

# 特別講演

□第185回春季講演大会学術功績賞受賞記念  
特別講演 (2023年3月9日)

## CALPHAD法による鉄鋼材料の 計算状態図と組織制御

Calculated Phase Diagrams and Microstructure Control for  
Steels by CALPHAD Method

及川勝成 東北大学  
大学院工学研究科  
教授  
Katsunari Oikawa



\*脚注に略歴

### 1 はじめに

金属材料のマイクロ組織制御は、材料ポテンシャルを最大限に有効活用するために不可欠なテクノロジーである。鉄鋼材料では、相変態を利用したマイクロ組織制御が多く、その理解には状態図と速度論を必要とする。状態図を実験的に決めるには、多くの合金を作製し、様々な温度で熱処理をしながら、観察と分析を行う必要がある。1970年代から、実験データを熱力学モデリングで数値解析し、得られた熱力学モデルを用いて状態図を数値計算するCALPHAD (Calculation of Phase Diagrams) 法がKaufman<sup>1)</sup>を中心に提唱され、状態図の研究がコンピュータの発展と重なって飛躍的に発展してきた。著者は、学生時代に師事した東北大学工学部の西澤泰二教授、石田清仁教授の下でCALPHAD法と出会い、そこを出発点として鉄鋼材料への計算状態図の基礎、応用の研究を進めてきた。このたび、栄誉ある学術功績賞をいただいたことは、鉄鋼材料を研究するものとして大変光栄であり、これまでご指導いただいた先生方、研究を一緒に遂行していただいた共同研究者および卒業生の皆様のおかげと存じ、この場を借りて感謝の意を表します。本稿では、CALPHAD法について概略を紹介するとともに、計算状態図を使った筆者らの研究例について述べる。

### 2 CALPHAD法

ギブスエネルギーを熱力学モデルにより定式化し、状態図を計算する手法は1900年代初頭から行われている<sup>2)</sup>。

Kaufmanらは、実在の合金系の状態図を計算する上で純元素の安定相、準安定相のギブスエネルギーであるLattice Stabilitiesの重要性を示し、多くの金属元素のLattice Stabilitiesとそれを用いた実在合金の計算状態図を示している<sup>1)</sup>。CALPHAD法の変遷を記述している文献では、上述の文献がCALPHAD法のスタートのように記述されていることが多い。Lattice Stabilitiesを共通化し、相互作用エネルギーを評価することで多元系合金状態図を計算するフレームワークが確立したのが、この文献と言えるのだろう。現在では、純元素のギブスエネルギーはSGTE (Scientific Group Thermodata Europe) の推奨値<sup>3)</sup>を使うことが一般的となっている。

もう一つ重要な発展は、熱力学モデルの高度化である。簡便なモデルとして混合エンタルピーを最隣接近似、配置エントロピーに点近似を採用した正則溶体モデルやBragg-Williams近似が解析の主流であった。一方で、統計熱力学的には、対近似と点近似では不十分で、エンタルピーは対近似、エントロピーは四面体近似などまで考慮すると短範囲規則化の影響がとりこめて計算の精度があがることが知られている<sup>4)</sup>。しかし、計算に必要なパラメータや計算コストの観点からは実在多元系を計算するには現実的ではない。Hillertら<sup>5)</sup>が提案した正則溶体モデルを拡張したSub-latticeモデルは、置換型元素だけでなく、炭素や窒素などの侵入型原子の計算も可能とし、シンプルなモデルで、幅広い合金系が計算できるようになった。その後、Sub-latticeモデルはCompound-energyモデルとして、より洗練されている<sup>6)</sup>。また、他にもAssociationモデル<sup>7)</sup>やModified Quasi-chemicalモデル<sup>8)</sup>な

\* 1996年に東北大学で博士号を取得後、同年工業技術院東北工業技術研究所(現 産業技術総合研究所)へ入所し、2001年より主任研究員となる。その後、2005年に退職し、同年東北大学准教授、2013年同教授となり、現在に至る。

どが提案されている。

また、ソフトウェアの普及も研究の発展には欠かせない。2元系、3元系の相平衡計算が主流だったところに、多元系、多相平衡を計算するアルゴリズムが提案され、ErikssonはSOLGASMIXを開発している<sup>9)</sup>。ChemSage<sup>10)</sup>やF.A.C.T<sup>11)</sup>などの商用ソフトウェアにも適用されている。Lukasら<sup>12)</sup>は、実験データを数値解析するためのプログラムを開発し、当時はフロッピーディスクでプログラムを無償配布していた。その後、Sundmanら<sup>13)</sup>は、実験データの数値解析モジュール(Parrot)、多相平衡計算モジュール(Poly)およびDatabaseモジュール等がパッケージ化されたThermo-Calcを開発している。更に、Pandat<sup>14)</sup>、MatCalc<sup>15)</sup>、CatCalc<sup>16)</sup>等のソフトウェアの開発が続き、現在に至っている。

### 3 鉄鋼材料中介在物の形態制御

鉄鋼材料中に生成するMnSは、その形態や分布が鋼の特性に影響することが知られている。特に、凝固時に生成するMnSは図1<sup>17)</sup>に示すように球状のMnSと棒状のMnSが析出し、合金元素の影響によりその形態が大きく変化する。球状のMnSは硫化物が液相で析出する偏晶反応、棒状のMnSは硫化物が固相で析出する共晶反応により生成すると考えられる<sup>18)</sup>。この二つの反応の競合は、不純物酸素によるMnSの融点の変化が原因のように説明されることがあったが<sup>18,19)</sup>、十分に酸素濃度が低い状況においても球状MnSは観察され、不純物酸素だけで説明することは十分でない<sup>20)</sup>。この現象を考察するために、まずFe-Mn-S系の熱力学解析と状態図計算をおこなった<sup>21)</sup>。Fe-Mn-S系では、金属の液相とMnSの液相への2液相分離が生じる。このような化合物液相と金属液

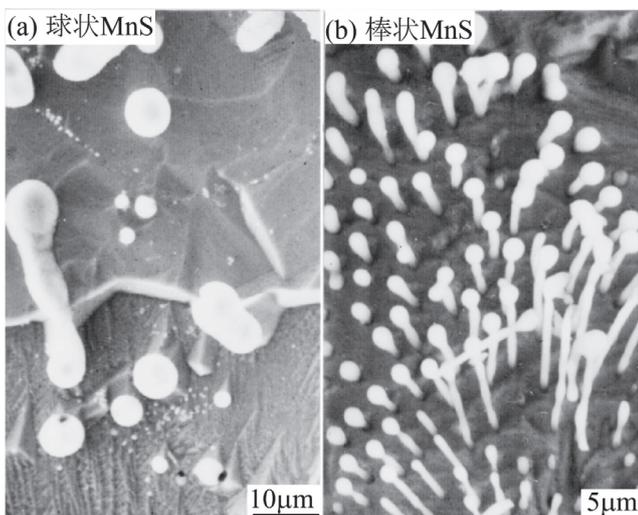


図1 鋼の凝固中に生成するMnS。(a) 球状MnS、(b) 棒状MnS

相の2相分離を表現する熱力学モデルとしては、Compound energyが適している。図2は、Fe-FeS-MnS-Mn系の計算状態図を示している。Fe側の金属液相とMnS側の液相の2液相分離が計算される。この2液相分離は、Fe側液相とMnS側液相のギブスエネルギー差に起因して生じる相分離である。

図3は、Fe-MnS断面のFe側を拡大した計算状態図である<sup>20)</sup>。Feの融点よりもMnSの融点が高いことから、Fe側液相からは、 $\delta$ フェライト相と固相MnSが生成する共晶反応が安定系の反応として計算される。一方、固相MnSが生成しないという条件で、準安定状態図を計算してみると、 $\delta$ フェラ

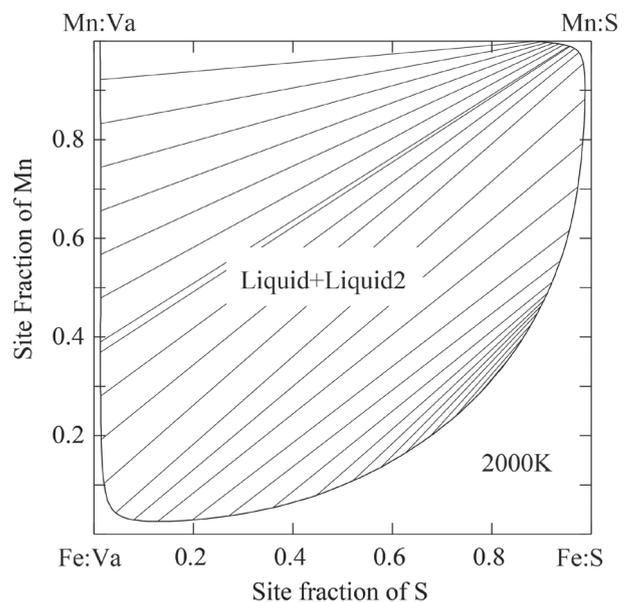


図2 Fe-FeS-MnS-Mn系の2000Kにおける計算状態図

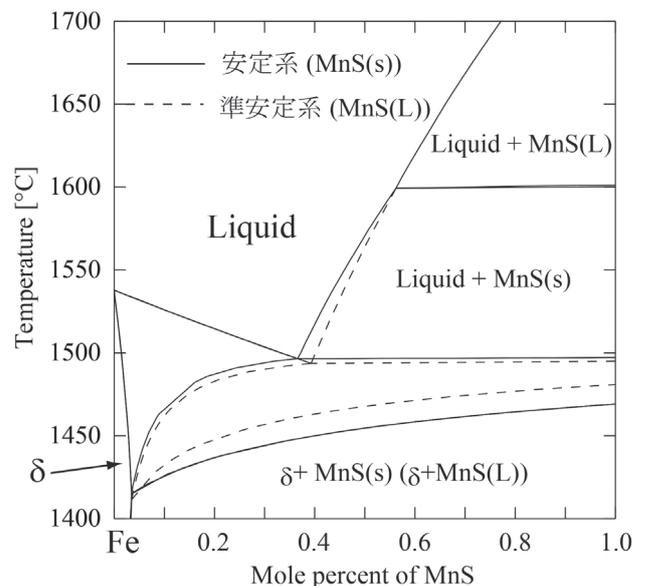


図3 Fe-MnS擬2元系計算状態図

イト相と液相MnSが生成する偏晶反応が予測される。この準安定偏晶反応と安定共晶反応の温度差は、3°C程度と予測

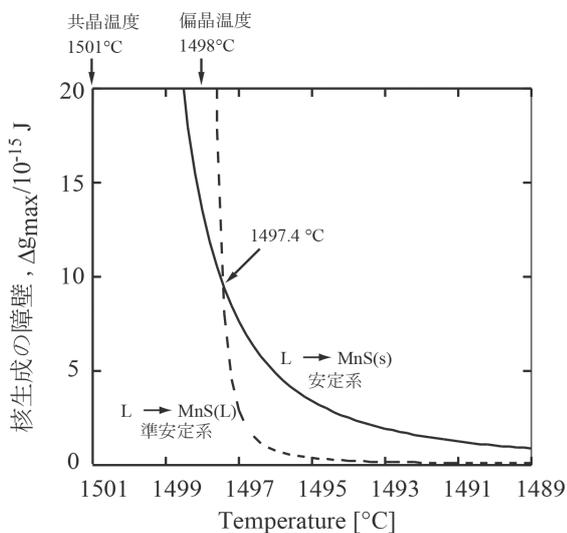


図4 安定固相MnSと準安定液相MnSの核生成のエネルギー障壁

された。また、古典的核生成理論を使って核生成のための活性化障壁の計算してみると図4のようになる。安定系の共晶温度より4°C程度過冷されれば、界面エネルギーが小さい液相MnSのほうが核生成しやすくなる。このことが原因で、通常の凝固では準安定平衡の偏晶反応により球状MnSが形成されたと考えられる。一方で、固相MnSの異質核生成サイトとなるようなTiN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などが液相中に存在すると、安定系の共晶反応により、棒状MnSが形成されると説明される。また、C, Siを多量に添加したときも棒状MnSが形成されるが、これはC, Siを添加すると共晶反応と偏晶反応の差が広がるためと説明できる<sup>19)</sup>。このようにMnSの形態もFe-C系と同様に複平衡状態図で説明することが可能である。

同様な現象は、同じような状態図を有する系で見出すことができる。銅合金中の凝固中に生成するCu<sub>2</sub>Sは球状のCu<sub>2</sub>Sとなることが知られている<sup>22)</sup>。Cu-Cu<sub>2</sub>S系状態図は、図5に示すようにCu側では液相から固相の銅と固相のCu<sub>2</sub>Sが生成する共晶反応となる。過去の文献では、このような組織はGlobular eutecticと呼ばれ、凝固した時には棒状であったものが、冷却中にネッキングにより球状化すると説明されていた<sup>22)</sup>。著者らは、Cu-S合金に微量の添加元素を加えて硫化物形態を観察したところ、図6に示すようにCu-S2元合金では球状だったCu<sub>2</sub>Sが、Al, Znを微量加えると棒状に変化することを明らかとした<sup>23)</sup>。この結果より、球状のCu<sub>2</sub>Sが冷却中のネッキングにより球状化したのではなく、形成した時から球状であり液相として偏晶反応により生成したと考えるのが

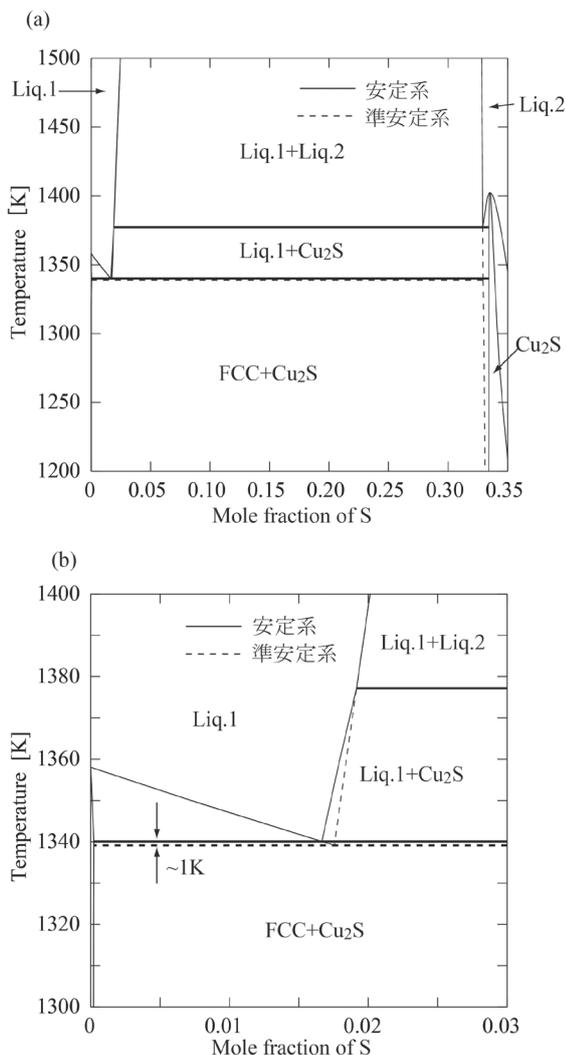


図5 Cu-S系計算状態図。(a) Cu-Cu<sub>2</sub>S系、(b) Cu側状態図

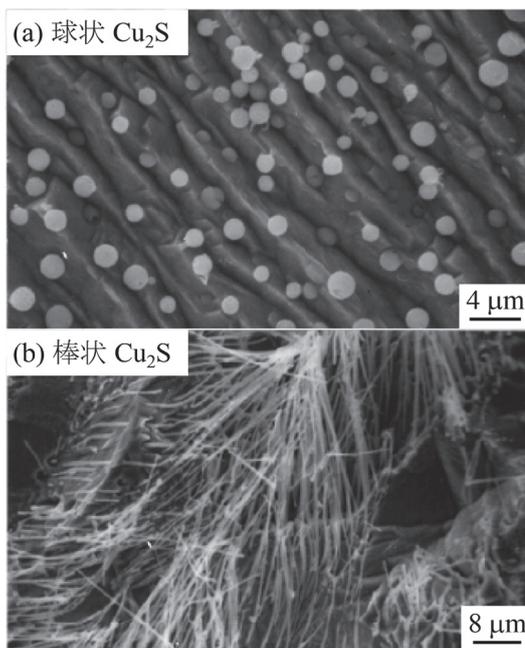


図6 銅合金の凝固中に生成するCu<sub>2</sub>S。(a) 球状Cu<sub>2</sub>S、(b) 棒状Cu<sub>2</sub>S

妥当である。計算状態図よれば、安定系の共晶反応と準安定系の偏晶反応の温度差は1°C程度である。従って、Fe-Mn-S系の時と同様に、僅かな過冷により準安定系の反応が進行する。また、棒状Cu<sub>2</sub>SはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やZnOなどの微結晶が異質核生成サイトとなり、安定系の共晶反応を促進したと考えられる。

このような安定系共晶反応と準安定系偏晶反応が競合する考え方は、同様な状態図を有する金属-酸化物、金属-硫化物系にあてはめることができ、酸化物、硫化物などの非金属介在物を制御する際の有効な指針となると考えられる<sup>24-26)</sup>。また、硫化物の融点を合金化により調整することで、競合を抑制することができる<sup>27)</sup>。ステンレス鋼では、MnSのMnをCrで置き換えた(Mn, Cr)Sの融点が低下し、偏晶反応が安定化し球状硫化物がつねに形成されるようになる。

## 4 熱力学データベース構築と材料設計

CALPHAD法の利点は、多元系の多相平衡を予測できることである。共通のLattice Stabilityと共通のモデルを使い、様々な2元系、3元系の熱力学解析で得られた相互作用エネルギーをデータベースとして収録することで、多元系のギブスエネルギーを表現することができる。例として、多元系における正則溶体モデルの1モル当りのギブスエネルギーを示す。

$$G_m = \sum_{i=1}^n G_m^i x_i + RT \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \Omega_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \sum_{k>j}^n \Omega_{ijk} x_i x_j x_k + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \sum_{k>j}^n \sum_{l>k}^n \Omega_{ijkl} x_i x_j x_k x_l + \dots \quad (1)$$

Rは気体定数、Tは温度、 $x_i$ は*i*元素のモル分率である。右辺第一項は、純元素のギブスエネルギーの平均である。右辺第二項は、混合エントロピー項である。右辺第三項以降が余剰エネルギー項であるが、 $\Omega_{ij}$ 、 $\Omega_{ijk}$ 、 $\Omega_{ijkl}$ は2元系、3元系、4元系の相互作用エネルギーである。それぞれに組成変数 $x_i$ が2回、3回、4回と乗ぜられており、多元系の相互作用ほど組成項が乗じられる回数が多くなる。組成変数は、1以下の値をとり、多数回乗じられるほど小さくなるため、多元系の余剰項は微小な値になってしまう。そのため、通常は系を構成する2元系、3元系のデータを収録すれば、十分に多元系のギブスエネルギーを表現できることになる。

著者らは、Sを含む系の実験とその熱力学解析を行うとともに、既存の文献値も加えたFe-Cr-Mn-Ni-Ti-S-C-N系のデータベースを構築している<sup>28,29)</sup>。このデータベースは、ThermoCalcやPandataで使えるようにTDB形式で記述されている。極低炭素鋼のTi<sub>4</sub>C<sub>2</sub>S<sub>2</sub>相の安定性だけでなく、ステンレス鋼、Ni合金などの硫化物、炭化物、窒化物などが計算

することができ、このデータベースを材料設計に活用している。例えば、著者らは、Ti<sub>4</sub>C<sub>2</sub>S<sub>2</sub>がステンレス鋼の被削性改善に有効なことを見いだしているが<sup>30)</sup>、フェライト系ステンレス鋼に、Ti, C, Sを添加すれば、TiC, Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, MnSなどが形成する。これら硬質で被削性に悪影響をおよぼす化合物や耐食性に悪影響をおよぼす化合物は極力減らす必要がある。図7に示すように、計算状態図により多元系において、悪影響のある化合物をさけつつ、Ti<sub>4</sub>C<sub>2</sub>S<sub>2</sub>相を多く析出させる組成領域を特定することができ、Pbフリー快削ステンレス鋼の開発に成功している<sup>30-32)</sup>。同様に、他の合金でもTi<sub>4</sub>C<sub>2</sub>S<sub>2</sub>を使いながら快削鋼の開発を行っている。また、機械構造用鋼においては、(Mn, Cr)Sを利用したPbフリー快削鋼の開発にも成功している<sup>33,34)</sup>。

## 5 熱力学モデリング

現在は熱力学ソフトだけでなく、データベースも商用化されて便利に活用できるようになり、材料開発に計算状態図を利用しているユーザーも増えている。しかし、多くの場合、正則溶体モデルを用いて解析された熱力学パラメータを収録したものが多く、正則溶体モデルは、シンプルで使いやすいモデルであるが、どのような系に用いてもよいものではない。上述の酸素やイオウはわかりやすい例であるが、他にもB, C, N, Siなども注意が必要な元素である。筆者らが解析した例としてNi-B-C系を示す。Ni-B系は、過去にも熱力学解析が行われているが、相境界はよく再現できるが、液相の混合エンタルピーが実験値を再現できなかった。著者らは、

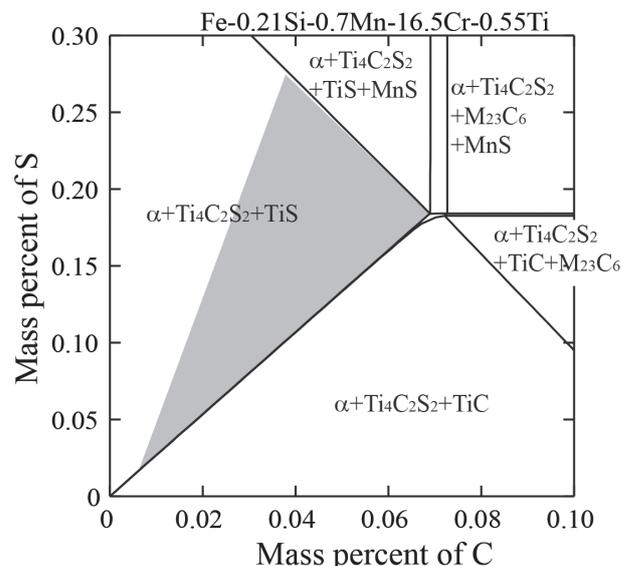
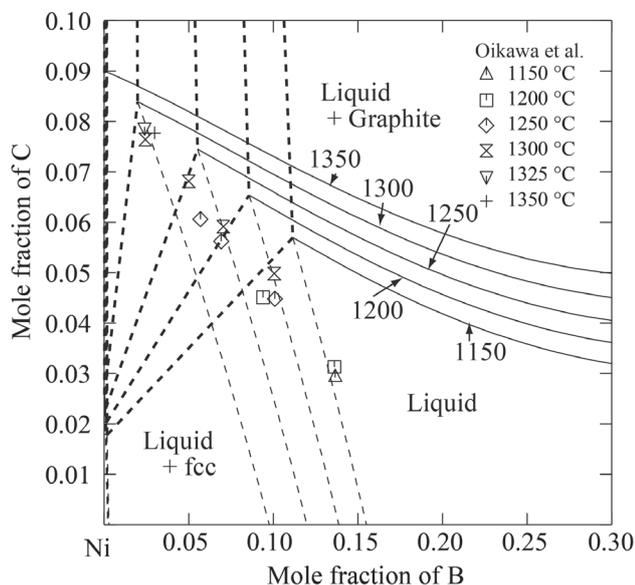


図7 800°CにおけるFe-0.21mass%Si-0.7mass%Mn-16.5mass%Cr-0.55mass%Ti断面状態図

Ni-B系に Association モデルを用いて解析することで、この問題を克服している<sup>35)</sup>。このモデルの一番のメリットは多元系へ拡張した時に現れる。図8は Ni-B-C系における液相への炭素の溶解度の計算結果である<sup>35)</sup>。実験では、Bを添加すると急速に炭素の溶解度が低下することが知られている。一方、正則溶体モデルで計算した結果では、溶解度の低下は実験ほど急峻ではなく、広い液相領域が予測されてしまう。通常、この場合は3元系パラメータを用いて強引に合わせこむことが行われる。一方、Associationモデルで解析した場合は、3元系パラメータを用いなくても精度よく再現すること

ができる。このことは、Ni-B系の液相が、正則溶体モデルで記述されると、混合エントロピーの効果を過剰に評価していて、多元系になると余計に混合エントロピーの効果が大きくなり、液相が過剰に安定化されることを意味している。一方、Associationモデルを使うと、Ni-Bの液相はエンタルピー的に安定化するため、混合エントロピーの効果が小さく、三元系で液相が不安定化し、炭素の溶解度が著しく小さくなる。このようなことは、Fe-Si-C、Fe-B-C系など著者らが現在解析中の系でもみることができる。商用のデータベースがあるとはいえ、多元系を見通しよく再現するには、まだ、熱力学モデルの改良やそれを使ったデータベースの構築など基礎的な研究が必要とされている。また、常圧のギブスエネルギーだけでなく、熱膨張係数、モル体積、体積弾性率などもデータとして取り入れることで、高圧における計算状態図の予測も行っている<sup>36,37)</sup>。図9に Al-Si系の高圧状態図の計算結果を示している<sup>36)</sup>。この手法を使えば、熱力学データだけでなく、密度、熱膨張係数、体積弾性率などの物理的データも予測できる。更に、拡散の易動度も CALPHAD タイプの解析とデータベース化を進めている<sup>38,39)</sup>。

(a) Regular solution model



(b) Association model

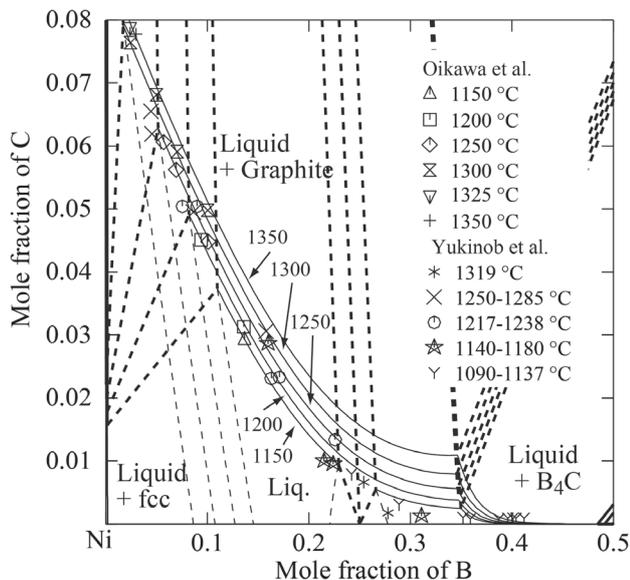


図8 Ni-B-C系計算状態図 (a) 正則溶体モデル、(b) Association モデル

## 6 様々なシミュレータとの連成

CALPHAD法では、相境界だけでなく、多元系の比熱、潜熱、析出の駆動力など熱力学的特性を予測することができる。CALPHAD法を他のシミュレータと連成することで、組織予測やプロセス最適化に用いることができる。例えば、クラスベースモデルにCALPHAD法で得られる析出の駆動力と相境界を導入することで、多元系の析出物の成長と結晶粒

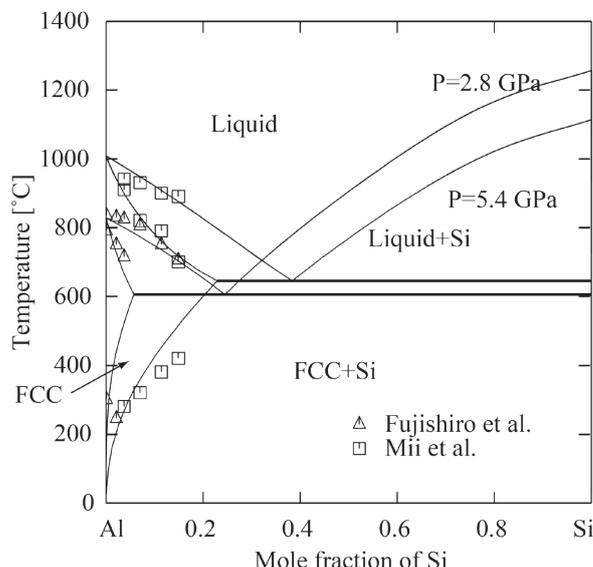


図9 Al-Si系の高圧における計算状態図

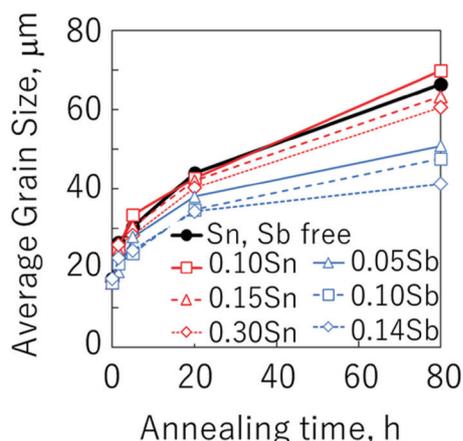


図10 フェライト鋼の結晶粒の成長挙動 (Online version in color.)

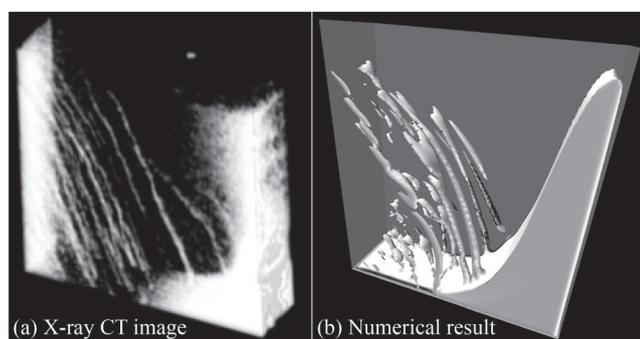


図11 Sn-Bi系のチャンネル偏析のシミュレーション (a) X-ray CT 像、(b) 数値計算結果

成長を予測することが可能になる<sup>40)</sup>。図10はクラスベースモデルを用いてフェライト鋼中でのMnS成長と粒成長へのSn, Sb添加の影響を調べたものである<sup>41)</sup>。また、熱流体解析とCALPHAD法を組み合わせることにより、図11のように凝固時のマクロ偏析などの予測も可能となる<sup>42-45)</sup>。有限要素法と組み合わせることで、Ni基超合金の熱間鍛造時のマイクロ組織予測などの開発も行っている<sup>46)</sup>。

## 7 まとめ

本稿では、CALPHAD法の概要と変遷、計算状態図による組織形成過程の解釈例と介在物の制御手法の提案、熱力学モデリング、CALPHAD法と様々なシミュレータとの連成計算など、筆者の研究内容の一環を紹介した。米国などで提案されている材料設計のコンピュータによる設計手法であるICME (Integrated Computational Material Engineering) は、まさに、様々な計算手法を組合わせて合金組成、熱処理プロセス、加工プロセスを最適化しようとするものである。その中でCALPHAD法は鍵となる手法であり、予測精度を向上させるために、更なる基礎研究が必要であると考えられる。そ

れにより、ICMEによる材料開発が益々進展することも期待される。

以上の研究成果は、これまでご指導いただいた先生方、研究を一緒に遂行していただいた学生諸君の多大な協力のおかげであり、改めて感謝申し上げます。また、関連した各種プロジェクトにおいて協力いただいた共同研究者の方々にも御礼申し上げます。

## 参考文献

- 1) L. Kaufman and H. Bernstein : Computer Calculation of Phase Diagrams, Academic Press, New York, (1970).
- 2) J.J. Van Laar : Z. Phys. Chem., 63 (1908), 216.
- 3) A.T. Dinsdale : CALPHAD, 15 (1991), 317.
- 4) R. Kikuchi : Phys. Rev., 81 (1951), 988.
- 5) M. Hillert and L. I. Staffansson : Acta Chem. Scand., 24 (1970), 3618.
- 6) M. Hillert : J. Alloy Comp., 320 (2001), 161.
- 7) F. Sommer : Z. Metallkd., 73 (1982), 77.
- 8) A. D. Pelton, S. A. Degterov, G. Eriksson, C. Robelin and Y. Dessureault : Metall. Mater. Trans. B, 31 (2000), 651.
- 9) G. Eriksson : Chem. Scr., 8 (1975), 100.
- 10) G. Eriksson and K. Hack : Metall. Trans. B, 21 (1990), 1013.
- 11) W. T. Thompson, G. Eriksson, A. D. Pelton and C. W. Bale : Proc. Metall. Soc. of CIM, Montreal '88, 11 (1988), 87.
- 12) H. L. Lukas, E. Th. Henig and B. Zimmermann : CALPHAD, 1 (1977), 225.
- 13) B. Sundman, B. Jansson and J.-O. Andersson : CALPHAD, 9 (1985), 153.
- 14) S.-L. Chen, S. Daniel, F. Zhang, Y. A. Chang, X. Y. Yan, F.-Y. Xie, R. Schmid-Fetzer and W. A. Oates : CALPHAD, 26 (2002), 175.
- 15) E. Kozeschnik : Encyclopedia of Materials/Metals and Alloys, ed. F. G. Caballero, vol.4, (2022), 521.
- 16) S. Shobu and T. Tabaru : Mater. Trans., 46 (2005), 1175.
- 17) 及川勝成 : ふえらむ, 25 (2020), 26.
- 18) C. E. Sims and F. B. Dahle : Trans. Am. Foundrymen's Ass., 46 (1938), 65.
- 19) H. Fredriksson and M. Hillert : JISI, 209 (1971), 109.
- 20) K. Oikawa, H. Ohtani, K. Ishida and T. Nishizawa : ISIJ Int., 35 (1995), 402.
- 21) H. Ohtani, K. Oikawa and K. Ishida : High Temp. Mater. Process, 19 (2000), 197.

- 22) N. Williams, J.W. Roberts and R.I. Jaffee : *Met. Progr.*, 78 (1960), 108.
- 23) 及川勝成, 川下宜郎, 大谷博司, 石田清仁, 西沢泰二 : *日本金属学会誌*, 59 (1995), 1207.
- 24) K. Oikawa, K. Ishida and T. Nishizawa : *ISIJ Int.*, 37 (1997), 332.
- 25) Y. Ouchi, K. Oikawa, I. Ohnuma and K. Ishida : *Mater. Sci. Forum*, 284-286 (1998), 509.
- 26) K. Oikawa, S.-I. Sumi and K. Ishida : *Z. Metallkd.*, 90 (1999), 13.
- 27) K. Oikawa, S.-I. Sumi and K. Ishida : *Z. Phase Equilib.*, 20 (1999), 215.
- 28) K. Oikawa, H. Mitsui, T. Ebata, T. Shimizu and K. Ishida : *Proc. 4th Stainless Steel Science and Market Congress*, 2 (2002), 40.
- 29) K. Oikawa, H. Mitsui and K. Ishida : *Mater. Sci. Forum*, 500-501 (2005), 711.
- 30) K. Oikawa, H. Mitsui, T. Ebata, T. Takiguchi, T. Shimizu, K. Ishikawa, T. Noda, M. Okabe and K. Ishida : *ISIJ Int.*, 42 (2002), 806.
- 31) T. Ebata, T. Takiguchi, T. Shimizu, K. Oikawa, H. Mitsui and K. Ishida : *Adv. Eng. Mater.*, 6 (2004), 889.
- 32) 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.
- 33) 村上俊之, 富田邦和, 白神哲夫 : *JFE技報*, 23 (2009), 17.
- 34) 村上俊之, 白神哲夫, 三瓶哲也, 及川勝成, 石田清仁 : *まてりあ*, 43 (2004), 136.
- 35) K. Oikawa and N. Ueshima : *J. Phase Equilib. Diffu.*, 43 (2022), 814.
- 36) X.T. Liu and K. Oikawa : *Mater. Trans.*, 55 (2014), 1673.
- 37) X.T. Liu and K. Oikawa : *CALPHAD*, 47 (2014), 114.
- 38) Y. W. Cui, M. Jiang, I. Ohnuma, K. Oikawa, R. Kainuma and K. Ishida : *J. Phase Equilib. Diffu.*, 29 (2008), 312.
- 39) S. Pragna Pendium, N. Ueshima, K. Oikawa, Y. Tsukada and K. Koyama : *J. Mater. Sci.*, 57 (2022), 15999.
- 40) N. Ueshima, T. Maeda and K. Oikawa : *Metall. Mater. Trans. A*, 48 (2017), 3843.
- 41) 上島伸文, 関将佳, 及川勝成 : *材料とプロセス*, 34 (2021) 1, 206, CD-ROM.
- 42) 及川勝成, 平田直哉, 安斎浩一 : *鉄と鋼*, 103 (2017), 74.
- 43) T. Murao, T. Kajitani, H. Yamamura, K. Anzai, K. Oikawa and T. Sawada : *ISIJ Int.*, 54 (2014), 359.
- 44) 澤田朋樹, 及川勝成, 安斎浩一 : *鉄と鋼*, 99 (2013), 135.
- 45) 及川勝成, 平木浩之, 安斎浩一 : *鉄と鋼*, 99 (2013), 80.
- 46) N. Ueshima, C. Aoki, T. Osada, S. Horikoshi, A. Yanagida, H. Murakami, T. Ishida, Y. Yamabe-Mitarai, K. Oikawa, N. Yukawa and J. Yanagimoto : *Proc. 14th Inter. Symp. Superalloy*, (2020), 491.

(2023年4月24日受付)