

鑄造材料の組織設計のための 状態図の活用

Application of Phase Diagram for the Microstructural
Development of Cast Materials

九州大学大学院
工学研究院
材料工学部門
准教授



博士(工学) 宮原 広郁
Hirofumi Miyahara

1. はじめに

鉄、非鉄を問わず凝固・結晶成長を用いた材料は現代においても必要不可欠な存在であり、進歩する可能性をまだ多く秘めている。これは、結晶型シリコン太陽電池のように機能性材料についても結晶成長理論が必要とされる領域が数多く存在しているからと考えられる。また、構造材料においても、局部を強靱化、高硬度化、高機能化させる溶射および溶接についても基本理論が適応できる。すなわち、凝固理論は開発者の発想の数だけ製品が生まれる発展性・応用性を秘めたものと思っている。

しかしながら、鑄造・結晶成長現象はまだ不明な点が多い。一つは鑄造材料の多くは多元系合金であるので、平衡状態図の理解が難しいという事が考えられる。また、組織形成が速度依存性を持つ非平衡状態の物理現象である点なども原因の一つと思われる。

ここでは、筆者が携わってきた鑄造材料を設計するうえで必要と感じている平衡状態図について概説するとともに、耐摩耗性材料を目指した鑄造材料の事例を挙げて計算状態図を利用した組織設計を紹介する。

2. 母相の合金設計と状態図

平衡状態図は古来より材料の構成、体積率、分布を設計するうえで欠かせないツールである。これまで多くの研究者による緻密で系統的に調査された様子がみられる。しかし一方、近年コンピュータにより計算で状態図を求める方法が充実しつつある。CALPHAD法を始めとする計算状態図は、多元系合金における構成相のギブス自由エネルギーと活

量係数や相互作用母系数等の相互作用を組み合わせることで、相の出現を推測するものであり、特に多元系合金における相の予測に効果を発揮する。しかし、その理解には困難さを伴い、ブラックボックスとしてつい扱ってしまう。従って、まず、CALPHAD法を例に状態図について概説する。

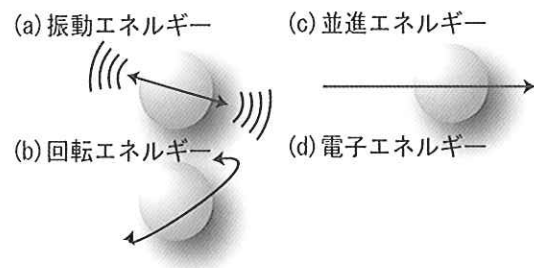
2.1 エンタルピーとエントロピー

状態図は一言でいえば、次式で示すギブス自由エネルギーを最低するために原子が取りうる状態であると考えられる。

$$G = H - TS \quad (1)$$

すなわち状態図を考えるためにはまず、式(1)に示される原子のエンタルピー(H)とエントロピー(S)が何かを理解する必要がある。

(A) 運動に関するもの



(B) 結合に関するもの

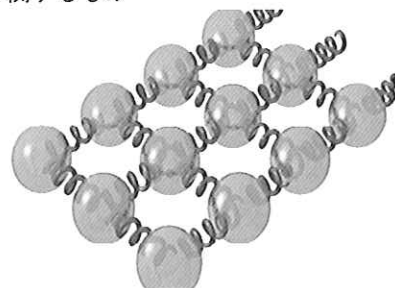


図1 内部エネルギーの模式図

(1) エンタルピー(H)

エンタルピーは 1 気圧における内部エネルギーで定義づけられているが、統計力学の分野では図1に示すように原子の運動と結合に関する項の和とされている。

$$U = U_{\text{運動}} + U_{\text{結合}} \quad (2)$$

運動に関する項には並進、回転、振動、電気に関連するものがあり、結合に関する項には静電気相互作用、電荷移動力、交換反発力、van der Waals 力などが関連している。

一般にエンタルピーは次式で示すように比熱を積分することによって得られる。

$$H = H_{298.15}^0 + \int_{298.15}^{T_1} C_p \cdot dT + \Delta H_E \quad (3)$$

よって金属データブック等^{2,3)}の定圧モル比熱から実際にエンタルピーを求めると、図2のようになる。このとき連続的に変化している場所は原子の運動が関与しており、不連続に上昇する場所は結合項すなわち凝固潜熱が示されている。以外と潜熱は大きく、潜熱を除去しないと凝固は開始しないので、結晶成長において潜熱が大きな影響を及ぼしているのも理解できる。

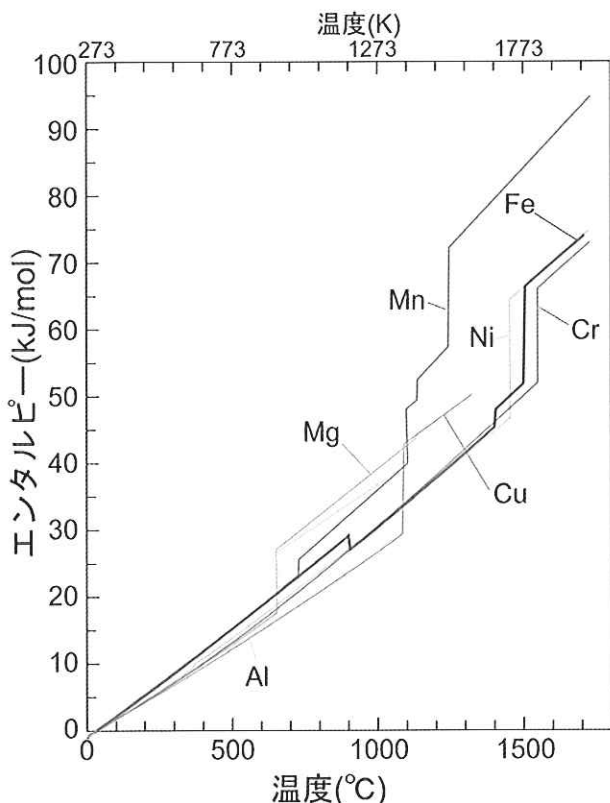


図2 比熱から求めたエンタルピー

(2) エントロピー(S)

エントロピーは統計力学では次式のように配置の数 (W : 重率) で上昇するパラメータである。

$$S = k \ln W \quad (4)$$

重率は箱から玉を取り出す組み合わせのような値であり、原子の配列の乱れを示す指標と考えられる。一方、熱力学では、エントロピーは次式で定義されている。

$$S = S_{0K}^0 + \int_{298.15}^{T_1} \frac{C_p}{T} dT + \frac{\Delta H_E}{T_m} \quad (5)$$

そこで、実際に計算してみたところ、図3で示すように対数曲線を描きながら上昇しており、統計力学の表現と同じであることがわかる。

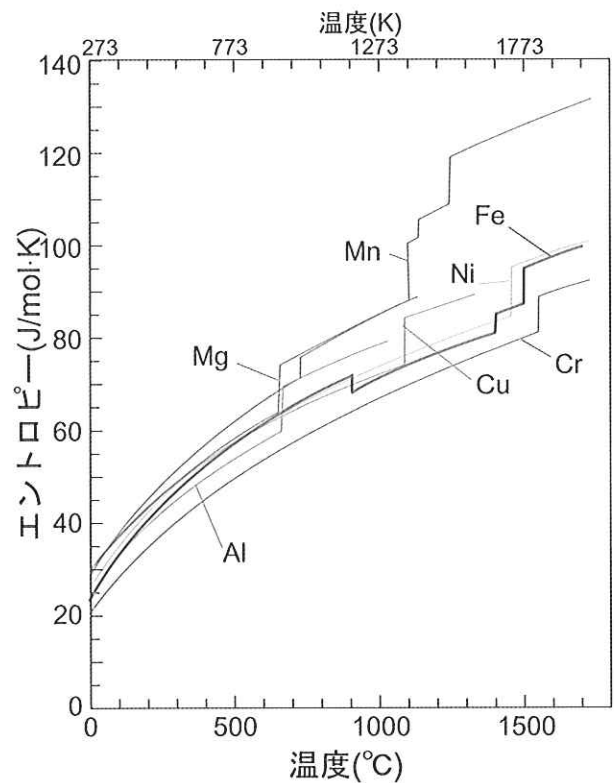


図3 比熱から求めたエントロピー

2.2 混合によるエネルギーの変化

(1) 部分モルエネルギー

このように自由エネルギーは、原子の運動や結合を示すエンタルピーと配列を示すエントロピーによって定められる物質自身が内部に秘めたエネルギーと理解できる。しかし、合金の場合は二元系または多元系で複雑に原子が絡むことになり、部分モルという概念が加わる。著者が最もわかりやすいと

感じた例は、部分モル体積である。大量の水に 1mol の水 (18ml) を加えると水の体積は 18ml 増加するが、大量のエタノールに 1mol の水 (18ml) を加えても 14ml しか増加しない。これは水原子がアルコール原子に強く引きつけられたために体積が減ったものと考えられる。すなわち、2 つ以上の原子の集合体が混ざり合うと濃度に依存してその効果が上下することが実際に起こる。これが体積であれば部分モル体積となり、エネルギーであれば部分モル自由エネルギーとなる。よって a と b の二種類の原子が混ざり合うときのエネルギーは以下で示せる。

$$G^{ideal} = x_a \mu_a + x_b \mu_b \quad (6)$$

ここで、 x はモル濃度、 μ は部分モル自由エネルギー (ケミカルポテンシャル) である。

(2) 理想混合によるエネルギーの変化

混合による自由エネルギーの変化は、混合によるエンタルピーとエントロピーの変化を考えれば良い。最も単純な状態は、混合によってエンタルピーが変化しない (すなわち玉を混ぜるだけのような状態、 $\Delta H=0$) という状態 (理想溶液) である。このとき自由エネルギーの増減はエントロピーのみを考えればよい。エントロピーは例えば箱に N 個入った玉を箱から n 個取り出す組み合わせになるので、

$$\begin{aligned} G^{ideal} &= -TS \\ &= -Tk \ln \left[\frac{N!}{n!(N-n)!} \right] \\ &\quad - Nk(x_a \ln x_b + x_b \ln x_a) \end{aligned} \quad (7)$$

が導かれる。但し、Stirling の近似式を用いた。これが、理想溶液の混合による自由エネルギー変化であり、図 4 の G^{ideal} に対応する。

(3) 正則溶液によるエネルギーの変化

より現実的な混合は 2 原子間のエンタルピーも考慮したものであり、これは正則溶液と呼ばれる条件である。図 5 に示すように、白い玉に囲まれた黒い玉 (I) と黒い玉に囲まれた黒い玉 (II) では結合の様子が異なる。理想であれば図 5 の直線に対応するが、結合の影響が生ずると直線からずれる。

$$a_i = \gamma_i \cdot x_i \quad (8)$$

ただし、 a_i は活量で、 γ_i は活量係数である。

筆者は活量とは原子間の相互作用であるエンタ

ルピーの効果や配置がずれることにより変化するエントロピーの効果を計算しようとして、モル濃度 (x_i) の代わりに利用していると理解している。

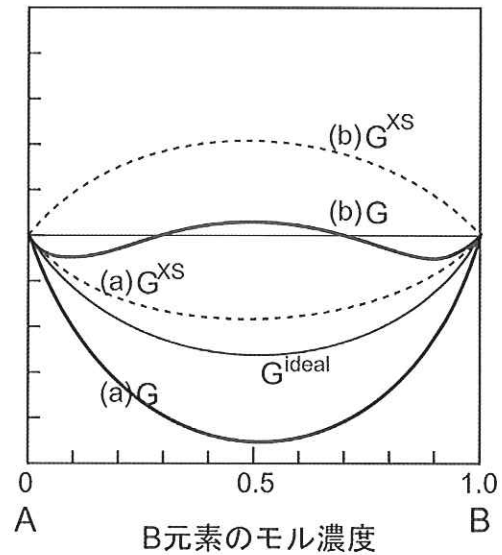


図 4 原子の相互作用による自由エネルギーの変化

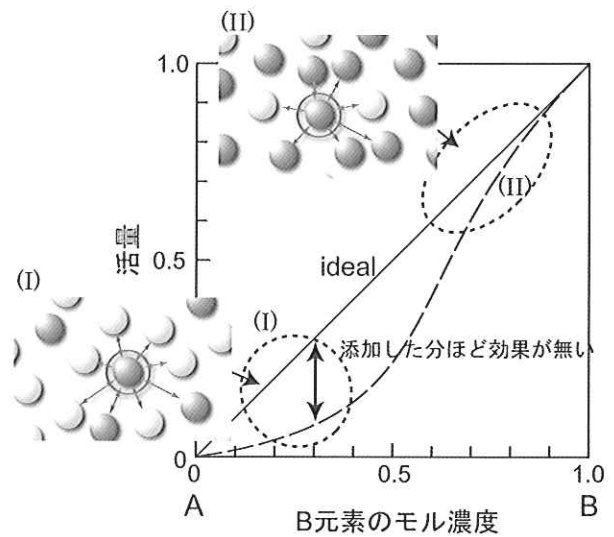


図 5 活量の模式図

CALPHAD 法に代表される状態図計算では、2 元素の結合に関与したパラメータ (Ω) を設定して、理想溶液からの差を次式で示している。

$$G_{mix}^{XS} = x_a x_b \Omega \quad (9)$$

よって混合によるエネルギーの変化は次式となる。

$$\begin{aligned} G &= G^{ideal} + G^{XS} \\ &= RT(x_a \ln x_b + x_b \ln x_a) + x_a x_b \Omega \end{aligned} \quad (10)$$

このとき、元素間の相性が良ければ ($\Omega < 0$) であれば、図 4 の (a) のようになり、混合により自由エネ

ルギーはより低下する。一方、相性が悪い場合 ($\Omega > 0$) は、(b)のようになり、結果として得られる自由エネルギーは極小値を2カ所もつものとなる。

(4) Ω の効果

図6に様々な Ω を設定した際に得られる状態図を示した。横軸は液体状態の原子の相互作用を変化させたものであり、縦軸は固相状態の値である。これより共晶とは液相状態は相性が良く、固相状態では相性が悪い状態に表れ、また液相状態の相性が悪いと偏晶反応が生ずることなどが予想される。

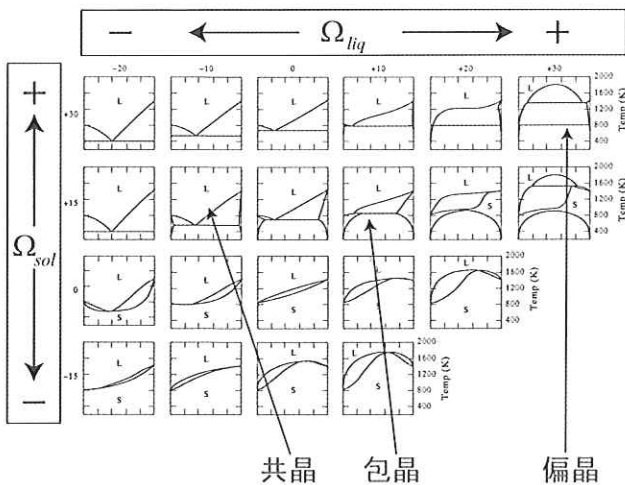


図6 状態図に及ぼす原子の相互作用の影響

3. 鑄造組織の計算例

3.1 ハイス系鑄造合金

状態図を用いた組織設計の例としてまずハイス系鑄造合金における結果を示す。ハイス系合金はV量を増して微細なMC型炭化物を晶出させ、さらにWやMoを主とするM₂C、M₆C等を含む組織で構成されている。試料は電解鉄、高純度黒鉛、フェロ合金等を原料としてアルゴン雰囲気中の黒鉛抵抗炉で溶解した。得られた合金組成は、Fe・2.48% C・5.17% Cr・5.27% Mo・5.31% V・4.73% Wであった。さらに凝固途中から急冷した試料を作製しEPMAで凝固に伴う残液の組成変化を調査した。得られた組織は初晶オーステナイト (γ) 相、MC、M₂C₃ および M₇C₃ 型炭化物であった。MC型炭化物内の濃度は57%とVを多く含む相であった。また、M₂C型炭化物での組成比率はMo および W がそれぞれ1/3を占めていた。さらにM₇C₃型炭化物は21%のややCr量がやや多い組織であった。

続いて、CALPHAD法によりFe-V-C系の液相面状態図を作製して、これまで報告されている状態図5,6)とともに図7に示した。実験から得られた液相面((a)、Fe-V-C(実験)と記載、波線、細線)では γ 相の領域における最大V値はおよそ7%であり、生成する炭化物としてはMCおよびM₃Cが報告されている。またCr、MoおよびWを添加することにより、Fe-5Cr-5Mo-5Wの液相面((b)、実線、細線)において γ +MC共晶線が低V側に移動し、やや初晶 γ 領域が狭くなっている。

一方、計算状態図から見積もられたFe-V-C系液相面は((c)、Fe-V-C(計算)と記載、波線、太線)は実験から得られたFe-V-C液相面と比較して、 γ 相の領域と最大値が高く計算されていた。しかし、Fe-V-C系合金では得られなかったM₂CおよびM₇C₃炭化物と γ 相との共晶線が現れた。残液の濃度変化についてVを例にすると、初期組成5.31%に対して、初晶 γ の成長が完了する $f_s=0.25$ では、Vの濃度は8.2%まで上昇し、 γ +MC共晶の生成により3.9%まで低下した後、 γ +M₂C生成によりさらに3.3%まで低下した。炭素濃度は高い精度で分析ができなかったのでVのみを考慮したが、残液におけるV濃度の変化は図7の丸印と太線矢印を経由したと推測できる。

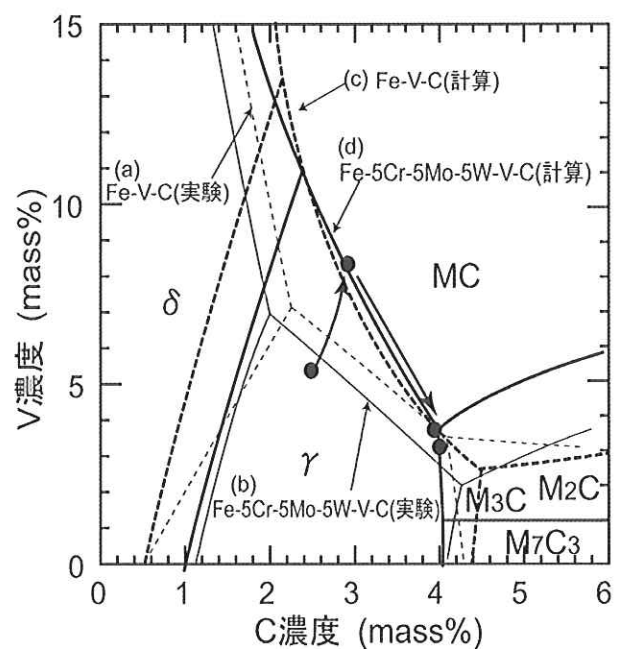


図7 実験(a、b)とCALPHAD法(c、d)による液相面状態図の比較

γ 相内の濃度変化の精度が十分でないこと等、凝固現象をすべて理解できたとはいえないが、実験から得られた状態図(b)では予測が困難である7%以上のV濃度の推測が出来たこと、 M_2C や M_7C_3 の炭化物の晶出が予測出来たこと等の成果が得られた。

3.2 ニハード系

(1) ニハード鋼鉄の組織と濃度変化

グレンロール材(ニハード鋼鉄)の組織はオーステナイトデンドライトの間隙に多量の $\gamma + M_3C$ 共晶および数%の黒鉛からなり基地がマルテンサイトに変態する特徴がある。試料は黒鉛を晶出させるためSiおよびNiを添加した。得られた合金組成は、Fe・3.37% C・1.87% Cr・0.55% Mo・4.26% Ni・0.9% Siであった。

図8に熱分析曲線と得られた組織を示したが、組織は初晶 γ 、 $\gamma + M_3C$ 共晶および $\gamma +$ 黒鉛共晶より構成されていた。まず、デンドライト状の初晶 γ が1505Kで晶出し始め、続いて1385Kで $\gamma + M_3C$ 共晶反応が開始し、直ちに $\gamma +$ 黒鉛共晶反応が起こり、凝固が完了したと判断された。面積割合は初晶 γ が35%、 $\gamma + M_3C$ 共晶が63%および $\gamma +$ 黒鉛共晶が2%であった。

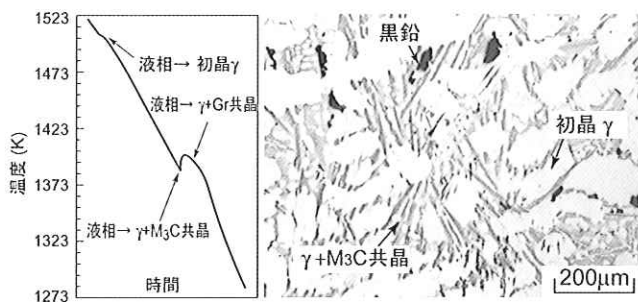


図8 ニハード鋼鉄の冷却曲線と凝固完了組織

続いて凝固途中で水中に急冷し、各相の固相率と晶出に伴う各元素の濃度変化について図9に整理した。なお、急冷試料において液相は2相混合状態となっているので、見かけ上の溶質濃度を測定するためにEPMA分析ではビーム径を $20\mu m$ に拡大させた。さらに、固相内無拡散モデルである、Scheil-Gulliverの式^{7,8)}に基づいて計算した結果も図9に示した。

$$C_L = C_0(1 - fs)^{(k-1)} \quad (11)$$

ただし、 C_L は残液濃度[mass%]、 C_0 は初期組成[mass%]、 fs は固相率、 k は各合金元素の分配係数である。まず、初晶 γ が固相率(fs)=0.35晶出する間に、 γ 相への分配係数が0.41および0.15であるCrおよびMoが残液中に排出され、一方、1.3、1.43と1より大きいSiおよびNiは初晶 γ 内に分布した。CrおよびMoの濃度上昇が著しくなると $\gamma + M_3C$ 共晶が晶出し、共晶の成長に伴い分配係数に応じて残液のCr量は減少し、SiとNi量が増加し、残液から $\gamma +$ 黒鉛共晶が晶出すると考えられる。図9内の白色で示した初期組成と分配係数による濃度の推測値は、いずれもEPMA分析値に近い値を示しており、残液濃度の変化は初期組成とScheil-Gulliverの式から予測できるものと思われた。

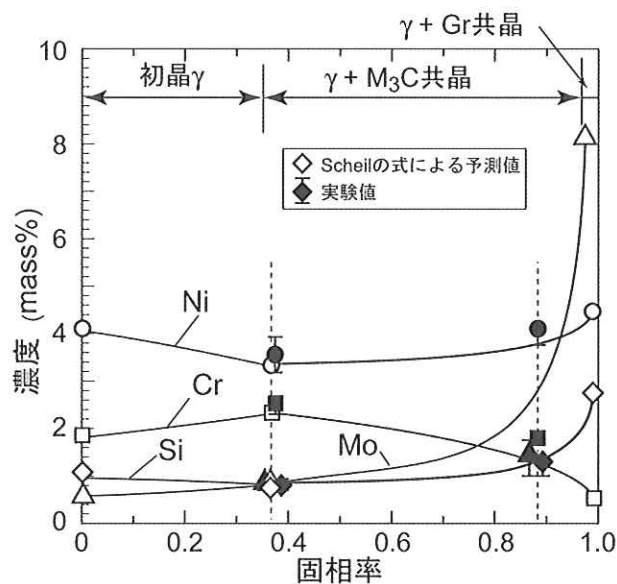


図9 凝固に伴う各合金元素の濃度変化とその予測

(2) 計算状態図との比較

図10は一例として、本試料組成Fe・3.37% C・1.87% Cr・0.55% Mo・4.26% Ni・0.9% Si合金で計算したFe・Cr・C系液相面状態図である。また、同図中には黒鉛を考慮した安定系(実線)および黒鉛を含まない準安定系(波線)の2つの状態図を重ねた。さらに図中の黒印および白印は図9において $\gamma + M_3C$ 共晶が晶出した測定値および $\gamma +$ 黒鉛が晶出すると予想される濃度を記したものである。Cr

濃度は初期組成 1.87%に対して、初晶 γ の成長により 2.57%まで上昇する。 $\gamma + M_3C$ 共晶の成長とともに濃度は低下し、およそ 0.5%で黒鉛が生成すると考えられる。以上のことより、ニハード鑄鉄においても計算状態図で濃度の変化を比較的予測することが可能と思われた。しかし精度の向上のためには更なる詳細な解析が必要であると考えられる。

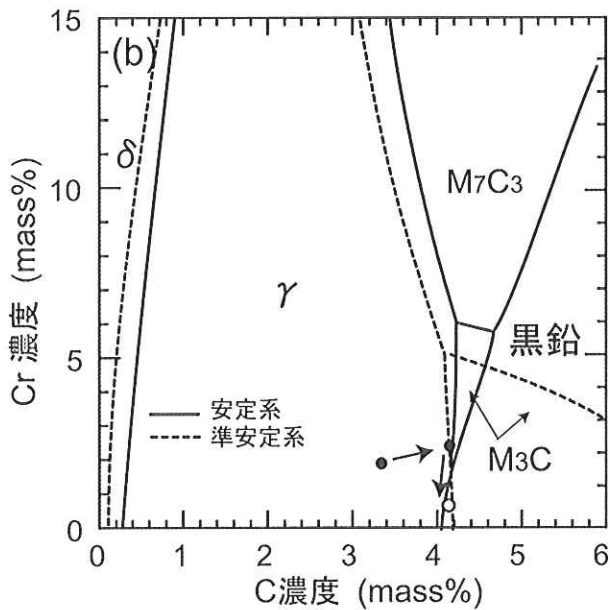


図10 CALPHAD法により計算されたFe-Cr-C液相面状態図

4. おわりに

鑄造材料の合金設計のためには、幾つかのスキルを必要とするが、その中で状態図について概説とハイス系およびニハード系鑄造合金の組織予測について評価した。計算状態図を利用するには、その精度を向上させるためにブラックボックスとしてではなく、もう一つ踏み込んだ理解が必要と思われる。また実際の凝固過程で生ずる炭化物の予測については、計算状態図を用いてもこれまでの報告と近いものを得ることができたがまだ完全とはいえ、今後は組織予測の精度を上げていく必要があると考えられる。

参考文献

- 1) N.Saunders, A.P.Miodownik, CALPHAD, program materials science 1, (1998)、Pergamon, 34
- 2) 金属データブック、丸善、16・18
- 3) 金属物理化学:日本金属学会、丸善、31・32
- 4) H. F. Fischmeister, R. Riedl and S. Karagöz: Metal. Trans.A., 20A(1989), 2133
- 5) 山本 郁、久保田 剛、村井典子、大城桂作: 鑄造工学、70(1998), 309
- 6) 大屋政吉: 金属の研究、2(1930), 615
- 7) Gulliver, G.H.: J. Inst. Met, 9(1913), 120
- 8) E. Scheil: Z. Metallk. 34(1942), 70