



入門講座

平衡状態図の活用 - 5

鉄鋼材料の状態図に現れる二相分離とミクロ組織

Two-phase Separation Behavior and its Microstructure in Fe alloys

東北大学
多元物質科学研究所
教授

大谷博司
Hiroshi Ohtani

東北大学
多元物質科学研究所
助教

榎木勝徳
Masanori Enoki

1 はじめに

状態図研究の歴史を振り返ると、英国のソービーが1864年に鋼の組織を顕微鏡によって観察して以降、相律という熱力学の基本原則がギブスにより発表され、ル・シャトリエにより発明された白金-白金ロジウム熱電対が後の熱分析に欠かせない温度測定に力を発揮することになる。また面心立方鉄の呼称のもとになったロバーツ・オーステンやペイン、レーデブアなどの業績によって、20世紀初頭には鋼の状態図がほぼ確立された。それ以来今日まで、膨大な数の鉄鋼材料の状態図が実験と熱力学計算の両面から研究され、鉄鋼の地図としての役割を存分に果たしている。この中で、二相分離という相平衡はやや特殊な立場に置かれているのではないかと感じることが多い。二相分離とはいうまでもなく、同じ結晶構造を有する二つの相が特殊な熱力学的要因で分離をする現象である。この現象は、しばしば安定な相平衡の陰に隠されて平衡状態図には出現しないことも多いために、あまり関心を持たれない。しかし、アルニコ磁石がFe-Ni-Al合金におけるbcc構造の磁性相と非磁性相の二相分離を利用して高い異方性を発現したことから理解されるように¹⁾、実用材料の状態図でも二相分離は至る所に存在し、それを利用した新材料の開発や組織制御への応用の機会を待っているのである。そこで本稿では、鉄鋼に関係した材料の状態図に現れる二相分離に焦点を当てて、この現象が持つ多様な側面について解説したい。

2 二相分離の熱力学

合金の二相分離には、大きく分けると不規則相の二相分離と規則化に伴う二相分離の二種類がある。ここではその違いを熱力学的に説明してみよう。

2.1 不規則相の二相分離

正則溶体近似により、A-B二元系のギブスの自由エネルギーを記述すると式 (1) のようになる。

$$G_m = x_A {}^0G_A + x_B {}^0G_B + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + x_A x_B L_{AB} \quad \text{..... (1)}$$

ただし $L_{AB} = N \cdot z \left(\epsilon_{AB} - \frac{\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB}}{2} \right)$ は相互作用パラメータである。ここで 0G_A と 0G_B は純粋な元素AまたはBのギブス自由エネルギー、 R : 気体定数、 T : 温度、 N : アボガドロ数、 z : 配位数である。また ϵ_{AB} , ϵ_{AA} , ϵ_{BB} はそれぞれ絶対零度におけるAB, AA, BB対の凝集エネルギーを表す。 $L_{AB} > 0$ の時には $\epsilon_{AB} > \frac{\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB}}{2}$ であるので、AA対とBB対に分離したほうがAB対の生成より安定であり、溶体は相分離傾向を示す。一方 $L_{AB} < 0$ の時には、 $\epsilon_{AB} < \frac{\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB}}{2}$ であるのでAA対とBB対への分離よりもAB対生成の方が安定であり、溶体は規則化傾向を示す。 L_{AB} が正の場合には、自由エネルギーは、ある臨界温度 T_c 以下で組成の中央部付近が上に凸状になり、その結果均一な溶体が2つの組成に分解する二相分離を生ずるのである。

このような場合の二相分離線と自由エネルギー-組成図を模式的に図1に示した。元素AとBを混合すると、 T_c 以下でAを主成分とした固溶体 α_1 とBを主成分とした固溶体 α_2 が共存した二相状態となるが、これを溶解度ギャップ、その境界線を二相分離線と称している。この時の T_c は、相互作用パラメータに組成依存性がない場合には $T_c = \frac{L_{AB}}{2R}$ で表されるので、臨界温度は L_{AB} が正の場合にだけ有効な値をもつ。最近接位置の原子間相互作用だけを考慮した場合の二相分離を、本稿では不規則相の二相分離と定義する。

なお二相分離線の内側の点線はスピノーダル線であり、熱力学的には自由エネルギー曲線の変曲点、すなわち自由エネルギーの組成に関する二次導関数によって与えられる。この領域ではわずかの濃度変動で自由エネルギーが低下するので、分解した領域の組成差が大きくなればなるほど系全体の

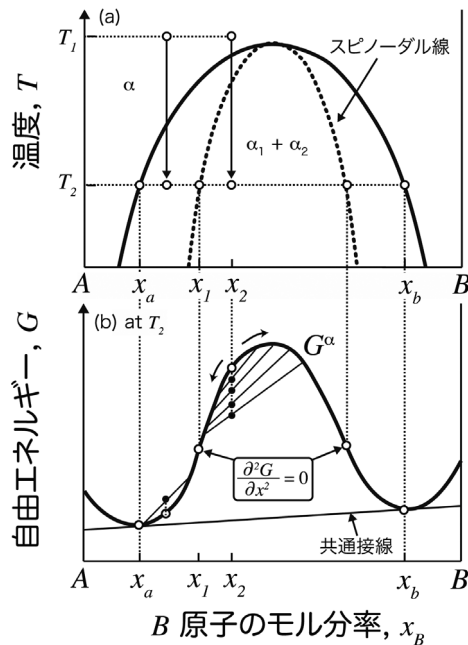


図1 A-B二元合金における二相分離線と自由エネルギー-組成図

自由エネルギーが低下する。このように分解が自発的に生ずることがスピノーダル分解の特徴である。

2.2 規則化に伴う二相分離

前項で示したように、最隣接原子間の相互作用だけを取り入れた溶体では、規則化と相分離は相反する現象であり、同時に起こることはない。しかし、第二隣接以上の原子間相互作用が働く場合にはこの限りではない。その最も単純な例をbcc構造について示してみよう。この現象についてさらに深く学びたい場合には、すでに多くの優れた解説²⁾があるので参照していただきたい。

図2のようなD0₃の単位格子の半分を考え、コーナーとセンターの位置を4つの副格子に分割する。ここで(α, β)と(γ, δ)は互いに最隣接位置の関係にあり、αとβ、γとδはそれぞれ第二隣接位置の関係にある。各副格子上でのA, B各元素の格子占有率を P_A^L, P_B^L ($L = \alpha, \beta, \gamma, \delta$)として、次のような三種類の長範囲規則度パラメータを考える³⁾。

$$u_i = \frac{1}{4}(P_i^\alpha + P_i^\beta - P_i^\gamma - P_i^\delta), \quad v_i = \frac{1}{2}(P_i^\gamma - P_i^\delta), \quad w_i = \frac{1}{2}(P_i^\alpha - P_i^\beta) \quad (i = A, B) \quad \dots (2)$$

bcc構造をこのような4つの副格子へ分割することによって、以下のようにbcc基不規則構造(A2)およびbcc基規則構造を格子占有率によって区別することができる。

$$A2: P_i^\alpha = P_i^\beta = P_i^\gamma = P_i^\delta$$

$$B2: P_i^\alpha = P_i^\beta \neq P_i^\gamma = P_i^\delta$$

$$D0_3: P_i^\alpha = P_i^\beta \neq P_i^\gamma \neq P_i^\delta$$

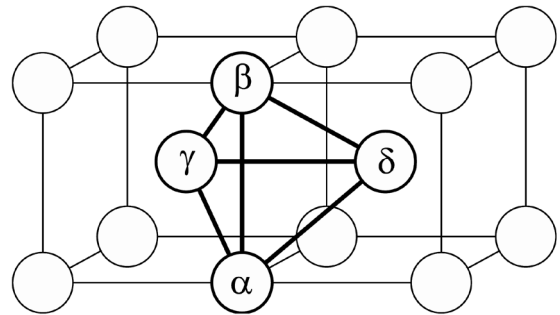


図2 第一、第二隣接原子間相互作用を考慮するbcc基副格子モデル

$$B32: P_i^\alpha = P_i^\gamma \neq P_i^\beta = P_i^\delta$$

$$F\bar{4}3m: P_i^\alpha \neq P_i^\beta \neq P_i^\gamma \neq P_i^\delta$$

ここでは詳細を述べる余裕がないが、これらの規則度パラメータと原子分率 x_i を用いて、1モルあたりの溶体の自由エネルギーが式(3)のように記述される。このエネルギーの表現方法は、一般にBragg-Williams-Gorsky (BWG) 近似とよばれている。

$$F_k = U_k - TS_k = U_k^0 + \left\{ (W^{(1)} - W^{(2)}) u_A^2 + \frac{W^{(2)}}{2} (v_A^2 + w_A^2) \right\} + x_A x_B (W^{(1)} + W^{(2)}) \\ + \frac{k_B T N}{4} \left\{ (x_A + u_A + w_A) \ln(x_A + u_A + w_A) + (x_B - u_A - w_A) \ln(x_B - u_A - w_A) \right. \\ + (x_A + u_A - w_A) \ln(x_A + u_A - w_A) + (x_B - u_A + w_A) \ln(x_B - u_A + w_A) \\ + (x_A - u_A + v_A) \ln(x_A - u_A + v_A) + (x_B + u_A - v_A) \ln(x_B + u_A - v_A) \\ \left. + (x_A - u_A - v_A) \ln(x_A - u_A - v_A) + (x_B + u_A + v_A) \ln(x_B + u_A + v_A) \right\} \quad \dots (3)$$

この式で $U_k^0 = 4N \cdot (x_A \epsilon_{AA}^{(1)} + x_B \epsilon_{BB}^{(1)}) + 3N \cdot (x_A \epsilon_{AA}^{(2)} + x_B \epsilon_{BB}^{(2)})$ は純粋成分の内部エネルギーを表す。また $W^{(1)} = N \cdot z^{(1)} \left(\epsilon_{AB}^{(1)} - \frac{\epsilon_{AA}^{(1)} + \epsilon_{BB}^{(1)}}{2} \right)$, $W^{(2)} = N \cdot z^{(2)} \left(\epsilon_{AB}^{(2)} - \frac{\epsilon_{AA}^{(2)} + \epsilon_{BB}^{(2)}}{2} \right)$ であり、それぞれ最隣接原子間および第二隣接原子間の相互作用パラメータである。 $\epsilon_{ij}^{(1)}$ と $\epsilon_{ij}^{(2)}$ は最隣接原子間および第二隣接原子間の絶対零度における ij 対の凝集エネルギー、 $z^{(1)}$ と $z^{(2)}$ は最隣接原子位置および第二隣接原子位置での配位数であるので、 $W^{(1)}$ は前項の L_{AB} と完全に一致する。A2/B2構造間の規則-不規則変態をこのモデルで考えた場合、A2/B2構造では $u_A \neq 0$ かつ $v_A = w_A = 0$ なので、自由エネルギーは式(4)のように簡略化される。

$$U_k = U_k^0 + \left\{ (W^{(1)} - W^{(2)}) u_A^2 + x_A x_B (W^{(1)} + W^{(2)}) \right\} \\ + \frac{k_B T N}{2} \left\{ (x_A + u_A) \ln(x_A + u_A) + (x_B - u_A) \ln(x_B - u_A) \right. \\ \left. + (x_B + u_A) \ln(x_B + u_A) + (x_B - u_A) \ln(x_B - u_A) \right\} \quad \dots (4)$$

規則-不規則変態の臨界温度は $\left(\frac{\partial^2 F_k}{\partial u_A^2} \right)_{u_A \rightarrow 0} = 0$ により与えられるので、これを解くと

$$\left(\frac{\partial^2 F_k}{\partial u_A^2} \right)_{u_A \rightarrow 0} = \left\{ 2(W^{(1)} - W^{(2)}) + k_B N T \left(\frac{x_A}{x_A^2 - u_A^2} + \frac{x_B}{x_B^2 - u_A^2} \right) \right\}_{u_A \rightarrow 0} = 0 \quad \dots (5)$$

であり、結局臨界温度は $T_c = \frac{2x_A x_B}{R} (-W^{(1)} + W^{(2)})$ で与えられることになる。

この臨界温度が正値をもつ $W^{(1)}$ と $W^{(2)}$ の組み合わせはいくつか考えられるが、実際の合金系では多くの場合 $W^{(1)} < 0$, $W^{(2)} > 0$ である。たとえば $W^{(1)} = -42000$ (J/mol), $W^{(2)} = 22500$ (J/mol)⁴⁾ の場合について式 (4) を数値解析し、A2/B2間の相平衡を計算した結果を図3に示した。図中の一点差線はA2とB2の構造間の二次規則-不規則変態線であり、この内側の領域は高温ではB2単相領域である。すなわち、 $W^{(1)} < 0$ の効果によって規則構造が生じている。しかし低温領域ではこの領域は単相では存在できなくなり、A2構造とB2構造の二相に分離していることがわかる。すなわち、規則化と相分離が共存した状態図になっているのである。このような規則化に伴う二相分離が生ずる理由を、少し正確さを欠くが、図4の原子配置の模式図で説明してみよう⁵⁾。

そもそも $W^{(1)} < 0$, $W^{(2)} > 0$ という条件は、最隣接原子位置において異種原子間に引力が、第二隣接原子位置で斥力が働いていることを意味する。図4において白丸 (A原子) と黒丸 (B原子) で示した異種原子は固溶体では無秩序に配列している (図 (a)) が、最隣接原子間に引力が働いているためにB2型の規則構造を形成することにより、AB原子対の数が増加してエネルギーの利得が生ずる (図 (b))。一方、第二隣接原子間に斥力が働いているので、規則構造とA原子に富んだ構造に相分離を起こすことによって、さらにエネルギーが低下する (図 (c))。このように、規則化によって溶質原子が規則構造に取り込まれた結果、周囲の溶質原子が希薄になり、溶体が二つの相に分離する現象を本稿では規則化に伴う二相

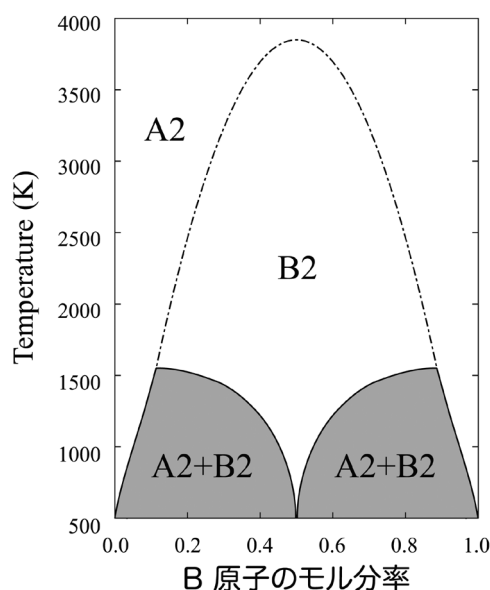


図3 BWG 近似による A2/B2の相平衡。式 (4) におけるパラメータは、 $W^{(1)} = -42000$ (J/mol)、 $W^{(2)} = 22500$ (J/mol) を用いた

分離と呼ぶことにする。あまり明確には認識されていないかもしれないが、鉄鋼をはじめとする合金中で生ずる二相分離は、準安定的に存在する規則構造の生成によって引き起こされることがきわめて多いのである。

3 二相分離が出現する状態図

この章では、鉄鋼に関わる状態図に現れる二相分離現象を、いくつかの興味深い事例を用いて解説する。

3.1 Fe-Be 二元系における A2/B2 構造の二相分離と相境界への影響⁶⁾

Fe-Be 二元系における bcc (A2) 相への Be の固溶度は、アレニウスの溶解度則から著しく逸脱することが知られている。このような異常性を引き起こす原因として bcc Fe の磁気変態の観点からその影響が論じられてきたが、実験的に観察されているキュリー温度の低下率では固溶度の低下を十分に説明できなかった。そこで本研究グループでは、第一原理計算によって bcc 構造の基底状態解析を行い、この合金系で準安定 B2 構造が生成することを確認した。さらにその結果をクラスター展開・変分法を用いて解析することによって bcc 構造の自由エネルギーを評価し、状態図の計算を行った。その結果を図5に示した。この図でハッチングをほどこした領域は、不規則 bcc 固溶体内で B2 構造への規則化が生じたために生成した、規則相と不規則相の二相共存領域である。点線は規則-不規則変態線であり、(A2+B2) 二相領域はこの線に沿って高温側へ伸びて尖点となることがわかる。この研究の結果、従来説明できなかった固溶度の異常変化には、この準安定二相分離が強く関与していることが明らかになった。

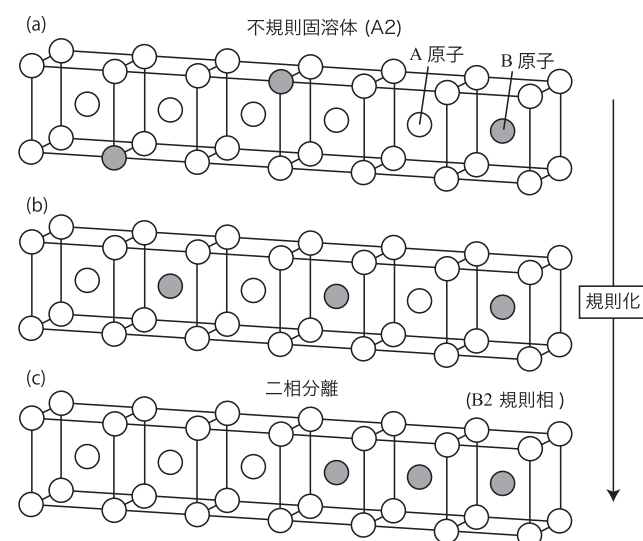


図4 規則化に基づく二相分離過程を説明する原子配置の模式図

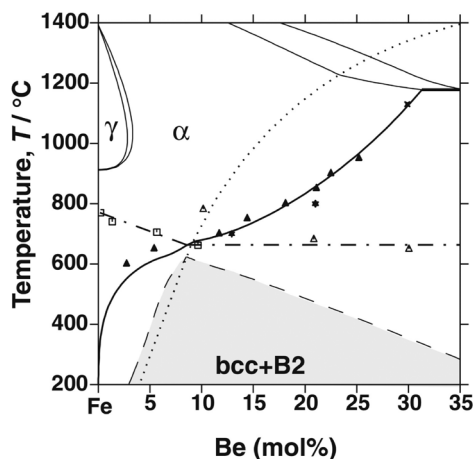


図5 Fe-Be 二元系計算状態図⁶⁾。点線は規則-不規則変態線、ハッチングをほどこした領域は (A2 + B2) 二相領域を示す

3.2 複合炭窒化物系における二相分離

NbCやNbNに代表される鋼中のNaCl型化合物はマトリックスへの溶解度が小さいという特徴から、高温における結晶粒成長を抑制する上で有効な析出物としてマイクロアロイング技術の中核を担ってきた。またIF鋼などの極低炭素鋼において、成形後の強度向上に用いられるなど、きわめて精緻な応用技術が開発されている。このようなNaCl型の炭化物や窒化物から構成される擬二元系では、しばしば二相分離が形成されることが実験的に報告されている⁷⁾。特に (Nb,Ti,V) C、(Nb,Ti) (C,N)、(Nb,V) (C,N) 系などの複合炭化物、炭窒化物においては実験的にも観察されている⁸⁾。

図6にNb、Ti、Vを含むNaCl型複合炭窒化物における相平衡の計算結果を示した^{8,9)}。図中の実線は、各温度での二相分離線である。(Nb,Ti,V) N以外ではすべて化合物内で二相分離が起こっているが、この図において、三角形で組成軸が示されている複合炭化物あるいは複合窒化物から構成される系と、四角形の組成軸で表された複合炭窒化物系では、二相分離の形成要因に違いがあると考えられている。すなわち、前者のような炭化物や窒化物だけから構成される場合では、

図7に示したように、二相分離組成の実測値から計算された相互作用エネルギーとミスフィットファクター $\left(\frac{\Delta a}{\bar{a}}\right)$ (ただし Δa は基本化合物間の格子定数差、 $\bar{a}$ は平均の格子定数) の二乗に対するプロットは良い直線関係が成立する。このことから、二相分離を引き起こす相互作用が、主として原子の大きさに由来する歪みエネルギーの効果であることが推定される。

一方後者のようなタイプの複合化合物では、複合炭窒化物を構成する基本化合物の生成自由エネルギーの差 K に基づいて相分離が生ずる¹⁰⁾。図8にこの K の値を様々な複合炭窒化物について示した⁹⁾。この二相分離の臨界温度は、理想溶体を仮定すると $T_c = \left|\frac{K}{4R}\right|$ で表される。従って、図8に示した K の絶対値が大きい (Nb, Ti) (C, N) や (Nb, V) (C, N) ではその

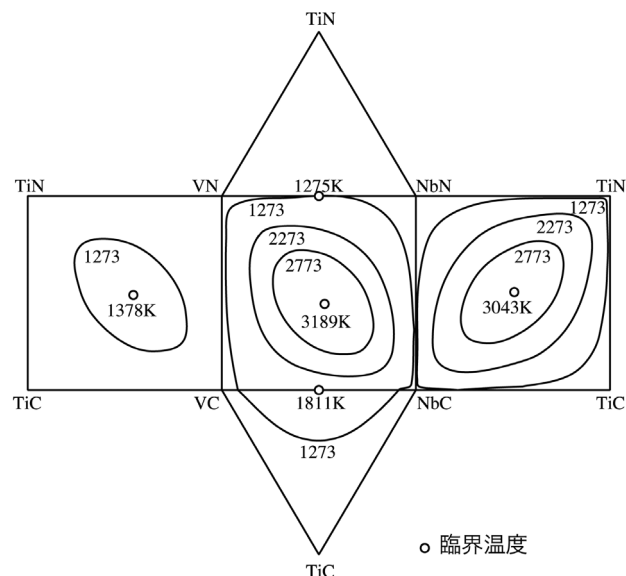


図6 Nb, Ti, Vを含むNaCl型複合炭窒化物における二相分離平衡

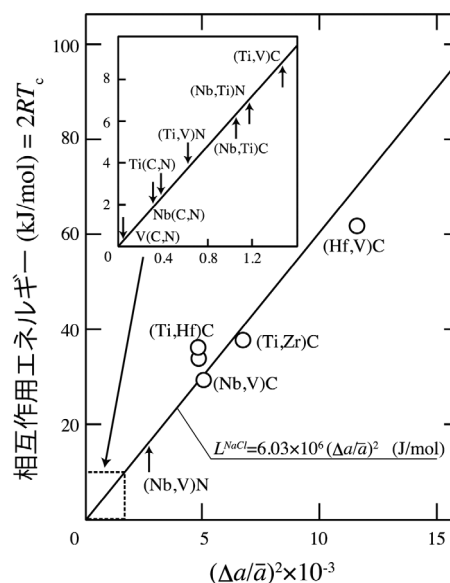


図7 (Nb,Ti,V) X (X = N, C) 系の相互作用エネルギーとミスフィットファクターの関係

臨界温度が高くなる。さらに炭窒化物内での相分離の方向も K の値が決定する。すなわち (A,B) (X,Y) において、 K が負の場合には AX-BY 方向に分離することにより系全体の自由エネルギーが低下する。一方この値が正であれば、AY-BX への分離が生ずる。Nb,Ti,V から構成される複合炭窒化物では、TiN が最も安定であることから、その生成自由エネルギーも他の化合物に比べて負側に大きな値をもっている。したがって、複合炭窒化物に TiN が含まれると、必ず TiN と他の炭化物、すなわち NbC や VC の間で相分離が起こることになる。このことより、複合炭窒化物系において生ずる二相分離は、規則化に伴う二相分離として分類することができる。このような

性質から、炭素と窒素を含む鉄鋼材料では、最初にTiNを微細に分散析出させ、それを核生成サイトとして他の炭化物や酸化物を生成させることで多様な材質制御が行われている。

3.3 オーステナイトとNaCl型炭化物、窒化物の二相分離

鋼の特性改善に大きな影響を持つNaCl型構造の合金炭化物や窒化物は、母相であるオーステナイトとも二相分離することをご承知かもしれない。その理由は特に難しいものではなく、例えばFe-V-C三元系であればfccオーステナイトの金属サイトにFe,Vが配置し、八面体侵入型位置にCと空孔が配置する原子モデルを考えればよい。ここで金属サイトにFe、侵入型サイトに空孔が多く存在していればその状態はオーステナイト相であり、逆にそれぞれのサイトにVとCが濃縮していればNaCl型のVC相になる。したがって、母相であるオーステナイトと析出物であるVCは、一つの自由エネルギー曲面を構成する。このような立場から見ると、オーステナイト中にVCが析出する現象とは同じfcc構造における二相分離であり、2章で述べた範疇ではVCへの強い規則化傾向に伴う二相分離として理解することができる。この状況を図9に模式的に示した。この図で γ はオーステナイト相、 γ' はNaCl型MC炭化物を表している。 $(\gamma + \gamma')$ 二相領域は大半が安定構造の相平衡に隠されているが、点線で表したようにこの三元系のほぼ全領域に渡って広がっている。

余談になるが、オーステナイトとNaCl型炭化物(窒化物)の二相分離は、その固溶度の形状にも異常性を与える。図10は筆者の一人(H.O.)が大学院生の頃にVCのオーステナイトへの固溶度を1273Kで測定した実験データである¹¹⁾。当時

は実験精度に自信が持てずに未公開のままにしてしまったが、その頃の国際会議のプロシーディングからここに結果を再現した。試料は濃度を変化させたFe-V合金を圧接して拡散対を作成し、一定の炭素活量になるように保持しながら浸炭して作製した。オーステナイト(γ)単相域と($\gamma + VC$)二相領域では、炭素の等活量線の傾きが異なるので、その傾きが変化する点はVCの固溶度として決定される。一般に溶体 ϕ への化合物MXの溶解度は、「溶解度積」という言葉が示すように、 $[M]^\phi [X]^\phi = \text{一定}$ の直角双曲線で表される。ところがこの図の溶解度はこの関係から逸脱し、高炭素領域で溶解度がむしろ増加していることが特徴である。その理由として、図9の二相分離領域が閉じた楕円形を示すために、高濃度ではその相領域が化合物側に引っ張られて溶解度が増加することが、直感的には理解できそうである。ただし熱力学

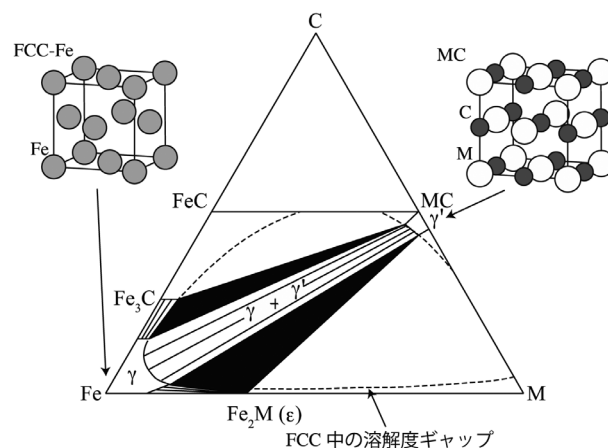


図9 Fe-M-C 三元系の等温断面状態図の模式図

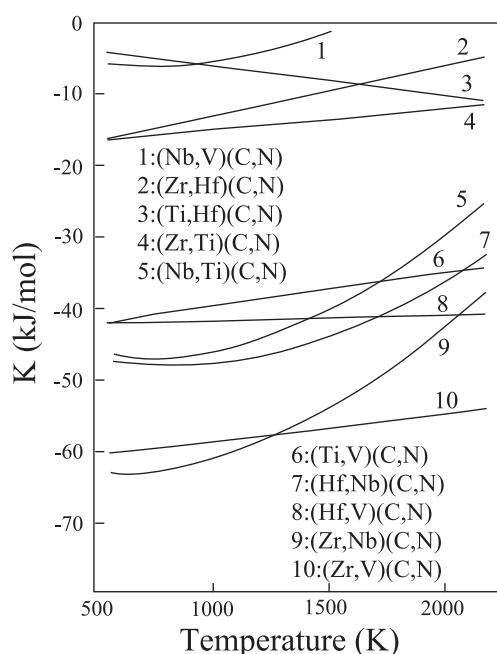


図8 $(M_1, M_2)(C, N)$ 型複合炭窒化物の生成自由エネルギー差K

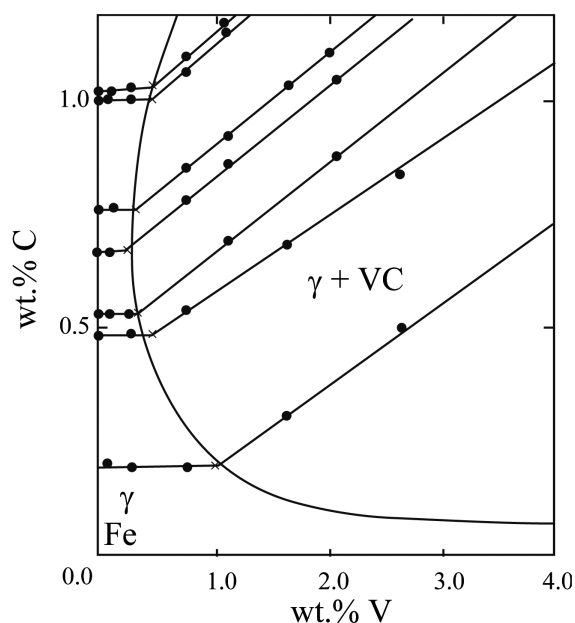


図10 Fe-V-C 三元系 γ 相における炭素の等活量線の実測値(黒丸)とVCの γ への固溶度(1273K)

的観点からは、この特異な現象はオーステナイトにおけるVとCの相互作用の炭素濃度依存性から説明されるべきである。すなわち、高炭素領域では低炭素領域よりも炭素が溶質元素であるVを引きつける力が強くなり、オーステナイト中にVを多く固溶させることができるために溶解度が増加するのである。また別な見方をすれば、このような溶質元素濃度に伴う相互作用の変化は、固溶体中に存在する溶質元素クラスターの安定性からも理解できる。すなわち、Vに単一のC原子が結合した状態よりも VC_2 や VC_3 のように、Vに複数のC原子が結合した多体クラスターが安定である場合、高炭素領域において固溶状態のエネルギーを一層下げることにつながるため、オーステナイトの安定化挙動を説明できる。さらに、このような溶質原子クラスターのエネルギーに対するクラスターサイズ依存性は、第一原理計算を用いて評価することが可能であり、最近この説明を支持する結果が得られつつある。相互作用の炭素濃度依存性は、おそらく二相分離と関係しているが、ここではその点については言及しない。なお、この高炭素域での固溶度の増加は、浸炭時の異常粒成長挙動に対する状態図からの説明となっている¹²⁾。

さて、本節で示したNaCl型合金炭化物（窒化物）とオーステナイトの間の二相分離挙動は、第一原理計算に基づく手法によっても説明できるだろうか。この点を明らかにするために、本研究グループではクラスター展開・変分法によって、Fe-Ti-C系におけるfcc構造の自由エネルギーを評価した。この計算では、fccの金属サイトにFe, Tiが配置し、八面体侵入型位置にCと空孔が配置するモデルを考えた。計算では約500種類のfccを基本とする規則構造の生成エネルギーを第一原理計算により評価し、第五隣接サイトを含む四体クラスターを上限としてクラスターの相互作用エネルギーを計算した。図11はFe-Ti-C三元系fcc固溶体の自由エネルギーのFe-TiCの組成断面での計算値である。縦軸は自由エネルギーで、横軸にCの組成分率をとった。自由エネルギー曲面のFe側とTiC側に上に凸な曲面が現れることから、この三元系fcc相とTiCは広い組成範囲で二相分離傾向を示すことがわかる。図9に模式的に示したように、オーステナイトとNaCl型炭化物の相平衡は、熱力学的には同じfcc格子の八面体位置にC原子が固溶することから、これらを一つの自由エネルギーモデルで記述できることは1988年前後に本研究グループでも指摘してきた¹³⁾。しかし当時は相平衡の熱力学的取り扱いの一つに過ぎず、その存在を実証することができなかった。第一原理計算結果の解析から固溶体と炭化物の自由エネルギー曲面が連続的に接続し、しかも熱力学的解析で予想された二相分離領域が確認されたことは、この熱力学モデルの正しさを示しているのかもしれない。

3.4 フェライト中のナノクラスターのミクロ組織と二相分離

近年の分析技術の飛躍的向上に伴って、Fe-Ti-N系やFe-V-N系フェライト合金において、ナノオーダーサイズからなる微細クラスターの出現が確認されている。その形状が板状であることは高分解能透過型電子顕微鏡像から直接確認され、ナノクラスターによる表面硬度の向上も確認されている。このようなフェライト中の時効初期過程における特異な板状クラスターの生成も、フェライトとNaCl型炭化物や窒化物との間の二相分離の観点から説明できる。その理由は、バインの対応関係から、bcc構造（フェライト）と本来fcc構造を有するNaCl型化合物との間に共通の結晶構造を考えることができるためである。

板状クラスターの生成挙動を明らかにするために、本研究グループはクラスター展開とモンテカルロ法を組み合わせたシミュレーション法を開発した¹⁴⁾。この手法では、平衡状態における自由エネルギーやクラスターの情報などは、原理的にはクラスター変分法と同一のものが得られる。しかし、クラスター変分法と異なる利点として、組織やクラスタリングの可視化ができることや、組織形成の進行過程を時間軸に沿って追跡できるという特徴がある。また第一原理計算から求めた相互作用を導入した手法であるため、現象論的パラメータを用いたモンテカルロ法とは異なり、任意性を排除したシミュレーションを行うことができる。クラスター展開法には、侵入型サイト及び置換型サイトから構成されるbcc型二副格子モデルを用いた。侵入型サイトにはNおよび空孔が、置換型サイトにはFeとTiが配置された200種類の規則構造のエネルギーを第一原理計算から求め、Fe-Ti-N三元系の自由エネルギーを計算した。

図12 (a) に、500Kと1500Kで計算したFe-TiNの組成断面での自由エネルギーを示した。この計算では体積をFeに固定した条件を用いたため、TiNの自由エネルギーが不安定に

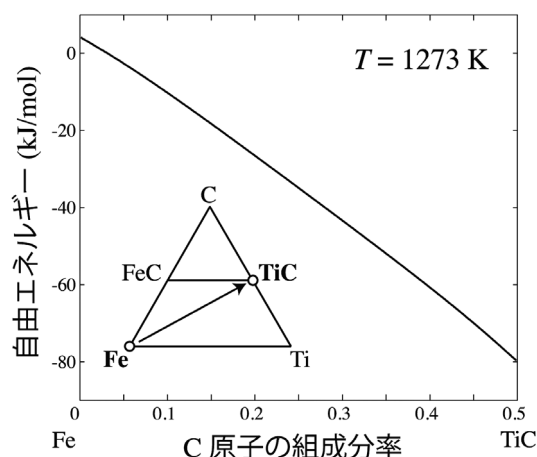


図11 Fe-Ti-C三元系fcc固溶体のFe-TiCの組成断面における自由エネルギー曲線

評価されている。自由エネルギー曲線は1500Kではほぼ直線であるものの、低温の500Kでは上に凸の形状をしており、二相分離傾向があることがわかる。図12 (b), (c) は、評価された相互作用エネルギーを用いて行った500 Kにおけるシミュレーションの計算結果である。この図ではFe原子を非表示にして、TiとN原子だけを示した。時効初期には、(b) 図にみられるように、十分高温からその温度に急冷した状態のままで原子配置は無秩序であるが、時間の経過とともに(c) 図のようにTiとN原子が凝集していく傾向が観察される。またここに出現したクラスターの形状は、実測された結果と同様の板状クラスターであった。一方体積を緩和した条件で評価した相互作用を用いた場合には、クラスターは球状となった。このことは、フェライト中での板状クラスターが二相分離に基づく駆動力によって生成し、周囲のFeの格子からの拘束による歪みエネルギーの影響を強く受けていることを裏付ける結果となっている。

4 おわりに

本稿では、状態図に現れる相平衡の中でも特段に地味な存在である二相分離平衡に焦点を当てて解説をした。本文中でも述べたように、不規則相の二相分離に比べて規則化に伴う二相分離は、準安定状態での規則構造を考える必要があるため、漠然と眺めていてもそれとは認識しにくい現象である。しかし、その認識の難しさにこそ現実に現れる現象の本質が隠されていることを、少しでもご理解いただけたらうか。

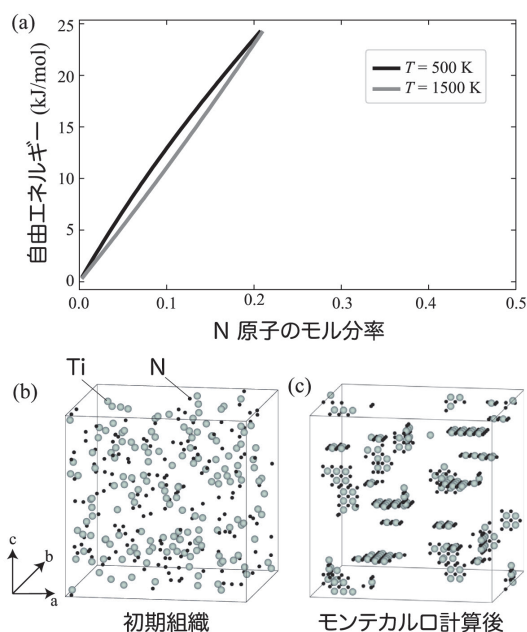


図12 Fe-Ti-N 三元系 bcc 固溶体における (a) Fe-TiN の組成断面での自由エネルギー曲線および (b) (c) モンテカルロ法によって求めた500Kにおける時効組織

例えば、ここでは述べることができなかったが、Fe-C合金のマルテンサイト焼き戻し過程で生成する準安定炭化物の生成や、Al合金をはじめとするGPゾーンの生成などもこの二相分離に関わっている。また、液相における二相分離挙動も、鋼の凝固組織にさまざまな変化を与えることが知られている¹⁵⁾。もし何か不思議に思える現象に出会った時には、その材料における二相分離の可能性を確認することをお勧めしたい。状態図はそれを構成する相の熱力学的性質の現れであるから、努力と運次第では現象の本質に迫れるかもしれない。

謝辞

この成果の一部はJSPS科研費 16H02378および17H01330の助成を受けたものです。ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) 西澤泰二：状態図・七話，アグネ技術センター，(2015)，66.
- 2) 例えば，久保紘：日本金属学会会報，20 (1981)，83. 毛利哲夫：まてりあ，53 (2014)，394. など
- 3) G. Inden：Acta Metall., 22 (1974)，945.
- 4) G. Inden：Zeit. Metallkde., 66 (1975)，648.
- 5) 竹内伸，井野博満，古林英一：金属材料の物理，日刊工業新聞社，(1992)，97.
- 6) H. Ohtani, Y. Takeshita and M. Hasebe：Mater. Trans., 45 (2004)，1499.
- 7) R. Kieffer, H. Nowotny, A. Neckel, P. Ettmayer and L. Usner：Monatshefte für Chemie, 99 (1968)，1020.
- 8) 井上 健：東北大学博士学位論文，(1997)
- 9) 鉄鋼材料の計算機支援による組織制御—平衡論から速度論まで—，日本鉄鋼協会，(2000)，10.
- 10) E. Rudy：J. Less-Common Met., 33 (1973)，43.
- 11) H. Ohtani, T. Tanaka, M. Hasebe and T. Nishizawa：Proceedings of Japan-Canada Seminar on Secondary Steelmaking, Iron and Steel Institute of Japan, Tokyo (1985)，1.
- 12) 木下誉久，大野宗一，松浦清隆：CAMP-ISIJ, 31 (2018)，751.
- 13) H. Ohtani, T. Tanaka, M. Hasebe and T. Nishizawa：Calphad, 12 (1988)，225.
- 14) 榎木勝徳，大谷博司：鉄と鋼，105 (2019)，334.
- 15) 及川勝成，大谷博司，石田清仁，西澤泰二：鉄と鋼，80 (1994)，623.

(2018年10月31日受付)