

氏 名	おお くに ひろ し 大 谷 博 司
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和 60 年 3 月 26 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 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) 金属材料工学専攻
学 位 論 文 題 目	Fe-C-X (X = Nb, V, S, P) 系状態図のコンピュータ解析
指 導 教 官	東北大学教授 西沢 泰二
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 西沢 泰二 東北大学教授 井垣 謙三 東北大学教授 萬谷 志郎

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 序 言

周期律表第 V_a 族元素の V 及び Nb は、共に 0.1% オーダーの微量添加で鋼の強化に寄与する、低合金高張力鋼中での主要含有元素であるが、その強化原理は微細炭化物のピン止めによる結晶粒成長の抑制にある。このような炭化物の挙動を明確に理解する上で Fe-C-Nb, Fe-C-V 3 元系状態図の厳密な再検討が望まれていた。また、V_b, VI_b 族元素の P 及び S は、共に鋼中での偏析傾向が大きい点に於いて共通した元素といえるが、凝固偏析は溶質元素の固液分配と密接な関係があることから、P 及び S を含む合金系の状態図を解析することは、連続铸造時の偏析や熱間割れなどの諸問題を検討する上で必要不可欠であると考えられる。

以上のような技術的背景のもとで、本研究では鉄鋼中に含有される種々の合金元素のうちから Nb, V, S, P の 4 種類を選び、鋼中でのそれらの元素の挙動を明らかにするための基礎的研究として、相境界データや熱力学データなどの実測値から各相の熱力学関数を評価し、それらを用いて広い温度、組成領域に於ける Fe-C-X 系状態図を構成することをその研究課題として取り上げた。

第 2 章 熱力学的解析の基礎

状態図を計算により構成するためには、まずその合金系に現れる各相の Gibbs 自由エネルギー G を温度と組成の関数として記述する必要がある。本研究では侵入型の正則溶体近似を用いて Fe-C

-X 3 元系溶体において X 原子が置換型に、C 原子が侵入型に溶解する場合の、溶体 ϕ 相 1 モル当りの自由エネルギーを(1)式、X 原子が侵入型に溶解する場合のそれを(2)式で近似した。

$$\begin{aligned}
 G^\phi = & \text{}^\circ G_{\text{Fe}}^\phi x_{\text{Fe}}^\phi + \text{}^\circ G_{\text{X}}^\phi x_{\text{X}}^\phi + (\text{}^\circ G_{\text{C}}^{\phi\text{Fe}} y_{\text{Fe}}^\phi + \text{}^\circ G_{\text{C}}^{\phi\text{X}}) x_{\text{C}}^\phi \\
 & + RT(1 - x_{\text{C}}^\phi) [y_{\text{Fe}}^\phi \ln y_{\text{Fe}}^\phi + y_{\text{X}}^\phi \ln y_{\text{X}}^\phi + \left(\frac{c}{a}\right) \{ y_{\text{C}}^\phi \ln y_{\text{C}}^\phi \\
 & \qquad \qquad \qquad + (1 - y_{\text{C}}^\phi) \ln (1 - y_{\text{C}}^\phi) \}] \\
 & + \{ \Omega_{\text{FeX}}^\phi (1 - x_{\text{C}}^\phi) + L_{\text{FeX}}^{\phi\text{C}} x_{\text{C}}^\phi \} y_{\text{Fe}}^\phi y_{\text{X}}^\phi - (L_{\text{Cv}}^{\phi\text{Fe}} y_{\text{Fe}}^\phi + L_{\text{Cv}}^{\phi\text{X}} y_{\text{X}}^\phi) y_{\text{C}}^\phi x_{\text{C}}^\phi \\
 & \dots\dots\dots (1)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 G^\phi = & \text{}^\circ G_{\text{Fe}}^\phi x_{\text{Fe}}^\phi + \text{}^\circ G_{\text{X}}^{\phi\text{Fe}} x_{\text{X}}^\phi + \text{}^\circ G_{\text{C}}^{\phi\text{Fe}} x_{\text{C}}^\phi \\
 & + \left(\frac{c}{a}\right) RT \{ y_{\text{X}}^\phi \ln y_{\text{X}}^\phi + y_{\text{C}}^\phi \ln y_{\text{C}}^\phi + (1 - y_{\text{X}}^\phi - y_{\text{C}}^\phi) \ln (1 - y_{\text{X}}^\phi - y_{\text{C}}^\phi) \} x_{\text{Fe}}^\phi \\
 & - L_{\text{Cv}}^{\phi\text{Fe}} y_{\text{C}}^\phi (1 - x_{\text{Fe}}^\phi) - L_{\text{Xv}}^{\phi\text{Fe}} y_{\text{X}}^\phi (1 - x_{\text{Fe}}^\phi) + L_{\text{XC}}^{\phi\text{Fe}} x_{\text{X}}^\phi y_{\text{C}}^\phi \\
 & \dots\dots\dots (2)
 \end{aligned}$$

ここで x は各元素のモル分率、 y は主格子または侵入型位置を各原子が占める割合、 c/a は侵入型位置と主格子点の比であり、液相と γ 相では $c/a=1$ 、 α 相では $c/a=3$ である。又 $\text{}^\circ G_{\text{Fe}}$ は純鉄の自由エネルギー、 $\text{}^\circ G_{\text{X}}$ 、 $\text{}^\circ G_{\text{C}}$ は X 及び C の固有の自由エネルギー、 L は相互作用エネルギーで、 $L_{\text{Cv}}^{\phi\text{Fe}}$ 、 $L_{\text{Xv}}^{\phi\text{Fe}}$ 及び $L_{\text{Cv}}^{\phi\text{X}}$ は主格子が Fe あるいは X により占められた場合の値、 $L_{\text{FeX}}^{\phi\text{C}}$ は侵入型位置が C 原子で占められた場合の Fe-X-C 3 原子間の相互作用エネルギー、 $L_{\text{XC}}^{\phi\text{Fe}}$ は主格子が Fe で占められた場合のそれである。

さらに本研究では純鉄の磁気変態が自由エネルギーに及ぼす影響も考慮して、bcc 相に対しては(1)、(2)式の自由エネルギー項に(3)式のような強磁性自由エネルギー項を付加した。

$$[\Delta G^\alpha]^{\text{ferro}} = (1 - x_{\text{X}} - x_{\text{C}}) \frac{T_{\text{C}}}{\text{}^\circ T_{\text{C}}} [\Delta \text{}^\circ G_{\text{Fe}}^\alpha (T^*)]^{\text{ferro}} \dots\dots\dots (3)$$

$$T^* = T \frac{\text{}^\circ T_{\text{C}}}{T_{\text{C}}} \dots\dots\dots (4)$$

ここで $\text{}^\circ T_{\text{C}}$ 及び T_{C} は純鉄及び固溶体のキュリー温度、 $[\Delta \text{}^\circ G_{\text{Fe}}^\alpha]^{\text{ferro}}$ は純鉄の比熱曲線から求めた純鉄の強磁性自由エネルギー項である。又 T^* は(4)式により変換した温度である。

第3章 相平衡の実測

状態図を計算により構成する場合、各相の熱力学関数が正確に求められている必要があるが、そのためには各相の相平衡が十分に明らかでなければならない。そこで本章では、各相の熱力学関数を評価する上で必要とされる実験データについて検討し、従来の実測値では不充分と考えられる γ

相に対する Nb 炭化物及び V 炭化物の固溶度と、 α 相に対する V 炭化物の固溶度を拡散対法により実験的に決定した。さらに $\text{Fe}_3\text{C}/\gamma$ 相関の Nb 及び V の分配係数を EPMA により、又 $\text{Fe}-\text{C}-\text{P}$ 3 元系の 1000, 1100°C における相境界を組織観察により決定した。

第 4 章 Fe-C 2 元系状態図の解析

本章では $\text{Fe}-\text{C}-\text{X}$ 3 元系を構成する各 2 元系のうちで最も基本的な系である $\text{Fe}-\text{C}$ 2 元系状態図を、従来より報告されている各相中での C 含量や相境界データ約 150 個に熱力学的解析を加えることによって計算により構成した。計算結果を図 1 に示した。ここで評価した各相の熱力学関数は従来単独に存在していた熱力学データや相境界データを整理統合したものであり、ここで行った解析により、より多元系の状態図への拡張が可能となった。又、黒鉛、 Fe_3C の α 相への固溶度に及ぼす磁気変態の影響について、自由エネルギーを磁気項と非磁気項とに分離して考察したところ、磁気効果により黒鉛の固溶度は減少し、 Fe_3C のそれは逆に増加することがわかった。

第 5 章 Fe-C-Nb 3 元系状態図の解析 及び

第 6 章 Fe-C-V 3 元系状態図の解析

第 3 章で求めた炭化物の固溶度の実測値にもとづいて構成した 600°C から 1500°C の温度域における $\text{Fe}-\text{C}-\text{Nb}$, $\text{Fe}-$

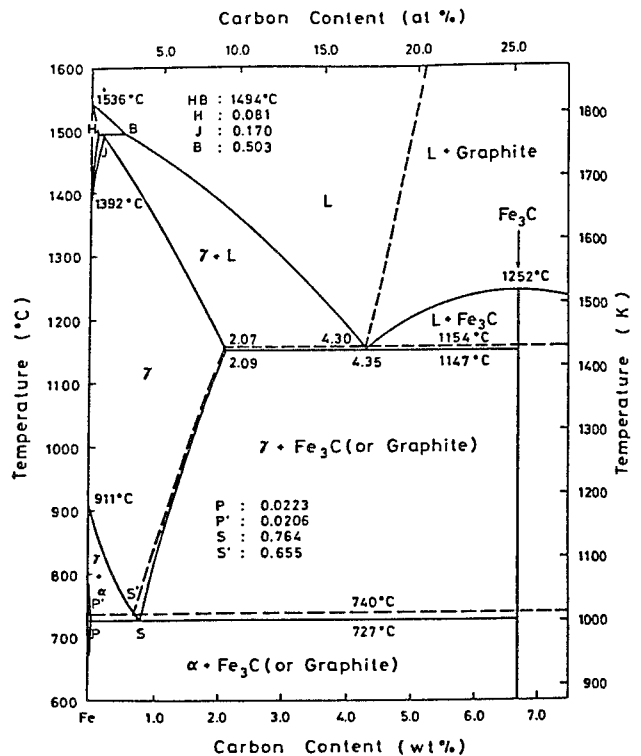


図 1 Fe-C 2 元系状態図の計算結果

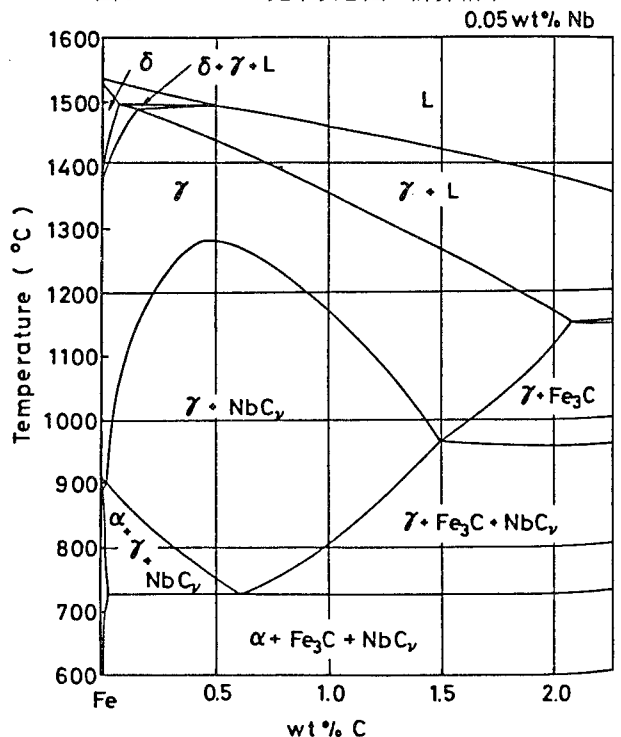


図 2 Fe-C-Nb 系等濃度断面状態図の計算結果 (0.05 wt% Nb)

C-V各3元系状態図の解析結果を、それぞれ第5章と第6章に示した。解析に際しては γ 相とNb炭化物とV炭化物が結晶学的に isomorphous な関係にあることを考慮して、両相の平衡を同じfcc構造を有する2相の、二相分離平衡として扱い、本研究で求めた固溶度の実測値や既存の相境界データ、熱力学データから評価した各相の熱力学関数を用いてFe-Nb, Nb-C, Fe-V, V-C各2元系, Fe-C-Nb, Fe-C-V各3元系状態図を計算した。解析結果の一例をFe-C-Nb 3元系の0.05% Nbでの等濃度断面状態図を例にとって図2に示した。この図で特徴的なことは γ 相中でのNb炭化物の初析線が上に凸状の形をしていることで、これは γ 相中でNbとC原子の間に非常に強い attractive な相互作用が働いているために固溶度が高炭素域で増大することに原因がある。同様の結果がFe-C-V 3元系においても得られた。

さらにそれらの解析結果にもとづいてFe-C 2元系 γ 相領域に対する合金添加の影響を調べたところ、 γ 相は約0.05%程度のNb添加でも半分近くまで縮小し、特に前述のNb炭化物の初析面の変化が著しいことがわかった。Vの場合にも同様の結果が観察されたが、 γ 相を縮小させる傾向はNb程には強くなく、Nbに比較すると1/10程度であった。

第7章 Fe-C-S 3元系状態図の解析

本章では、Fe-S 2元系, Fe-C-S 3元系各相の熱力学関数を、各種の相境界データやSの活量、相互作用母係数などの熱力学データより評価し、600°Cから1500°Cの温度域におけるFe richな領域の3元系状態図を計算により構成した。解析に際しては、S原子は固体、液体共に侵入型格子間位置に溶解するものと考えて、(2)式で表される自由エネルギー式を用いた。図3は解析の結果得られた0.03% Sでの等濃度断面状態図である。この3元系の液相ではFe原子とS原子、ならびにC原子とS原子の間に強い斥力が働き、その結果図中に L_1 と L_2 で示したC richな液相とS richな液相の二相分離が現れる。又、約0.01%以上のSを含む合金では、冷却に際して一旦 γ 単相に凝固した後、再融反応により再び($\gamma + L_2$)の2相組織となることを判明した。そこでその事実をSEMを用いた破面観察により確認したところ、解析結果と良い一致を示していた。さらにこの2相領域はS濃度の増加と共に著

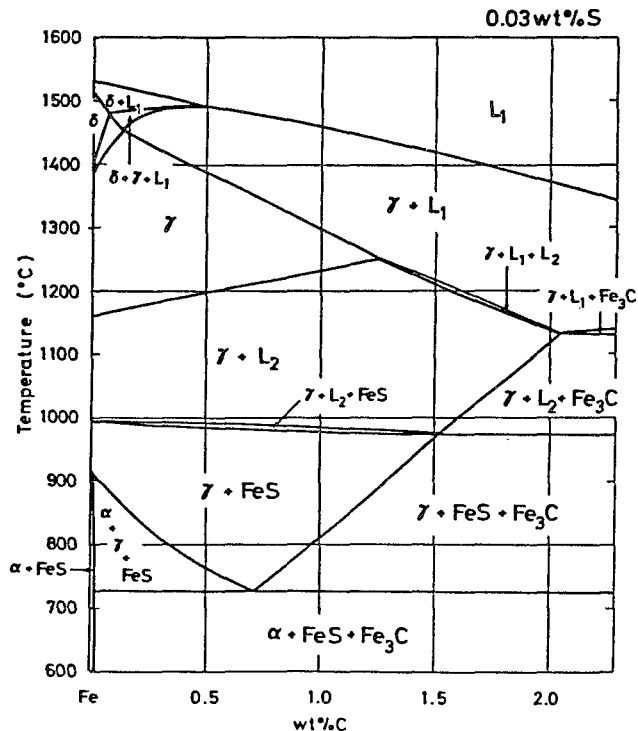


図3 Fe-C-S 3元系等濃度断面状態図の計算結果(0.03wt% S)

しく拡大し、0.05%以上では固相線の低下とあいまって、 γ 単相領域はほとんど消滅するなどの諸事項についての知見が得られた。

第8章 Fe-C-P 3元系状態図の解析

本章ではこれまでと同様の手法を用いてFe-P 2元系、Fe-C-P 3元系各相の熱力学的な解析を行い600°Cから1500°Cの温度域におけるFe-C-P 3元系状態図を計算により構成した。ただし解析に際しては、固体鉄中ではPは置換型に固溶し、また融鉄に対しては最近のX線回折の実験結果から侵入型に溶解するものと考えた。

図4はその解析結果のうちFe-C 2元系 γ 相領域に及ぼすP添加の影響を示したものである。PはAlやV、Tiなどと同様にフェライト安定化型の元素であっ

て、 A_3 線を急激に上昇させるが、Pはセメントサイトにほとんど固溶しないことから、 A_{cm} 線は高炭素側へ移行することがこの図よりわかる。最も特徴的なことは固相線へのP添加の影響であり、1 wt% P当たりの γ /液相間の固相線の降下率は300乃至400°Cで、炭素濃度の低い場合に特に著しく降下している。

第9章は総括である。

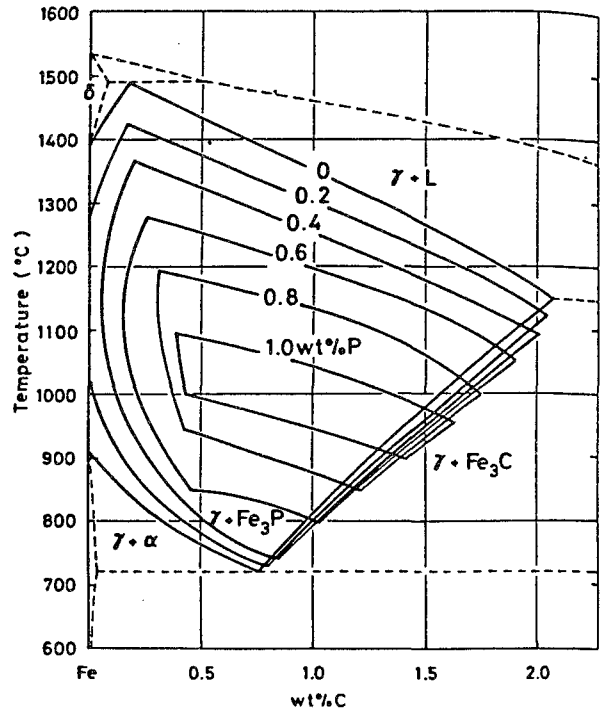


図4 Fe-C 2元系オーステナイト領域に及ぼすP添加の影響

審 査 結 果 の 要 旨

合金状態図は通常、顕微鏡観察などにより実験的に定められてきた。しかし、実験のみによる状態図の構成法には限界があるので、近年、コンピュータを用いて実験データを熱力学的に解析し、実験不可能な温度・組成域に渉る多元系状態図を構成する試みが二三のグループで開始された。本論文は低合金高張力鋼の基本系として重要な Fe-C-Nb, Fe-C-V, Fe-C-S ならびに Fe-C-P 系の状態図を上記の手法によって研究した結果をまとめたもので、全編9章よりなる。

第1章は序言であり、本研究の背景と目的を述べている。

第2章では、相平衡の熱力学的解析に関する基本的事項、とくに、多元系溶体モデルの妥当性と、磁気変態の取扱いについて詳細に論じている。

第3章は実験データの充足と、計算状態図の検証のために行った実験の方法と結果について述べたもので、 α Fe相への Fe_3C と黒鉛の固溶度、ならびに、 γ Fe相へのNb炭化物とV炭化物の固溶度を独特の拡散対法により測定して、従来のデータに大幅な修正を加えるなど、特記すべき成果が示されている。

第4章では、Fe-C系に関する多くの実験データの中から信頼性の高いもの約150個を選択して、相平衡の解析に必要なパラメータの値を定め、Fe-C系状態図を計算して、次章以下における3元系状態図の解析の基盤を確定している。

第5、6章では、Fe-Nb系とFe-V系の状態図をFe-C系の場合と同様に解析し、さらに、Fe相中におけるNb、V原子とC原子との相互作用エネルギーなどのパラメータの値を定めてFe-C-Nb系とFe-C-V系の状態図を計算し、鋼中において微量のNb、V炭化物が析出する温度範囲を明確にしている。

第7、8章では、同様の方法によってFe-C-S系とFe-C-P系の状態図を計算し、鋼中に残存する微量不純物のSとPの挙動、とくに、凝固温度ならびに凝固後の再融温度に対する影響を明確にしている。

第9章は総括である。

以上要するに本論文は、微量元素の関与する多元系鉄合金の相平衡を解析する手法を確立し、低合金高張力鋼についての基本系状態図を構成して、その組織制御に関する多くの重要な知見を得たものであり、金属工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。