

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月10日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K14435

研究課題名(和文) Fe-C系セメンタイトの非化学量論性と熱力学的安定性に関する研究

研究課題名(英文) nonstoichiometry and thermodynamic stability of cementite in Fe-C system

研究代表者

大谷 博司(OHTANI, HIROSHI)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：70176923

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではFe-C二元系各相の自由エネルギーをクラスター展開・変分法を用いた理論計算により評価した。その結果、低温では化学量論組成で自由エネルギーが最小になるが、高温では炭素原子と空孔の混合エントロピーの効果によって非化学量論組成においてセメンタイトの安定化が起こる可能性が示唆された。同様の手法をフェライト、オーステナイトの一次固溶体へも適用したところ、フェライト相には準安定二相分離領域が存在し、これが低温時効における準安定炭化物の生成に関係していることも示唆された。これらの結果に基づいて、Fe-C二元系準安定平衡状態図を構成した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

Fe-C二元系状態図は鋼の基本系であることから、これまでもきわめて多くの研究が報告されている。しかし、この二元系は唯一の複平衡状態図として表現されていることからわかるように、セメンタイトと黒鉛の相対的な熱力学的安定性や低温時効におけるC原子のクラスタリング、準安定炭化物の形成など、この合金系に関わる多くの未解明の問題が残されている。本研究では、人為的なパラメータを必要としない第一原理的手法によって、この状態図に隠された課題に挑戦したものであり、学術的な重要性だけでなく、鉄鋼材料の熱処理などにおける実用性においても重大な意味を持っている。

研究成果の概要(英文)：Theoretical calculations based on the cluster expansion and cluster variation method were applied to the cementite phase. A thermodynamic model was constructed for the cementite phase, assuming that the C atoms occupied the octahedral interstitial vacancy sites, and the Gibbs free energy in the compositional range between 0% and 40 mol% C was evaluated. It was found that at higher temperature cementite is stabilized in the off-stoichiometric composition region because of the effect of configuration entropy of the C atoms and the vacancies, whereas in the lower temperature region the free energy is minimized almost at the stoichiometric composition. The same technique was applied to the ferrite and austenite phases, and the free energies in the compositional range including the metastable regions were calculated. Calculation of the Fe-C binary phase diagram is also attempted. The same approach was applied to other phases in the binary system.

研究分野：工学

キーワード：セメンタイト 非化学量論化合物 混合エントロピー

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

Fe-C 二元系状態図は鋼の基本系であることから、これまでも実験と熱力学的解析の両面からきわめて多くの研究が報告されている。しかし、初期の状態図が公表されてから 100 年以上経つ現在でも、この二元系の熱力学的な性質はいまだに未解明な点が多い。特にこの二元系が Fe-黒鉛安定系と Fe-セメンタイト準安定系からなる複平衡状態図として表現されてきたことからわかるように、炭化物と黒鉛の相対的な熱力学的安定性やセメンタイトをはじめとする炭化物の非化学量論性、さらには低温時効における準安定炭化物の析出過程については、未解明の課題として残されていた。

2. 研究の目的

このような背景を踏まえて、本研究では Fe-C 二元系に生成するセメンタイトをはじめとする炭化物の準安定性や非化学量論性について熱力学計算と実験の両面から考察することを目的に、以下のような研究項目を遂行した。

- ・ 第一原理計算とクラスター変分法を用いてセメンタイトの自由エネルギーを計算した。その結果を相境界や活量などの熱力学データとともに解析し、Fe-C 二元系状態図を計算した。
- ・ Fe-C 二元系合金を溶製し、セメンタイトを抽出分離法により分離した。それを X 線回折、中性子線回折により分析し、格子定数の測定や八面体侵入型位置への C 原子の固溶について検討した。
- ・ 同様の手法をマルテンサイトの低温焼き戻し過程に対して適用し、炭素鋼のマルテンサイトからセメンタイトに先がけて準安定炭化物である η 相が生成する過程を、マルテンサイト相の熱力学的安定性の検討とモンテカルロ法を用いた組織変化から考察した。

3. 研究の方法

(1) セメンタイト相の熱力学的安定性と Fe-C 二元系状態図の再検討

① クラスター展開・変分法によるセメンタイトの自由エネルギー

本研究で行ったクラスター展開・変分法について述べる。まずその構造モデルであるが、セメンタイトの結晶構造は、空間群 Pnma で、Fe は結晶学的に非等価な 4c と 8d の 2 つのサイト占める。また C は Fe で構成されたプリズム構造の中心位置である 4c サイトの侵入型位置を占める。セメンタイトは化学量論組成の化合物であると考えられてきているが、その一方で Petch, Kayser, Sumitomo, Battezzati らの実験結果によると、セメンタイトが非化学量論化合物として存在していることが示唆されている。そのセメンタイトの格子欠陥については、Jian らによる第一原理計算による研究結果が報告されている。これによると C 濃度が Fe_3C の組成比より少ない場合、プリズム位置の C が欠損する結晶構造がエネルギー的に安定である。一方、C 濃度が過剰な場合には、Fe で構成される八面体の中心位置 (4a) サイトに C が入り込んだ構造が安定となる。そこで本研究では簡単のため、この二つのサイトを含み、これらのサイトを C と空孔 (Vac) が固溶するモデルを計算に用いた。

② セメンタイトの非化学量論性的実験的検討

Fe-C 二元系に生成するセメンタイトの非化学量論性を実験的に確認した。高周波誘導溶解により C 量を 1wt.% から 2wt.% までの範囲で変化させた合金を数種類溶製した。化学分析後これらを鍛造整形して、オーステナイト単相領域で溶体化加熱し、(オーステナイト+セメンタイト) 二相領域で時効処理することによってセメンタイトを析出させる。それらの試料の組織を光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡を用いて析出状態をチェックしたのち、電解抽出分離により採集した粉末、あるいは熱処理したままの試料の X 線回折を行って回折ピークの同定と格子定数測定を行なった。

(2) 低温焼き戻しにおける η 炭化物の形成に関する熱力学的検討

① マルテンサイト相の自由エネルギーの計算

bcc-Fe 格子の八面体位置に炭素が配置するモデルを用いて、侵入型サイトに空孔だけが存在する Fe と、全ての侵入型サイトに炭素が固溶した FeC_3 の組成間で生成する規則構造のエネルギー計算により凸包 (convex hull) を作成した。この結果に対して、クラスター展開・変分法を適用して Fe-C 系マルテンサイトの自由エネルギー曲線を計算した。また、遺伝的アルゴリズムにより焼き戻し析出物の安定性を評価した。さらに convex hull に出現した Fe_2C 規則構造に対して、 η 炭化物への遷移障壁を格子及び原子位置の緩和を考慮した generalized solid-state nudged elastic band (G-SSNEB) 法により計算した。

② モンテカルロ・シミュレーションによる原子配置の変化

クラスター展開・変分法により導出した有効クラスター相互作用エネルギーを用いて、カノニカル分布に従うモンテカルロ・シミュレーションを行い、平衡状態におけるマイクロ組織を確認した。また各組成において比熱の温度依存性を計算し、比熱のピーク位置を確認することで相境界を判定した。さらにグラントカノニカル分布に従うモンテカルロ・シミュレーションを行い、二相分離領域を決定した。

4. 研究成果

(1) セメント相の熱力学的安定性と Fe-C 二元系状態図の再検討

セメント相の Fe サイトの占有率を 1 に固定し、C と空孔を配置した 30 の規則構造を用いてクラスター展開を行い、有効相互作用エネルギーを求めた。展開に用いたクラスターには、原子間隔が 5 Å 以内かつ格子点 7 つまでの条件で探索した 13 のクラスターのうち、第一原理計算で算出された各規則構造のエネルギーをもっともよく再現する 7 つのクラスターを抽出して使用した。このようにして得られた有効相互作用エネルギーを用いて、クラスター変分法により固溶による寄与を計算した。このようにして求めた各温度における Gibbs 自由エネルギーを○で図 1 に示した。また実線は CALPHAD 法を用いてフィッティングした結果である。右下の 500 K の計算を見ると、C 濃度が 25mol% と 33mol% 付近に折れ曲がりが見られる。前者は八面体侵入型位置に C が無い、いわゆるセメント相の規則化に対応し、後者は 4 つの八面体侵入型位置の 2 つが規則的に占有された他の構造への規則化に対応する。温度上昇とともに折れ曲がり不明瞭になるが、これは C と Vac の不規則化によるものと考えられる。ここで注目すべき振る舞いとしては、高温における自由エネルギー曲線の極小値が、C 濃度 25mol% よりやや高濃度側にずれるという特徴である。このことは高温で安定となるセメント相は、C が過剰に含まれた非化学量論組成として存在することが示唆される。

同様の方法を用いて、bcc 相、fcc 相の自由エネルギーの計算を行った。1000K における bcc 相の自由エネルギーの計算結果を図 2 に示した。得られた自由エネルギー曲線からは 2 つの特徴が観察される。一つ目は、C の低濃度域における上に凸な自由エネルギー曲線である。これはこの低濃度領域で相分離傾向があることを示唆している。もう一つは C 濃度 60% 付近で、エネルギーが急激に増加する振る舞いである。つまり、BCC 相への過剰な C の導入に対して、系は急激に不安定化に向かうことを示している。この振る舞いは V-H 二元系においても観測されているが、侵入型元素間に働く強い斥力相互作用が起源と考えられる。

これらの考察を経て、Fe-C 二元系状態図の再検討を行ったところ、温度の上昇とともに Fe₃C の化学量論組成での配置エントロピーが急激に増大することがわかった。これにより高温ではセメント相の化学量論組成からのずれが生ずる可能性が指摘された。そこで Fe-C 二元系合金を実際に溶製し、セメント相を抽出分離法により採集した。それを X 線回折、中性子線回折により分析し、格子定数の測定や八面体侵入型位置への C 原子の固溶を確認した。しかしこの測定からは、セメント相の化学量論組成からの有意な変化は認められなかった。現在この追試を引き続き行っている状況である。

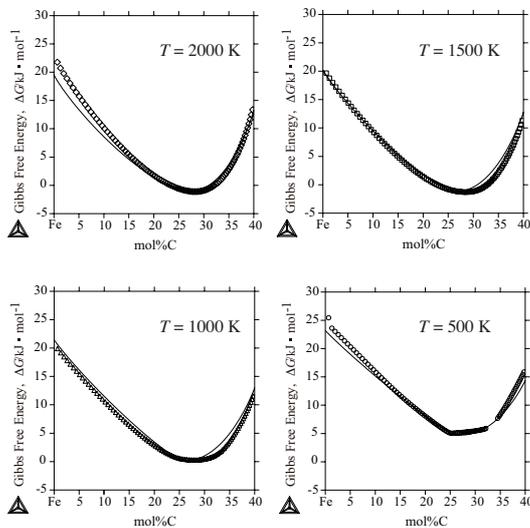


図 1 セメント相の自由エネルギーの計算値

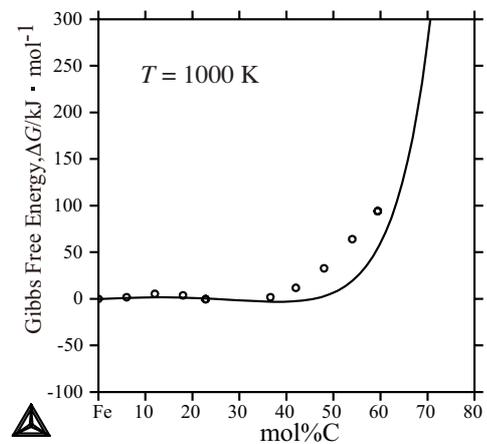


図 2 bcc 相の自由エネルギーの計算値

(2) 低温焼戻しにおける η 炭化物の形成に関する熱力学的検討

クラスター展開・変分法を適用して Fe-C 系マルテンサイトの自由エネルギー曲線を計算した。図 3 にその自由エネルギー曲線を示した。convex hull 上に安定な Fe₂C 構造が存在することで自由エネルギー曲線は Fe と Fe₂C 間において二相分離的な傾向を示すことがわかった。図 4 に Fe₂C 規則構造と Fe₂C-η 炭化物の結晶構造を示したが、この図よりこれらの二つの構造の間の類似性が確認できる。また、遺伝的アルゴリズムより Fe-C 二元系では η 炭化物の安定性が高いことが示された。そこで、Fe₂C 規則構造から η 炭化物への遷移過程を G-SSNEB 法により計算し、そのエネルギー障壁を評価した。その結果、遷移障壁は炭素原子の拡散と鉄原子及び格子の緩和からなり、その高さは拡散する炭素原子当たり 0.9~1.1 eV/atom であった。フェライト中の炭素の拡散障壁は 0.86eV/atom であり、炭素原子の拡散が低温でも生じるため、この遷移障壁を乗り越えることは可能であると考えられる。これらの結果より、セメント相の析出に必要な鉄原子

の拡散の駆動力が得られない低温焼戻しでは、マルテンサイト内でのスピノーダル分解により生成した高炭素領域から母相と結晶学的類似性を有し、低い障壁で遷移できる η 炭化物が優先的に析出すると考えられる。

グランドカノニカル分布に従うモンテカルロ・シミュレーションにおいては、クラスター展開・変分法により計算されたものと同じ二相分離傾向が出現することがわかった。この結果から、転位や欠陥がない状況であっても、炭素原子は非常に高い温度から bcc 格子内でクラスターを形成する傾向を示すことがわかった。さらにこの炭素原子のクラスターの構造は、基底構造探索から得られた Fe_2C 規則構造と同一であることが確認された。このことから、この Fe_2C 基底構造への規則化が比熱のピークの起源であることが示唆され、規則化を駆動力として Fe_2C へのクラスターが生成すると結論づけられた。

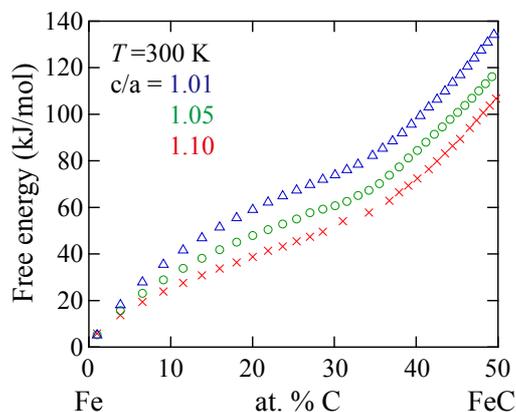


図3 マルテンサイトの自由エネルギーの計算結果

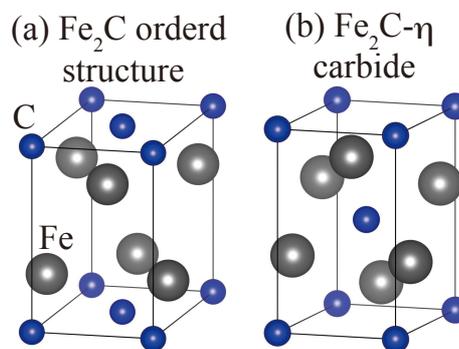


図4 Fe_2C と η 炭化物の結晶構造

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① 大谷博司, 榎木勝徳, 鉄鋼材料の状態図に現れる二相分離とマイクロ組織, ふえらむ, 査読有, 24, No. 3, 2019, pp. 138-144.
<https://y100.isij.or.jp/ferrum/vol024/03.html>
- ② 榎木勝徳, 大谷博司, BCC-Fe における Ti, N 原子のナノクラスター形成のモンテカルロシミュレーション, 鉄と鋼, 105, No. 2, 2019, pp. 212-220
DOI: [10.2355/tetsutohagane.TETSU-2018-111](https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.TETSU-2018-111)

[学会発表] (計 8 件)

- ① 榎木勝徳, 大谷博司, 低温焼戻しにおける η 炭化物の形成に関する熱力学的検討, 「鉄鋼中の軽元素と材料組織および特性」研究会最終報告会, 日本鉄鋼協会 第 177 回春季講演大会, 2019 年 3 月 22 日(金).
- ② 大谷博司, 榎木勝徳, マルテンサイトの低温焼き戻しにおける準安定炭化物の生成機構の解析, 鉄鋼のマルテンサイト/ベイナイト組織-その基礎と応用フォーラム-「マルテンサイト/ベイナイト組織の理解と利用の現状」シンポジウム, 日本鉄鋼協会 第 177 回春季講演大会, 2019 年 3 月 21 日(木).
- ③ 川崎浩平, 大谷博司, 榎木勝徳, マルテンサイトの焼き戻し過程における炭素原子のクラスタリングの検討, 日本金属学会 2018 年秋期(第 163 回)講演大会, 2018 年 9 月 19 日(水).
- ④ 川崎浩平, 大谷博司, 榎木勝徳, Fe-C 二元系セメントタイト相の非化学量論性と熱力学的性質, 日本金属学会 2018 年春期(第 162 回)講演大会, 2018 年 3 月 19 日(月).

[その他]

ホームページ等

<http://db.tagen.tohoku.ac.jp/php/db/display.php>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

徳永 辰也 (TOKUNAGA Tatsuya)

九州工業大学・工学研究院・准教授

研究者番号：40457453

(2)研究分担者

飯久保 智 (IIKUBO Satoshi)
九州工業大学・生命体工学研究科・准教授
研究者番号：40414594

(3)研究分担者

榎木 勝徳 (ENOKI Masanori)
東北大学・多元物質科学研究所・助教
研究者番号：60622595

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。