

## CALPHAD 最前線

CALPHAD at The Forefront

九州工業大学工学部  
物質工学科 教授  
長谷部 光弘  
Mitsuhiro Hasebe

## 1 はじめに

材料の開発・研究は、ある材質や特性を持つ合金組成および熱処理条件等を探索することであろう。これまでとは全く異なる合金系をターゲットとするのでなければ、ある合金組成を中心として、構成成分の濃度を変えたり、新たな成分を加えたりした試料を作製し、熱処理条件を変え、その特性を調べる。このとき顕微鏡による組織観察や、共存相の同定といった金属組織学的評価が実施されていると思う。この金属組織学的手法で得られるものがいわゆる状態図的情報である。つまり、材料の開発・研究では必ず“状態図”の研究も行っているといえる。したがって、ターゲットとしている合金系の状態図があれば、合金組成を探索する作業は大幅に節減できるはずである。しかし、実用材料の多くが3元系以上の多元系合金であるにもかかわらず、状態図集としてあるのは2元系と僅かの3元系のものくらいで、本当に必要なものがないというのが実状であろう。

近年、信頼性のある状態図や熱力学的実測データを解析し、合金系に現れる相のGibbsエネルギーを温度・圧力・組成の関数として記述し、このGibbsエネルギー関数から状態図を計算によって構成する方法が行われるようになってきている。この方法はCALPHAD (CALculation of PHase Diagrams)法<sup>1)</sup>と呼ばれ、2元系や3元系のより低次元の解析結果から3元系・4元系というより高次元多元系合金の状態図をかなりの信頼度で予測計算できることが大きな特徴の一つと言える。特にThermo-Calc、ChemSage、F\*A\*C\*T、Pandataなどの熱平衡計算ソフトウェア<sup>2),3)</sup>が公開され、系のGibbsエネルギーを計算するための熱力学的パラメータを準備すれば多元系状態図が容易に計算できるようになった。その中でもThermo-Calc<sup>4)</sup>は熱力学パラメータのデータベースが充実していることもあり、日本国内だけでも100ヶ所以上に導入されている。しかし、いわゆる“状態図”の計算にはよく利用されているようだが、これら熱平衡計算ソフトウェアの持つ機能が十分に活用されているとは思われない。

本稿ではCALPHADから得られるものを理解すると共に、CALPHAD法の活用・応用のポイントと今後の展望についてまとめる。

## 2 状態図計算から得られる情報

もっとも基本的な状態図計算はある温度 $T$ 、圧力 $P$ の下で、ある組成の合金がどのような平衡状態にあるかという状態図上の一点を計算することである。ここで、温度、圧力、合金組成が計算条件となる。計算の結果はどのような相がそれぞれどのような組成で共存するかという共役線(tie line)であり、これより天秤の法則から各相の存在率も得られる。これが状態図情報である。計算条件の一つを変数として適当な間隔で振らせて計算すれば、変数軸に沿った平衡状態の変化を得ることができる。このとき単相から二相、あるいは二相から三相のように共存相の数や種類に変化が現れる場合、Thermo-Calcはその変化がちょうど起きる変数の境界値を探してくれる。この点が状態図上の相境界である。

Thermo-Calcでは計算条件の設定に自由度がある。合金組成についても各成分の量を質量やモル数で与えてもよいし、質量分率やモル分率の濃度で与えることもできる。また合金組成だけでなく、例えば共存するオーステナイト相の炭素濃度が0.2mass%という条件やフェライトとオーステナイトの存在割合が1:1というような設定も可能である。

図-1はFe-Fe<sub>3</sub>C 2元系の共析点に及ぼす合金元素の影響を示した有名な図<sup>5)</sup>で、Fe-C-M 3元系についての非常に多くの実験結果から得られたものである。その後の研究によってこの図には、修正が必要な部分もあるが、鉄鋼材料の開発・研究には古くから活用されてきたものである。これを今では熱力学パラメータにSGTE (Scientific Group Thermodata Europe)の溶体データベース(SSOL)<sup>4)</sup>を用いて、「フェライトとセメンタイトの共存量がちょうどゼロで、オーステナイト100%である」という条件の計算を、合金元素濃度を変化させて行うことで、簡単に描くことができ

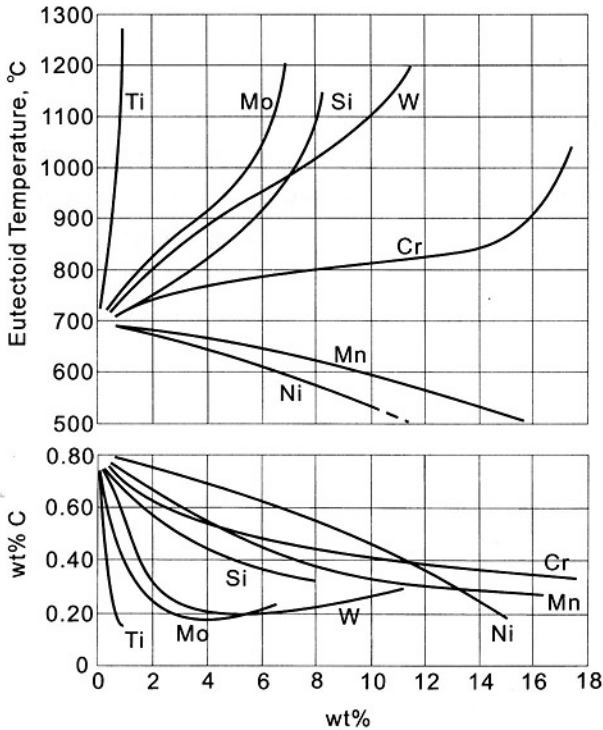


図-1 Fe-Fe<sub>3</sub>C 共析点の合金元素による影響

る。この応用として、多元系鉄合金における  $\gamma \rightarrow \alpha + \text{セメントライト}$  二元共析点が成分濃度を変えることでどのように変化するかを調べてみよう。例えば合金濃度が 1mass%Cr、0.5mass%Mn、0.5mass%Si、0.1mass%Mo である鋼の二元共析点は、常圧下において温度  $T_E = 1022 \text{ K}$  (749°C)、炭素濃度  $w_C^0 = 0.60 \text{ mass\%}$  と計算される。ThermoCalc ではほとんどの変数についてその微分値を簡単に計算して得ることができる。その機能を用いて、ここでは  $T_E$  や  $w_C^0$  の合金濃度による微分値を求めると、合金濃度の変動による二元共析点の変化は

$$T_E(\text{K}) = 1022 + 16.7 \cdot \Delta(\% \text{Cr}) + 11.9 \cdot \Delta(\% \text{Mn}) + 20.1 \cdot \Delta(\% \text{Si}) + 7.9 \cdot \Delta(\% \text{Mo}) \quad (1)$$

$$w_C^0(\text{mass\%}) = 0.60 - 0.13 \cdot \Delta(\% \text{Cr}) - 0.04 \cdot \Delta(\% \text{Mn}) - 0.001 \cdot \Delta(\% \text{Si}) + 0.003 \cdot \Delta(\% \text{Mo}) \quad (2)$$

と得られる。ここで  $\Delta(\%M)$  は合金元素 M の質量%濃度での変動量である。

ところで、CALPHAD法では状態図を熱力学的に計算している。したがって、計算結果として Gibbs エネルギー、エンタルピー、エントロピー等の熱力学的値が、合金系全体についてはもちろんのこと、共存する相それぞれについても得られる。例えばある材料を温度  $T_1$  から  $T_2$  へ上昇させるにはどれだけの熱量が必要であるとか、凝固などの変態に伴う変態熱が計算できるので、熱処理の設計には有用な情報となる。

### 3 相変態シミュレーション

#### 3.1 凝固シミュレーション

凝固進行中、融液中の溶質拡散は速くその分布は十分に均一であり、固相中の溶質拡散は逆に遅く無視でき、かつ晶出する固相は一種類である凝固を考える。また、溶質成分の固相/液相間の平衡分配係数  $k$  は凝固中一定とする。このような条件では、固相率が  $g$  のときに凝固した固相の溶質濃度  $C_s$  は

$$C_s = kC_0(1 - g)^{k-1} \quad (3)$$

となる<sup>6)</sup>。この式は極めて単純な式ではあるが、固相中の濃度分布を比較的良く表していると考えられており、一般に Scheil の式として知られている。しかし、実際の凝固では分配係数は凝固中一定であるとは限らず、また特に多元系合金では晶出する固相も一種のみとは限らず複数で、式(3)の適用には限界がある。

一方熱平衡計算ソフトウェアを次のような手順で用いれば、平衡計算を行うだけ多元系における凝固をシミュレーションすることができる。

まず、液相線直上の温度  $T$  から始め(固相率  $g=0$ )、次に  $T - \Delta T$  と温度を  $\Delta T$  だけ下げて平衡計算を行う。このとき得られた固相を系から取り除き、残りの液相について再び温度を  $\Delta T$  下げて平衡計算を行う。これを液相が無くなるまで繰り返し、固相率は時々刻々における固相率の和として得られる。この方法は各ステップにおける計算は平衡計算であるので、晶出相が複数あっても、また分配係数が温度や組成によって変化する場合でも、凝固シミュレーションが可能である。図-2は Al-4mass%Mg-2mass%Si-3mass%Cu 合金について計算した常圧下での固相率の温度

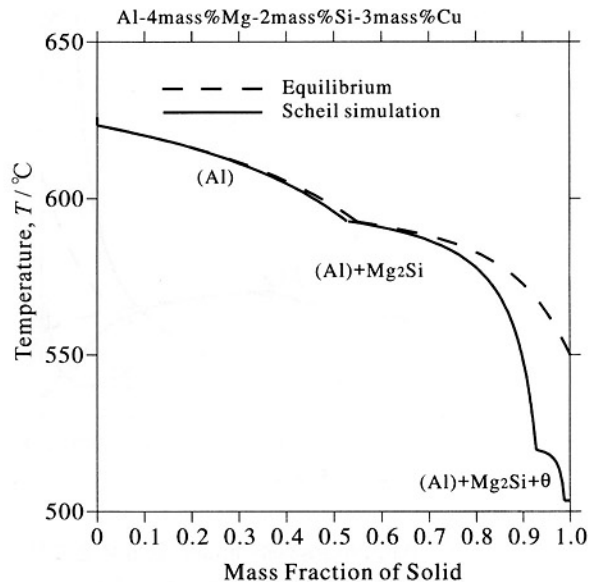


図-2 Al-4mass%Mg-2mass%Si-3mass%Cu 合金の凝固シミュレーションにおける固相率変化

変化である。図中の破線は合金が状態図通りに平衡凝固した場合のもので、図-3 に示した状態図から分かるように、凝固は温度550℃で終了し、(Al)+Mg<sub>2</sub>Si の状態となる。これに対して実線の Scheil モデルによるシミュレーションでは550℃では凝固が完了せず、最後はこの合金にとっては非平衡相であるθ相を晶出している。また図-4 は(Al)相中の溶質濃度を固相率に対してプロットしたもので、凝固終端での凝固偏析が示されている。

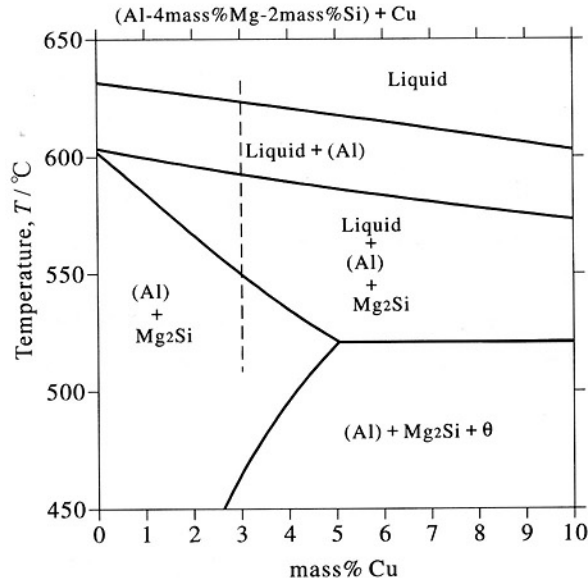


図-3 (Al-4mass%Mg-2mass%Si)-Cuの計算断面状態図

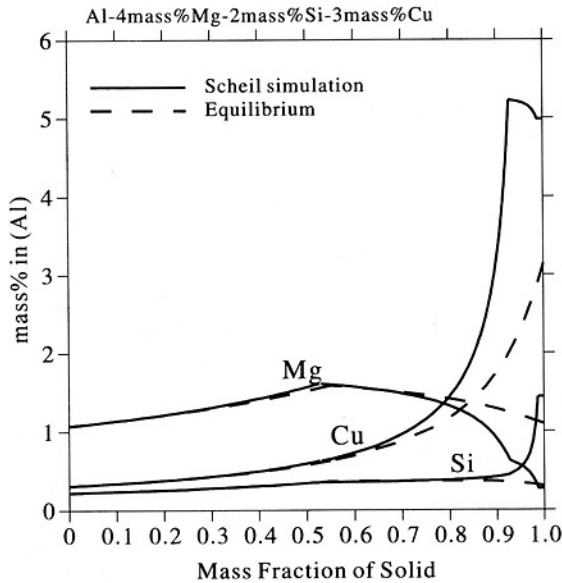


図-4 Al-4mass%Mg-2mass%Si-3mass%Cu合金の凝固シミュレーションにおける(Al)相の組成変化

### 3.2 拡散型変態シミュレーション

これまでに固相中の拡散を考慮した Scheil の式の修正もいくつか報告されているが<sup>7)~10)</sup>、いずれも多元系や多相が晶出場合には適用することができない。

固相中の拡散を扱う基本は、熱伝導における熱流量が温度勾配に比例するという経験則と同じように、物質の流れは濃度勾配に比例するという Fick の第一法則によって表される。等温、等圧下での 2 元系合金の単相中における拡散を考えると、z 軸方向における成分 k の拡散は次式のように記述される。

$$J_k = -D_k \frac{\partial c_k}{\partial z} \quad (4)$$

ここでは拡散流束、 $c_k$  は単位体積あたりの成分 k の濃度、 $D_k$  は成分 k の相互拡散係数であり、濃度や温度に依存する。これを n 成分の多元系で表すと

$$J_k = -\sum_{j=1}^{n-1} D_{kj} \frac{\partial c_j}{\partial z} \quad (5)$$

となる。ここで、 $D_{kj}$  は多元系の相互拡散係数である。つまり n 成分系の拡散を解析する場合には多元系相互拡散係数が  $(n-1)^2$  個も必要になる。しかし、これまでのところ拡散係数の測定はほとんど 2 成分系におけるもので、多成分系については非常に少ない。このため、拡散係数を用いた解析を多成分系で行うことは不可能に近い。

しかし、物質の流れは濃度勾配ではなく、化学ポテンシャル勾配に比例すると考えると、式(5)は

$$J_k = -\sum_i L_{ki} \text{grad } \mu_i \quad (6)$$

と表される。ここで、 $\mu_i$  は成分 i の化学ポテンシャルで、温度および組成に依存するが、CALPHAD 法による熱力学的解析がよく行われているので、多くの合金系についてすでに計算することが可能である。 $L_{ki}$  は成分の易動度に依存する現象係数である。ここで成分 k の流束はその化学ポテンシャル勾配だけに比例すると考えると、必要な現象係数は n 個だけでよい。このことは多元系の拡散現象を解析する上で非常に有効で、拡散データのデータベース化の見通しが明るい。いずれにしても相変態の問題を扱うには、大前提としてその合金系の相平衡が分かっているなければならない。特に拡散現象を扱う場合には、時間ごとに変化する熱力学的値をその都度計算できなければならない。

このような背景から開発された Thermo-Calc のアプリケーションソフトウェアに拡散型相変態シミュレーション DICTRA(Diffusional Controlled TRANS-formations)<sup>11)</sup>がある。

図-5 は Fe-18mass%Cr-8mass%Ni 合金の凝固シミュレーションを DICTRA を用いて行った結果を示している。比較のために平衡凝固および Thermo-Calc を用いて行った Scheil シミュレーションの結果も示している。固相中のバック拡散を考慮している分が Scheil シミュレーションとの差となって現れている。

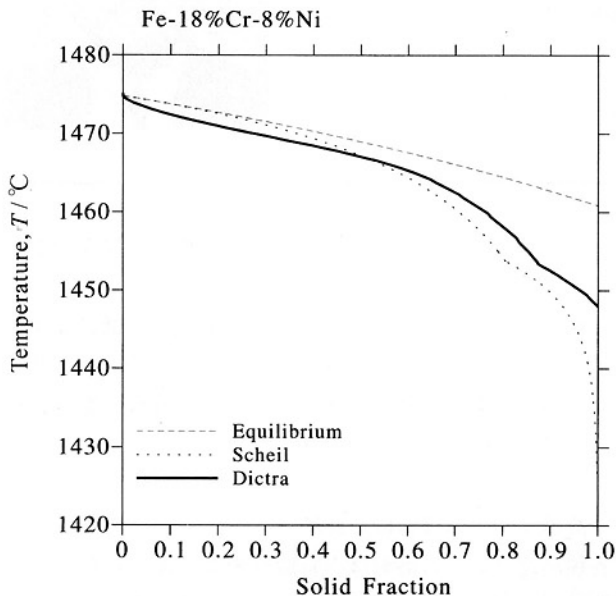


図-5 Fe-18mass%Cr-8mass%Ni 合金の凝固シミュレーションにおける固相率変化

拡散係数のデータベースに相当する易動度データベースは、熱力学データベースに比べると残念ながらもまだまだ不十分である。しかし、今後データベースが充実すれば、拡散を考慮した DICTRA によるシミュレーションは、材料開発に大いに役立つことと思われる。

#### 4 おわりに

材料の開発・研究は、最終的には材質設計という問題になる。つまり、どのような組成の合金を、どのように熱処理したら、どのような組織が得られ、どのような材料特性を得られるかを予測することだろう。本稿で取り上げた CALPHAD は、最も基本的な情報を予測するものではあるが、材質予測という目的においては、組織を予測する道具の一部でしかない。しかし、合金の平衡計算、結晶粒成長計算、相変態計算により合金の組織を予測し、機械的性質、物理的性質、化学的性質のデータベースと組み合わせることによって材質を予測する試みがなされている<sup>12)</sup>。現状はまだまだ不十分な面もあるが、最も基本的な多元系についての状態図情報がかかなりの信頼性で予測できるようになったことは、次のステップへ大きく前進するきっかけになると思う。

#### 参考文献

- 1) N.Saunders and A.P.Miodownik, *CALPHAD, A Comprehensive Guide*, Pergamon Press, (1998).
- 2) C.W.Bale and G.Eriksson, *Can. Metall. Quart.*, 29(1990), 105.
- 3) 田中敏宏, 飯田孝道: 日本金属学会会報, 32(1993), 535.
- 4) *Thermo-Calc User's Guide, Version N*, Thermo-Calc Software AB, Stockholm, (2002).
- 5) E.Bain and H.Paxton, *Alloying Elements in Steel*, ASM, (1961).
- 6) E.Scheil, *Z. Metallkd.*, 34(1942), 70.
- 7) H.D.Brody and M.C.Flemings, *Trans. Met. Soc. AIME*, 236(1966), 615.
- 8) T.W.Clyne and W.Kunz, *Met. Trans. A*, 12A(1981), 965.
- 9) I.Ohnaka, *Trans. Iron Steel Inst. Japan*, 26(1986), 1045.
- 10) S.W.Chen, Y.Y.Chuang, Y.A.Chang and M.G.Chu, *Met. Trans. A*, 22A(1991), 2837.
- 11) J.Agren, *ISIJ International*, 32(1992), 291.
- 12) N.Saunders, X.Li, A.P.Miodownik and J-Ph.Schille, *Proc.Symp.Materials Design Approaches and Experiences*, eds. J.-C.Shao, T.M.Pollock and M.J.Farhmann, TMS Warrendale, PA, (2001)