



私の論文

／ 今振り返ってみて、行間にこめた思い、エピソード

溶質原子クラスタリングを起点とした 化合物の析出過程*

Precipitation Process of Compounds Originating from
Solute Atomic Clustering

榎木勝徳
Masanori Enoki

東北大学
多元物質科学研究所
助教

1 はじめに

本解説記事では2020年に鉄と鋼に掲載された「鉄-炭素系マルテンサイトにおける準安定炭化物の生成過程の熱力学的検討」¹⁾を解説する。当該論文では、第一原理計算によるマルテンサイトの自由エネルギーと構造遷移のエネルギー障壁の二つの計算結果が主となる。このうち遷移エネルギー障壁については構造変態に必要なエネルギーという直接的な解釈が可能であると考えたため、本解説記事では前半のマルテンサイトの熱力学的性質に焦点を当てて解説したい。

2 論文の概説

まず当該論文の概説を述べる。この論文では、Fe-Cマルテンサイトの焼戻しにおける η -Fe₂Cの析出過程をマルテンサイトの熱力学的性質の観点から考察した。マルテンサイトの結晶学的特徴がbody-center-tetragonal (BCT) 構造にあるものとして、BCT Fe-Cの自由エネルギーを第一原理計算とクラスター展開・変分法^{2,3)}から評価した。BCT Fe-Cの自由エネルギー曲線はBCT-Fe₂C規則構造の安定性に由来した規則化に伴う二相分離傾向の存在が確認され、焼戻し過程において炭素原子のクラスタリングを促進する特徴が示された。さらに、このBCT-Fe₂C構造は準安定炭化物である η -Fe₂Cと結晶学的に高い類似性を有していることが判明した。そこで、BCT-Fe₂C規則構造から η -Fe₂Cへの構造遷移に必要なエネルギー障壁をNudged elastic band (NEB) 法^{4,6)}により

計算した。得られたエネルギー障壁は十分に小さく、BCT-Fe₂C規則構造を経て η -Fe₂Cに変態する可能性が示された。以上のことから、Fe-Cマルテンサイトの低温時効過程では、マルテンサイト中の二相分離によりBCT-Fe₂C規則構造が形成され、その規則構造がエネルギー障壁を越えて η -Fe₂Cに遷移するという2段階の過程を経て析出に至る可能性が示された。

3 Fe-C二元系状態図とマルテンサイト

当該論文の研究対象としたFe-C系の状態図⁷⁾を図1に示す。Fe-C二元系はFeと最終的に平衡する相はグラファイトであるが、鉄鋼中ではグラファイトよりも僅かに不安定なセメントタイト(θ -Fe₃C)の析出が多くみられ、機械的特性の観点からも重要であることから、点線で示されるセメントタイトとの平衡を計算した副平衡状態図が広く利用される。Fe-C二元系の注目すべき特徴として、オーステナイト相(γ -Fe)は炭素の固溶限が広がっているのに対し、フェライト相(α -Fe)は炭素の固溶限がおよそ0.1 at.%と極端に小さい点が挙げられる。

当該論文の研究対象としたFe-C系のマルテンサイトは炭素の固溶限が高いオーステナイト相領域からフェライト相領域まで急冷することで得られる。この時、炭素はフェライト中に過飽和に固溶したまま冷却されることで、BCC格子が大きなひずみをもたらす。そのひずみの発達機構は当該論文における2.1節に詳しく述べているため、それを参照いただ

* [今回の対象論文]

榎木勝徳, 大澤洋平, 大谷博司:「鉄-炭素系マルテンサイトにおける準安定炭化物の生成過程の熱力学的検討」, 鉄と鋼, Vol.106 (2020), No.6, pp.342-351 (第84回俵論文賞受賞)

きたいが、特徴としてFe格子に正方晶型のひずみを生じる。そこで、当該論文ではBCT構造のFe格子をマルテンサイトであるとして、その格子間隙にC原子が固溶した状態のエネルギーを第一原理計算から評価した。

当該研究から明らかにしたマルテンサイトの自由エネルギーの特徴は改めて5節および6節で述べるが、ここでは一旦、マルテンサイトの焼戻しにおける準安定炭化物について説明し、本研究の意義を述べたい。

4 マルテンサイトの焼戻し

マルテンサイトはその格子ひずみや転位に起因して非常に硬い組織を得ることができるが、靱性が不足しており、そのまま工業的に利用することはできない。そこで、焼戻しと呼ばれる熱処理を施し、強度と靱性のバランスを調整する。この焼戻し処理の過程において、温度変化に伴い様々な準安定炭化物が生成するが、当該論文ではマルテンサイトからの準安定炭化物の生成機構の解明を目標とした。

まず、Fe-Cマルテンサイトの焼戻しの概要について述べるが、その挙動は四つの段階に分けられるとされている⁸⁾。

- 初期段階：マルテンサイト生成から100℃程度までの温度領域における時効過程。マルテンサイト中の炭素のクラスタリングが生じ、局所的な高炭素領域が確認される⁹⁻¹¹⁾。
- 第一段階：100℃から200℃までの温度領域における時効過程。マルテンサイト中に η -Fe₂Cあるいは六方晶系の ϵ -Fe₂Cが析出する¹²⁻¹⁷⁾。
- 第二段階：200℃から300℃までの領域における時効過程。マルテンサイト変態を起こさなかった残留オーステナイトがセメンタイトとフェライトに分解する¹⁸⁾。
- 第三段階：300℃以上の温度領域における時効過程。 η -Fe₂Cが分解し、 χ -Fe₅C₂や θ' -Fe_{2n-1}C_n組成のセメンタイト型炭化物の析出^{19,20)}を伴いながら、最終的にセメンタイトへと遷移していく。また500℃以上の温度において炭化物はセメンタイトのみとなり、温度の上昇に伴いセメンタイトの粗大化、球状化が起こる。

図1の副平衡状態図にも示されるように、焼戻し後期過程ではセメンタイトと鉄の平衡に至るが、焼戻し初期の段階においてはセメンタイトよりも高い炭素濃度を持った準安定炭化物が先駆けて生成する。この準安定炭化物の析出順序は必要な炭素の拡散量や準安定炭化物の相安定性の観点から、一見して不可解である。当該論文は、その機構にマルテンサイト中の炭素原子の熱力平衡分布の振る舞い、すなわち「規則化に基づく二相分離」が深く関与していることを示した点に重要な意義がある。

5 規則化に基づく二相分離

理学出身の著者は恥ずかしながら学位習得後のしばらくまで「二相分離」という用語についてその正確な意味を理解せず、相が分離するという言葉から析出と同列の取り扱いをしていた。自分への戒めとして、ここで相分離について解説したい。

相分離は同一の結晶格子の中で組成が不均一化することを意味する。格子変態を伴わず原子拡散のみで不均一化を生じるために、析出に比べて速く進行する。また、同一相であるために、組成の異なる固溶体のエネルギーを一つの自由エネルギー曲線で表すことができる。これを状態図と自由エネルギーの観点から示すと図2のようになる。典型的なA-B二元系の例として示したが、 α は均一な固溶領域、 α_1 はAを主成分とする固溶体、 α_2 はBを主成分とする固溶体であり、組成中央部に α_1 と α_2 が共存した相領域が存在する。これを溶解度ギャップと呼び、その境界線は二相分離線と称される。温度 T_2 における自由エネルギー曲線を図2下部に示したが、二相分離領域では上に凸の自由エネルギーとなり、二相分離線は共通接線の切点で与えられる。また、二相分離の内側にはスピノーダル線が存在する。スピノーダル線の内側は自由エネルギーの組成の二階微分が負の組成領域($d^2G/dx^2 < 0$)であり、この領域では濃度がわずかに分離すると必ずエネルギーが低下するため、分解が一方向的に進行する。このためスピノーダル分解領域では非常に速くかつ微細な不均一化が起こる²¹⁾。

また図2では組成中央部のエネルギーが上がっており、A原子とB原子の反発の相互作用に由来して二相分離が生じて

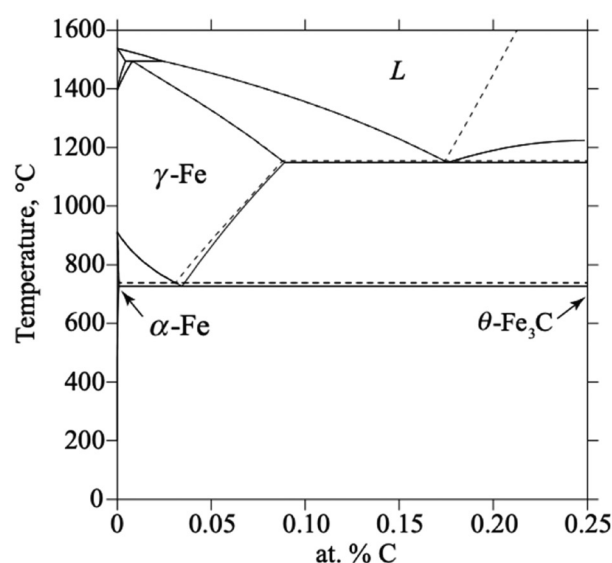


図1 Fe-C二元系状態図。破線はセメンタイトを平衡相とした状態図

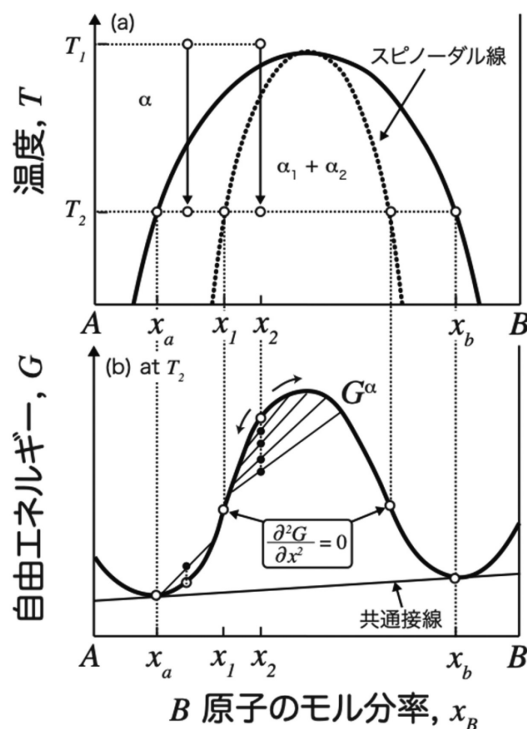


図2 二相分離型のA-B 二元系合金の状態図と自由エネルギー曲線

いる。これに対して、引力相互作用が働いて安定な規則構造を形成する系においても、その規則構造の安定性に由来してその組成近辺の自由エネルギーが低下することで二相分離が起こる場合がある。これを規則化に基づく二相分離と呼ぶ。

当該論文においては、マルテンサイトの自由エネルギーをクラスター展開・変分法から評価して求めた。その結果、マルテンサイトは Fe_2C の安定な規則構造に由来して自由エネルギーに上に凸の領域が現れて $\text{Fe}-\text{Fe}_2\text{C}$ の二相に分離する傾向を持つことが明らかとなった。

6 Fe-C 二元系の x-G ダイアグラム

これまで、Fe-C 二元系各相の自由エネルギーについては、炭化物の生成順序の知見に基づいた考察がなされてきた²¹⁾。図3は Fe-C 二元系のマルテンサイトと炭化物の自由エネルギーと組成の関係 (x-G ダイアグラム) を模式的に描いたものである。焼戻し過程で現れる炭化物の順序は、マルテンサイト (均一) → 炭素のクラスター (Fe_4C) → $\eta\text{-Fe}_2\text{C}$ → $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ → Fe_3C であり、細線で示した共通接線に従って二相共存の自由エネルギーは低下していくものと解釈されることから、図3のようなエネルギーの位置関係になると推定されている。ただし、このエネルギー関係からは、必ずしも Fe_2C のような高濃度の炭化物を経由して Fe_3C に至る必然性はなく、 Fe_3C が直接析出して何ら矛盾しない。そのため、高濃度の

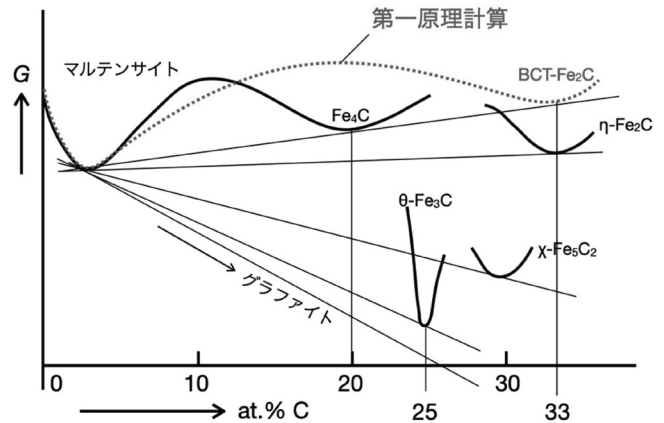


図3 マルテンサイトおよび炭化物の自由エネルギー曲線

炭化物が先に生成する理由はこのエネルギーのヒエラルキーに加えて、炭化物の微小な析出状態における母相との界面の整合性や界面エネルギーが形成のし易さを支配しているものと議論されている²¹⁾。おそらくこれらの因子も $\eta\text{-Fe}_2\text{C}$ の生成機構においては重要であると考えられるが、当該論文が第一原理計算から明らかにしたマルテンサイトの自由エネルギーは点線で示されるように二相分離の先が Fe_4C ではなく、さらに高濃度の Fe_2C の組成位置まで広がっている。すなわち、 Fe_2C のような高濃度の炭化物が生成する理由の一因として、マルテンサイト中で Fe_2C の組成の濃化が先に生じるためであるという新たな可能性を示した。

7 おわりに

当該論文では、 $\eta\text{-Fe}_2\text{C}$ が生成する機構にはマルテンサイトの熱力学的性質が深く関与している可能性を示した。このような固溶体の熱力学的性質に起因して溶質原子のクラスタリングを介して析出物に至る過程は、Al-Cu 系の G.P. ゾーンと $\theta\text{-Al}_2\text{Cu}$ の生成^{22,23)} を代表として他の合金系でも報告されており、金属学の普遍的な現象であると考えられる。一方、マルテンサイト中の炭素の分布については、実験的報告例がある Fe_4C や Fe_5C_2 のクラスター⁹⁻¹¹⁾ の形成傾向は当該論文の計算からは確認できておらず、先行研究の知見と相違する部分も示された。これについては実験における他の添加元素の影響や計算におけるクラスター展開の構造モデルのサイズの影響などが原因として挙げられる。また、 $\eta\text{-Fe}_2\text{C}$ から他の準安定炭化物への遷移過程についても当該論文の研究範囲では十分な考察に至らず依然課題として残されており、今後同様の研究手法を適用することで検討を進めていきたい。

参考文献

- 1) 榎木勝徳, 大澤洋平, 大谷博司: 鉄と鋼, 106 (2020), 342.
- 2) M.H.F.Sluite, C.Colinet and A.Pasturel: Phys. Rev. B, 73 (2006), 174204.
- 3) R.Kikuchi: Phys. Rev., 81 (1951), 988.
- 4) Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations, ed.by B.J.Berne, World Scientific, Singapore, (1998) .
- 5) D.Sheppard, R.Terrell and G.Henkelman: J. Chem. Phys. 128 (2008), 134106.
- 6) G.Henkelman and H.Jónsson: J. Chem. Phys., 113 (2000), 9978.
- 7) P.Gustafson: Scand.J. Metall., 14 (1985), 259.
- 8) S.Nagakura, Y.Hirotsu, M.Kusunoki, T.Suzuki and Y.Nakamura: Metall. Trans. A, 14 (1983), 1025.
- 9) S.Nagakura, Y.Hirotsu, M.Kusunoki, T.Suzuki and Y.Nakamura: 14 (1983), 1025.
- 10) K.A.Taylor, L.Chang, G.B.Olson, G.D.W.Smith, M.Cohen and J.B.Vander Sande: Metall. Trans. A, 20 (1989), 2717.
- 11) V.I.Izotov and L.M.Utevskiy: Phys. Metals Metallogr., 25 (1968), 86.
- 12) K.H.Jack: J. Iron Steel Inst., 169 (1951), 26.
- 13) L.J.E.Hofer, E.M.Cohn and W.C.Peebles: Amer. Chem. Soc., 71 (1949), 189.
- 14) Ph.Dünner and S.Müller: Acta Metall., 13 (1965), 25.
- 15) Y.Hirotsu and S.Nagakura: Acta Metall., 20 (1972), 645.
- 16) Y.Ohmori and I.Tamura: Metall. Mater. Trans. A, 23 (1992), 2737.
- 17) 長倉繁麿, 弘津禎彦, 楠美智子, 鈴木俊明, 中村吉男: 鉄と鋼, 68 (1982), 2421.
- 18) S.Nagakura, Y.Hirotsu, M.Kusunoki, T.Suzuki and Y.Nakamura: Metall. Trans. A, 14 (1983), 1025.
- 19) G.Hägg: Z. Kristallog., 89 (1934), 92.
- 20) S.Nagakura, T.Suzuki and M.Kusunoki: Trans. Jpn. Inst. Metals, 22 (1981), 699.
- 21) 藤田英一: 金属物理 材料科学の基礎, アグネ技術センター, (1996).
- 22) V.Gerold: Z. Metallk., 45 (1954), 599.
- 23) 矢部岳大, 榎木勝徳, 大谷博司: 日本金属学会誌, 80 (2016), 370.

(2022年1月27日受付)