の矢印の方向に向かって凝固が進行していく。さらに、融液が残っている場合は、(γ + M_3C)共晶も晶出する。

初晶として M_7C_3 が晶出する組成の場合でも、 γ と同様に初晶 M_7C_3 に対するCrおよびCの分配係数に従って液相中のCr、C濃度は低下しながら凝固が進行していき、(γ - M_7C_3)共晶線に達する。その後は亜共晶組成の場合と同様な凝固過程となる。

2.2 Fe-Cr-V-C 系白鑄鉄

高クロム鑄鉄には、さらに特性を向上させるため、各種元素が添加されることが多い。添加量が少ない場合は、初晶や共晶として晶出する相に固溶されるため、晶出相には変化は無く、また、状態図にも大きな影響を及ぼさない。

一方、高クロム鑄鉄に炭化物形成元素であるVを多量に添加すると、初晶や共晶として M_7C_3 炭化物より高硬度なV系炭化物であるMC炭化物が晶出する。MC炭化物の硬さは2000HV⁹⁾を超えるため、耐摩耗特性にはさらに有利となる。組織の例として、Fe-5% Cr-5% V-3% C合金の凝固組織をFig.7に示す。デンドライト間隙に成長した黒く複雑形状に晶出した M_7C_3 炭化物と、粒状に縁取りされたMC炭化物が観察される。共晶として成長するMC炭化物は、立体的には棒状でサンゴ礁のように成長⁹⁾するため、高クロム鑄鉄よりも耐摩耗性は高く、じん性も向上する。また、初晶として成長するMC炭化物はデンドライト形状となる。

4元系合金となった場合にも、構成相や凝固過程を推定するために3元系合金と同様な状態図が必要となるが、多元系

になると状態図はさらに複雑となるため、Cr量を一定量で固定してFe-V-C系擬三元系状態図として示される。Fig.8にCr量を5%および15%で固定した場合のFe-Cr-V-C系初晶面状態図を示す。これらの初晶面状態図では、初晶としてMCが晶出する領域が現れ、5% Cr系では、初晶として δ 、 γ 、MC、 M_7C_3 および M_3C が晶出する領域が現れる。一方、15% Cr系では5% Cr系状態図で現れていた M_3C の領域が消滅し、また、初晶 γ が晶出する領域が狭くなる。この本合金系状態図においても、a-b間、a'-b'間で(γ +MC)共晶、b-d間またはb'-d'間で(γ + M_7C_3)共晶(Cr量が少ない場合は(γ + M_3C)共晶も)、b点およびb'点は $L+MC \rightarrow \gamma + M_7C_3$ の包共晶反応が生じる。

P点の組成の合金(5% Cr-5% V-2% C)の凝固過程を考える。Fe-Cr-C系三元系の場合と同様に、初晶 γ に対するVおよびCの分配係数に従い、凝固の進行とともに液相濃度は高Cおよび高V濃度に変化していき(矢印方向)、液相濃度が(γ -MC)共晶線に達すると(γ +MC)共晶が生じる。その後は、この共晶線に沿って液相濃度が変化しながら凝固が進んでb

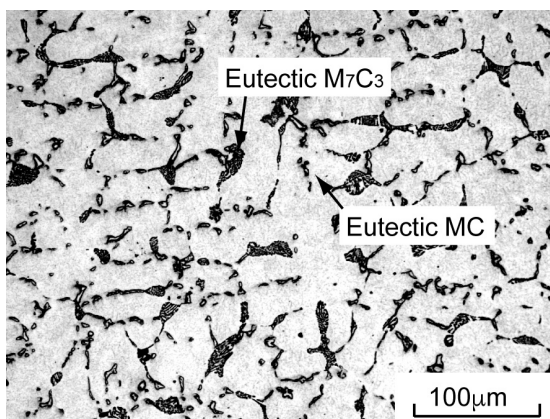


Fig.7 Microstructure of Fe-5%Cr-5%V-3%C alloy.

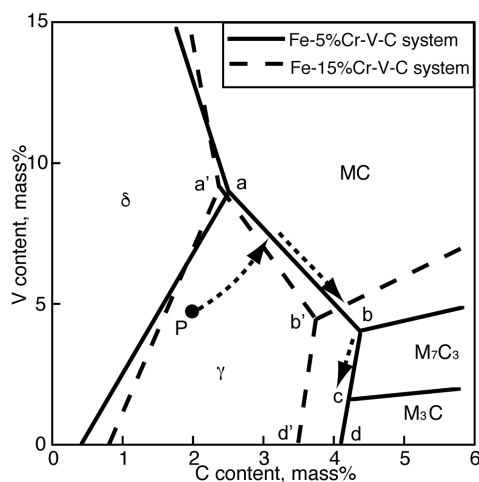


Fig.8 Liquidus surface diagrams of Fe-Cr-V-C alloy.

点に達すると(γ + M_7C_3)共晶が生じ、さらに液相濃度は矢印の方向へ変化していく。ただし、凝固の進行に伴い残液のCr濃度も変化するため、実際にはこの状態図は変化していくので気を付けなければならない。

また、Vと同様にMC炭化物を形成するNbを添加した場合のFe-Cr-Nb-C系初晶面状態図についても検討されている^{11,12)}。Nbを添加するとVと同様に高Nb、高C領域でMC炭化物を形成するが、 γ -MC共晶線がV添加の場合より低Nb濃度で現れるため、少量のNb添加で多量のMC炭化物を分散させることが可能となる。

2.3 多合金白鑄鉄

高速度鋼と同様なCr、W、Mo、V等の炭化物形成元素を多量に添加し、MC、 M_2C 、 M_7C_3 炭化物を分散させた合金鑄鉄は多合金白鑄鉄(ハイス系鑄鉄)と呼ばれる。多合金白鑄鉄は、高クロム鑄鉄よりさらに高硬度で耐摩耗性や靱性にも優れ、鉄鋼の熱間圧延用ロールとして用いると高クロム鑄鉄と比較して数倍の寿命を持つことから、高クロム鑄鉄と置き換えられている状況にある。本鑄鉄(Fe-5% Cr-5% Mo-5% W-5% V-2% C)の凝固組織をFig.9に示す。オーステナイトデンドライト間隙に棒状や紐状で晶出したMC炭化物、MoやWを主体としたラメラ状に晶出した M_2C 炭化物が分散した組織となっている。

本合金系のCr、MoおよびW量を5%として固定したFe-V-C擬三元系初晶面状態図¹³⁾をFig.10に示す。前項で示したFe-5% Cr-V-C系鑄鉄の初晶面状態図と若干の温度の差はあるが同様な状態図となり、同じような凝固過程をとって凝固が進行する。しかし、実際には初晶面状態図には現れない M_2C 炭化物が晶出している。Fig.11に示す多合金白鑄鉄の熱分析曲線¹⁴⁾では、初晶として γ が晶出した後、 $L \rightarrow (\gamma + MC)$ 共晶反応、最終凝固として $L \rightarrow \gamma + M_2C$ 共晶反応が起こり、凝固が完了している。この時の融液中の合金元素濃度

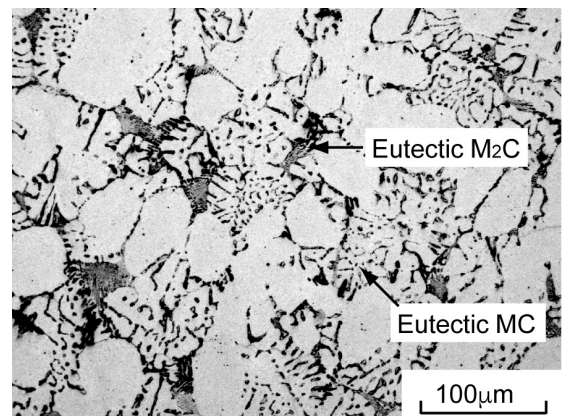


Fig.9 Microstructure of multi-component white cast iron (Fe-5%Cr-5%Mo-5%W-5%V-2%C).

は、Fig.12¹⁴⁾ に示すように、様々な相の晶出に伴って濃度が大きく変化し、凝固過程はさらに複雑になり、初晶面状態図だけでは凝固組織の予測が困難となる。そこで、各合金濃度を固定した等濃度状態図¹⁵⁾ をFig.13 に示す。本状態図から液相面には現れない共晶反応も現れることがわかる。このように多合金系では初晶面状態図だけでなく等濃度断面図も併用しながら凝固組織や凝固過程の予測をしなければならない。

3 合金白鑄鉄と計算状態図

現在ではThermo-Calc¹⁶⁾ など熱力学計算ソフトを用いると様々な状態図が容易に作成できるため、材料開発においては必須のツールとなっている。ここでは、合金白鑄鉄の計算状態図について検証した例を示す。

Fig.14 に実験およびThermo-Calcにより作図したFe-Cr-C系初晶面状態図の比較した結果⁶⁾ を示す。Thermo-Calcで

作成した状態図はCrおよびC量に応じて、 δ 、 γ 、 $M_{23}C_6$ 、 M_7C_3 、 M_3C および黒鉛が初晶として現れているが、実験状態図には $M_{23}C_6$ と黒鉛の領域は現れない。しかし、 γ 、 M_7C_3 、

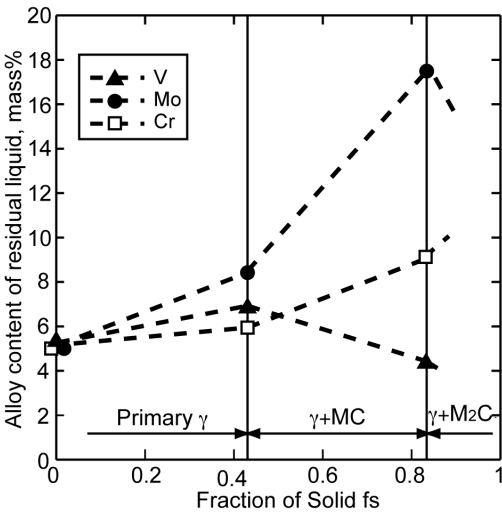


Fig.12 Change in alloy content in residual liquid during solidification of multi-component white cast iron.

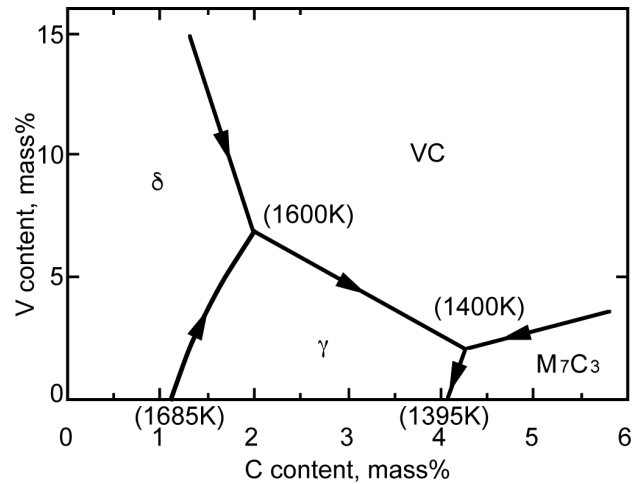


Fig.10 Liquidus surface diagram of Fe-5%Cr-5%Mo-5%W-V-C alloy.

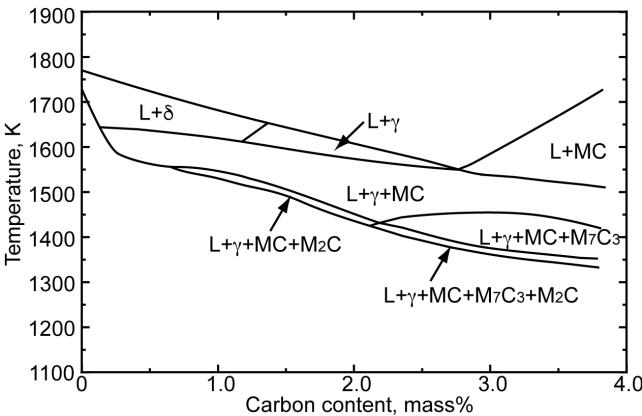


Fig.13 Quasi-binary phase diagram of Fe-5%Cr-5%Mo-5%W-5%V-C system.

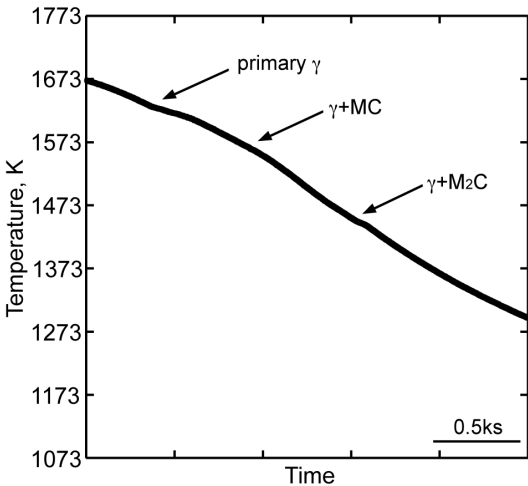


Fig.11 Thermal analysis curve of multi-component white cast iron.

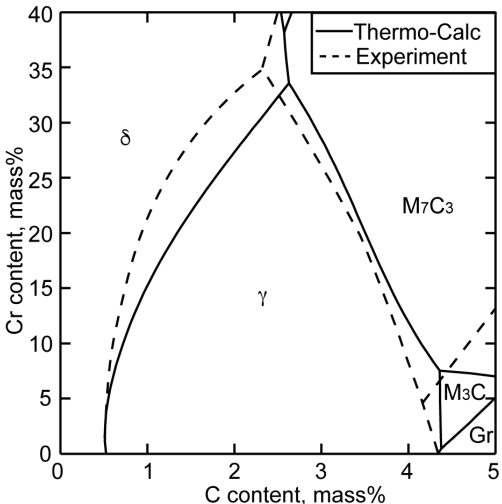


Fig.14 Comparison between calculation and experiment liquidus surface diagrams of Fe-Cr-C system.

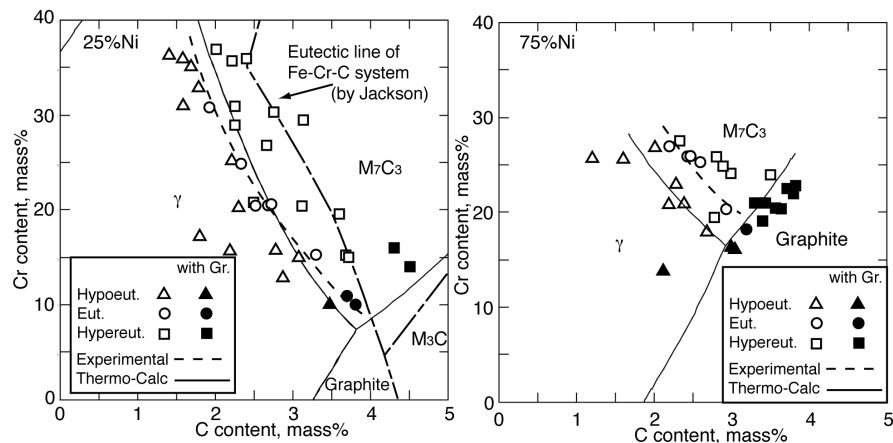


Fig.15 Liquidus surface diagrams of Fe-Ni-Cr-C alloy.

M_3C が初晶として晶出する実用的なクロム鑄鉄の範囲内ではほぼ同様な結果を示している。Fe-Cr-V-C系合金¹⁷⁾や多合金白鑄鉄¹⁸⁾の初晶面状態図についても、初晶として晶出する相は実験状態図と同じであるが、Thermo-Calcで作図した状態図では初晶 γ 晶出領域が若干広がる傾向を示している。

特殊な例として、Fe-Cr-C系鑄鉄のベースとなるFeをNiに置換していった場合に凝固組織および状態図はどのように変化するかを評価した研究¹⁹⁾がある。Fig.15はNi添加量を25%および70% Niとした場合のFe-Cr-C系3元状態図を実験結果とThermo-Calcで作図した結果を比較したものである。組織としては、 γ 、 M_7C_3 、さらに組成によっては黒鉛も晶出する組織となっている。 $(\gamma-M_7C_3)$ 共晶線に注目すると、Ni量の増加とともに共晶線が低Cr側に移動し、さらに黒鉛が晶出する領域も拡大しており、実験結果と計算状態図では同じ傾向を示すことが明らかになっている。

このように、実験状態図と計算状態図には若干の差異はあるものの合金元素が状態図に及ぼす影響は類似しており、合金設計を行うにあたり大いに活用できるものと考えられる。

4 最後に

これまで、合金白鑄鉄の状態図と凝固組織や凝固過程の関係について概略を説明してきた。これらの状態図を十分に理解することで、組織の種類や分布、合金元素挙動の制御ができ、要求される目的に応じた材料を得ることが可能になると考えられる。

参考文献

- 1) W. Tofaute, A. Sponheuer and H. Bennek : Arch. Eisenhüttenwesen, 8 (1935), 499.
- 2) W. Tofaute, A. Sponheuer and H. Bennek : Arch. Eisenhüttenwesen, 9 (1936), 607.
- 3) K. Bungardt, E. Kunze and E. Horn : Arch. Eisenhüttenwesen, 29 (1958), 193.
- 4) R. S. Jackson : J. Iron Steel Inst., 208 (1970), 163.
- 5) E. Schürman and J. von. Schwerinchen : Giessereiforschung, 38 (1986), 125.
- 6) 山本郁, 大城桂作 : 鑄造工学, 73 (2001), 505.
- 7) K. Yamamoto, M. M. Liliac and K. Ogi : Int. J. Cast Metals Res., 15 (2002), 339.
- 8) Y. Ono, N. Murai and K. Ogi : ISIJ Int., 32 (1992), 1150.
- 9) 改訂4版金属データブック, 日本金属学会編, 丸善, 東京, (2004), 169.
- 10) 沢本章, 大城桂作, 松田公扶 : 鑄物, 54 (1982), 725.
- 11) A. Sawamoto, K. Ogi and K. Matsuda : AFS Trans., 94 (1986), 403.
- 12) 沢本章, 大城桂作, 松田公扶 : 日本金属学会誌, 49 (1985), 475.
- 13) 大城桂作, 小野幸徳, 周宏, 宮原広都 : 鉄と鋼, 81 (1995), 912.
- 14) 山本郁, 笹栗信也, 松原安宏 : 鉄と鋼, 99 (2013), 87.
- 15) 武宏強, 笹栗信也, 橋本光生, 松原安宏 : 鑄造工学, 69 (1997), 917.
- 16) B. Sundmann, B. Jansson and J.-O. Andersson : Calphad, 9 (1985), 153.
- 17) K. Yamamoto and K. Ogi : Proc. of 65th World Foundry Congress, Korean Foundry Society, Seoul, (2002), 79.
- 18) H. Miyahara, S. V. Bravo, K. Yamamoto and K. Ogi : ISIJ Int., 49 (2009), 1075.
- 19) 山本郁, 牟田口達也, 笹栗信也, 橋本光生, 松原安宏 : 鑄造工学, 79 (2007), 726.

(2018年8月3日受付)