

氏名	みつい はじめ 光井 啓
授与学位	博士 (工学)
学位授与年月日	平成 16 年 3 月 25 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 1 項
研究科、専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程)材料物性学専攻
学位論文題目	鋼中に生成する CrS、TiS および Ti <sub>4</sub> C <sub>2</sub> S <sub>2</sub> の相安定性とその形態制御
指導教官	東北大学教授 石田 清仁
論文審査委員	主査 東北大学教授 石田清仁 東北大学教授 日野光兀 東北大学教授 井口泰孝

## 論文内容要旨

### 1. 序論

鋼中に存在する酸化物や硫化物などの非金属介在物は、一般に延性、韌性、耐食性といった鋼の性質を害するため有害物質としてできるだけ排除する努力がなされてきた。しかしその一方で、フェライト組織の微細化や快削鋼への応用など、介在物を組織制御に有効利用するという試みも行われている。鋼中に生成した介在物が鋼の性質にどのように影響するかを考える際に着目すべき点として介在物のサイズ、量、分散・形態および組成・相安定性が挙げられる。そのため鋼中の非金属介在物の形態制御に関する研究は古くから行われ、その生成過程、形態変化は状態図と関連付けて議論がなされている。組織制御や材料開発を行う際の指針としてしばしば状態図が利用されるが、4 元系以上の多元系合金である実用材料を 2 元系や 3 元系実験状態図から推定することは極めて困難である。それに対して、熱力学的解析により相平衡を計算し、実験値の不足を補充しながら多元系合金の状態図を効率よく作成する「計算状態図」の利用が急速に進展してきた。しかし、鉄鋼材料において炭窒化物とともに重要となる硫化物に関する熱力学的解析は Fe-Mn-S 系を除いてほとんどなされていないのが現状である。そこで本研究では、鉄鋼の熱力学データベースの構築を目的として、Fe-Cr-Mn-Ni-Ti-C-S 系の熱力学的解析を行った。さらに、硫化物を利用した材質制御の例として Fe-Cr 合金における CrS および Fe-36Ni 合金における TiS、Ti<sub>4</sub>C<sub>2</sub>S<sub>2</sub> を取上げ、それらの生成挙動を調査し熱力学的考察を行うとともに鋼中硫化物を利用した材質制御の可能性を検討し、新しい硫化物分散型鉄鋼材料の開発を行った。

### 2. Fe-Cr-Ni-S 系の熱力学的解析

Fe-Cr-S 系および Fe-Ni-S 系の実験状態図に関する研究は比較的多くなされているため、本研究では、それらのデータを基に CALPHAD 法を用いて熱力学的解析を行った。液相、fcc および bcc 固溶体相の Gibbs エネルギーは  $(\text{Fe,Cr,Ni})_a(\text{S,Va})_c$  なる副格子モデルにより記述した。ここで  $a$  および  $c$  は各副格子のサイト数で液相および fcc 相は  $a=1$ 、 $c=1$  であり、bcc 相は  $a=3$ 、 $c=1$ 、hcp 相は  $a=1$ 、 $c=0.5$  である。FeS、CrS および NiS の各硫化物は化学量論相として取扱い、高温において NiAs/B8-type の同じ結晶構造を示すため P 相;  $(\text{Fe,Cr,Ni})_1\text{S}_1$  として記述した。さらに Sigma 相は  $(\text{Fe,Ni})_8\text{Cr}_4(\text{Fe,Cr,Ni})_{18}$  として表した。

本研究の熱力学的解析により構築したデータベースを用いて計算した平衡計算状態図の例を Fig. 1 に示す。Vogel らは Fe-Cr-19.5mass%S 縦断面実験状態図を熱分析の結果を基に Fig.1(a)のように作成している。一方、本研究で作成した計算状態図は Fig.1(b)のようになり、Vogel らの実験データと良く一致しているものの相構成は全く異なるものとなった。特に(fcc+P) 2 相領域は実験状態図上では 5%Cr 程度の低 Cr 側でしか存在しないとされているのに対し、状態図計算の結果、実際には 900℃以上、30%Cr 以上のかなり高 Cr 領域まで広がっていることが判明した。このように実験のみでは予想困難な相構成や S の溶解度を熱力学データベースを用いた状態図計算により求めることが可能となった。

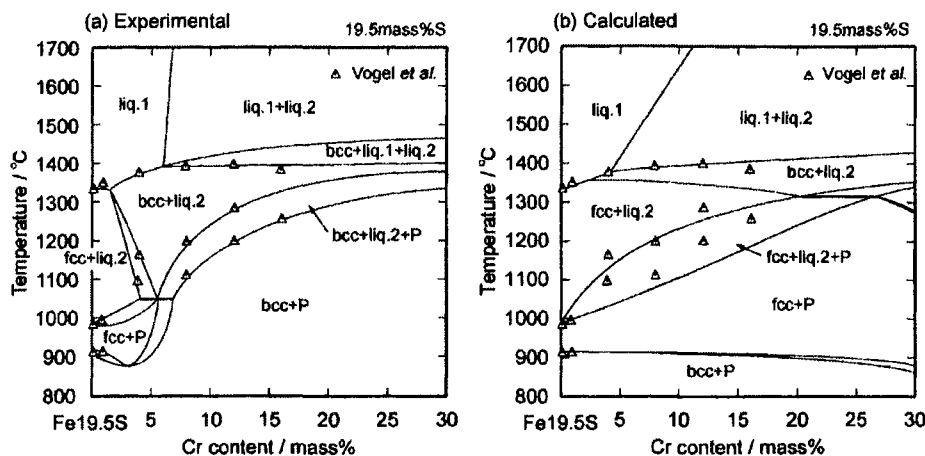


Fig.1. Vertical section diagrams for Fe-FeS-CrS-Cr system at 19.5mass%S, (a) experimental and (b) calculated.

### 3. Fe-Ti-S 3 元系における Fe 相と硫化物間の相平衡

TiS および  $Ti_4C_2S_2$  は最近、極低炭素 IF 鋼や快削鋼分野で注目されてきているにも関わらず基礎的研究報告は非常に少なく、また溶解度積などの各種データに相違が見られるなど、さらに詳細な研究が必要である。そこで本研究では Fe-Ti-S 3 元系における Fe 相と硫化物間の相平衡について調査を行った。

Fe 中の TiS の溶解度積の測定は拡散対法を用いた。Ti、S 濃度の異なる数種の試片を圧接し平衡化熱処理を行うと、Ti 原子に対して S 原子の拡散速度は非常に早いため、S 原子は試料全体で活量が等しくなるように各試片の Ti 濃度に応じて分配される。Fcc 単相領域と (fcc+TiS) 2 相領域で等活量線の傾きが変化するため、その屈折点を求めることにより fcc 中の TiS の溶解度積は得られる。

Fe-Ti-S 3 元系試料を 900~1250℃で平衡化した後 EPMA による組成分析の結果、Fe 相と平衡する硫化物の組成は Fe 中の Ti 濃度に強く依存し、1%程度のわずかな増加で FeS から TiS へと組成は連続的に変化することが明らかとなった。また、X 線回折により硫化物の構造解析を行った結果 (Fe,Ti)S 硫化物の結晶構造は NiAs/B8-type であり、格子定数は硫化物中の Ti 濃度に比例して線形的に変化していた。したがって、従来 FeS-TiS 断面に対して考えられてきた硫化物間の相分離は無く、全率固溶型であることが明らかとなった。

### 4. Fe-Ti-S-C 系における熱力学的解析

以上のようにして得られた実験データを基に、Fe-Ti-S-C 系における熱力学的解析を行った。TiS および  $Ti_4C_2S_2$  の生成自由エネルギーは、前出の fcc 相中の TiS の溶解度積および同様に求めた  $Ti_4C_2S_2$  の溶解度積より導出した。また液相および bcc 相への硫化物の溶解度積は熱力学計算により求めることができる。Fig. 2 に液相、fcc 相および bcc 相の各硫化物の溶解度積を示す。同時に炭窒化物の溶解度積

を示したが、炭窒化物の溶解度積は fcc 相より bcc 相のほうが小さいのに対し、硫化物のそれは fcc 相のほうが小さく C、N と逆の傾向にあることが判明した。

本研究で構築した Fe-Cr-Mn-Ni-Ti-C-S 系の熱力学データベースは実用合金開発における重要な資料として利用することができる。

### 5. Fe-Cr 系合金における硫化物の形態制御

鋼中硫化物を利用した材質制御の可能性を検討する目的から Fe-Cr 系合金における CrS の形態変化とそれに関与する添加元素の影響について調査を行った。

Fe-Cr-S 3 元系において凝固時に生成する硫化物は、硫化物中の Cr/S 比の大小による生成過程の違いからセル状、微細粒状および粗大球状の 3 種類の形態が観察された。また微細粒状硫化物は 2 つ生成過程があり、再融反応により生成した硫化物は球状、共析反応により生成した硫化物は棒状となることが判明した。また、

Fe-Cr-S 系に Mn、Ti および Zr を添加すると凝固時に生成する硫化物は、硫化物中の合金元素濃度によりその形態が変化する。これは Fe-XS (X=Mn、Ti、Zr) 擬 2 元系状態図に従って生成するためである。また、C を添加すると炭化物が生成するが、硫化物の形態には影響を及ぼさなかった。

次に Fe-1Cr-0.05S および Fe-8Cr-0.05S 合金における 600℃での長時間時効による微細硫化物および結晶粒の粒成長について調査を行った。その結果、微細硫化物は 1000 時間程度の長時間時効を行ってもほとんど粗大化せず、さらに結晶粒成長も抑制することが明らかとなった。この知見を基に微細硫化物を分散させた Fe-9Cr 系耐熱鋼のクリープ特性の評価を行った。その結果、鍛造まま試料では S 添加による特性劣化を示したが、適当な熱処理を施すことによって特性を改善することができた。最近の研究で耐熱鋼の水蒸気酸化性に S 添加が有効であることが報告されており、積極的な S 添加が試みられている。本実験結果は今後の材料開発において重要な指針を示したと言える。

### 6. Fe-36Ni 系合金における硫化物の形態制御

鋼中硫化物を利用した材質制御のもう一つの例として Fe-36Ni 系合金を取上げ、TiS および  $Ti_4C_2S_2$  の形態変化と相安定性について調査を行った。

Fe-36Ni-Ti-S 系において凝固時に生成する硫化物は、硫化物中の Ti/S 比の大小による生成過程の違いからセル状、棒状およびプレート状の 3 種類の形態が観察された。棒状とプレート状はともに同じ共晶反応により生成するが、析出物の体積分率の違いによりその形態を異にする。Fe-36Ni-Ti-S-C 系において凝固時に生成する析出物は、その C 添加量により Type I; (Fe, Ti, Ni)S、Type II; (Fe, Ti, Ni)S+ $Ti_4C_2S_2$  および Type III;  $Ti_4C_2S_2$ +graphite の 3 タイプに分類される。0.1%以下の低 C 合金では凝固過程において準安定系 Ti 硫化物が優先的に生成するため  $Ti_4C_2S_2$  の析出量は比較的少ない。また、Fe-36Ni-Ti-S-C 系において 800~1200℃で均質化熱処理を行ったときの析出物の生成挙動を状態図計算を基に考察した。その結果、1000℃以上で熱処理した場合、安定系平衡状態図に従い  $Ti_4C_2S_2$  が析出するが、準安定系 Ti 硫化物が優先的に生成する低 C 合金において 1000℃以下で熱処理を行うと fcc 中に S 原子がほとんど残っていないため TiC が析出する。

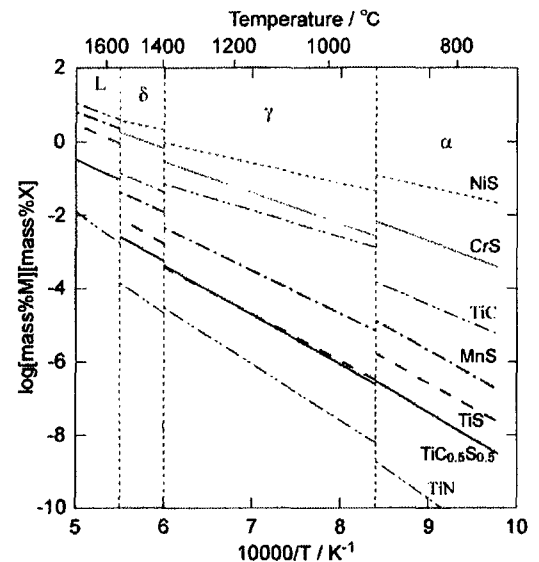


Fig.2. Comparison of solubility products in liquid-, bcc- and fcc-Fe phases.

次にFe-36Ni-Ti-S-C系合金においてTiSおよび $Ti_4C_2S_2$ が分散することによる材質への影響を調査した。その結果、800~1200℃で均質化熱処理を行うとTiCあるいは $Ti_4C_2S_2$ の析出強化により硬さが上昇するが、析出物の粗大化により高温になるほどその効果は小さい。また、TiSおよび $Ti_4C_2S_2$ としてCおよびSを固着することによりインバー合金としての低熱膨張性を維持できることが明らかとなった。

以上の知見を基に本研究では快削インバー合金を開発した。Fig. 3に示すようにFe-36Ni系インバー合金は母相がオーステナイトであるため極めて難切削性であるが、非常に安定性のある $Ti_4C_2S_2$ を分散させることにより耐食性を劣化させること無く被削性の向上を可能にした。

## 7. 総括

以上示したように、本研究では鉄鋼材料において炭窒化物とともに重要となる硫化物に関する熱力学的解析を行い、Fe-Cr-Mn-Ni-Ti-C-S系の熱力学データベースを構築した。これにより、鉄鋼材料の開発における硫化物を利用した材質制御の可能性を広げただけでなく、非鉄金属材料に対しても充分適用が可能であることから、今後の金属材料全般の開発・製造に非常に有効な資料となることが期待できる。

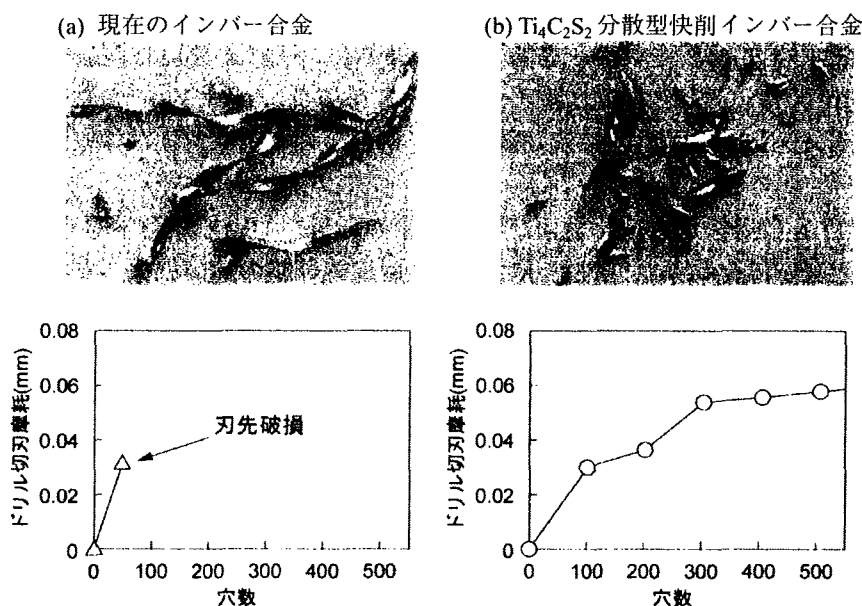


Fig.3. Experimental results of machinability test on (a) commercial Invar alloy and (b) developed Invar alloy.

# 論文審査結果の要旨

従来、鋼中の硫化物は材質劣化の原因となることから、できるだけ排除されるべき介在物として一般に考えられてきた。しかし近年、硫化物を形態制御することによって有効な組織成分として利用した材料開発が行われるようになり、さらにコンピュータ・シミュレーションを用いた合金設計が取り入れられるようになったことから、Fe-硫化物系状態図に関する基礎的研究の重要性が高まっている。本論文はこのような状況に鑑み、Fe-Cr-Mn-Ni-Ti-C-S系の熱力学データベースを構築するための相平衡の実験的決定と熱力学的解析を行うとともに、硫化物を利用した材質制御の例としてFe-Cr合金およびFe-36Ni合金を取り上げ、新しい硫化物分散型材料の開発を試みたものであり、全編7章よりなる。

第1章は、序論であり本論文の背景と目的を述べている。

第2章は、ステンレス鋼の基本3元系であるFe-Cr-Ni系における硫化物に関する熱力学データベースの構築を行い、ステンレス鋼および高Ni合金における状態図計算を可能にしている。

第3章では、Fe-Ti-S 3元系におけるFe相と硫化物間の相平衡の調査を行い、従来相分離があるとされてきたFeS-TiS擬2元系に対し全率固溶型であることを明らかにしている。また、 $\gamma$ -Fe相中のTiSの溶解度積を測定し、熱力学的解析によりTiSの生成自由エネルギーを決定している。

第4章は、Fe-Ti-C-S系の熱力学的解析を行い、さらにFe-Cr-Ni-S系および従来報告されているFe-Mn-S系を統合しFe-Cr-Mn-Ni-Ti-C-S系の熱力学データベースを構築している。これにより、工業的にも重要な極低炭素IF鋼やステンレス鋼などの実用鋼の多元系合金の安定系および準安定系平衡計算を可能にしている。

第5章では、Fe-Cr合金におけるCrSの形態変化および添加元素の影響について熱力学的考察を行い、硫化物中の合金元素の固溶量とFe-硫化物系状態図で示される生成反応経路の違いによりその分散形態が支配されることを明らかにしている。以上の知見を基にFe-9Cr-1Mo耐熱鋼のクリープ特性に及ぼす微細硫化物の影響を調査し、適当な熱処理を施し硫化物を均一かつ微細に分散させることによりSによるクリープ特性劣化を改善することが可能であることを示している。

第6章では、Fe-36Niインバー合金中に生成するTiSおよびTi<sub>4</sub>C<sub>2</sub>S<sub>2</sub>の形態・分布を調査し、析出物の相安定性と材料特性に及ぼす影響について調査を行っている。この系では準安定相であるTiSが凝固時に優先的に生成するため、安定なTi<sub>4</sub>C<sub>2</sub>S<sub>2</sub>相を析出させるためには適切な熱処理が必要であることを明らかにしている。以上の知見を基にFe-36Ni合金中にTi<sub>4</sub>C<sub>2</sub>S<sub>2</sub>を分散させることによって被削性と低熱膨張性を兼備した快削インバー合金を開発している。

第7章は、本論文の結論である。

以上要するに本論文は、Fe-硫化物系の多元系熱力学データベースの構築とそれを基に鋼中硫化物の形成過程の支配因子を明らかにしたものである。さらに、これらの基礎的知見によりFe-Cr系耐熱鋼ではSによるクリープ特性劣化を改善する方法を示し、Fe-36Ni系合金では硫化物分散型快削インバー合金の開発を行っており、材料物性学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。