

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 27 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24360265

研究課題名(和文) 粒界偏析の熱力学的考察

研究課題名(英文) Thermodynamic study on grain boundary segregation

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) 13,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、粒界相モデルを用いてFe中での合金元素の粒界偏析係数を計算し、実測値と良い対応が見られることを示した。この一致の原因を考えるために液相の構造と粒界相の構造の関連性に注目し、粒界偏析は粒界における局所的な多面体構造の空隙に原子が固溶することによって粒界構造を安定化する過程、いいかえれば粒界多面体構造に偏析元素が包含されて局所的な規則構造を作る過程である可能性を示した。

研究成果の概要(英文)：We employed a simple physical model of a grain boundary in discussing the segregation of alloying elements in iron, stating that the grain boundary has a constant thickness and that Gibbs energy can be assigned to the boundary material. The regular solution model was applied to the bulk and the grain boundary, and in particular, the Gibbs energy of the grain boundary was expressed as that of the liquid phase in Fe-based binary systems. It seems unusual to apply the Gibbs energy of a liquid to a grain boundary; however, it could be reasonable when considering the structural analogy between an amorphous phase and a grain boundary composed of simple structural units. In fact, the calculated segregation coefficient of boron agrees fairly well with the experimental value. The result provides us with an insight into grain-boundary segregation as an ordering process, where the added element is placed in the vacant site in polyhedral clusters.

研究分野：工学

キーワード：金属物性 熱力学 格子欠陥 粒界構造 アモルファス

1. 研究開始当初の背景

結晶粒界は格子欠陥の生成源や消滅のサイトとして作用するので、析出過程や相変態の過程にも大きな影響を及ぼすことが知られているが、さまざまな元素の中にはごくわずかの添加量でも結晶粒界に多量に集まり、材料の特性を左右する強偏析元素がある。たとえば Fe 中での偏析元素としては B や P がその例であり、これらの元素の偏析係数は 10^3 から 10^4 のオーダーであることが実験的に明らかにされている。特に B は粒界への偏析によりフェライトの核生成サイトを優先的に占有してフェライト変態を遅延させ、マルテンサイトを安定化して回復を遅らせることにより、鋼の焼き入れ性などの諸特性を大幅に向上させるため、近年大いに注目を浴びている。

多くの実験的事実から、ランダム粒界の厚さは粒界の両側にそれぞれ一原子層程度であり、粒界での原子配列の乱れによるひずみは、粒内にはほとんど広がっていないと考えられている。したがって粒界と粒内は互いに区別できる二つの領域とみなせることから、粒界を一つの相として扱う、平衡論に基づく偏析式が McLean により提案されている。これは偏析を化学吸着の立場から説明する熱力学的解析式である。しかし残念なことに、この偏析式では粒界構造やそのエネルギーなど、粒界固有の物性がすべて偏析エネルギーというただ一つのパラメータに押し込められているために、粒界偏析の本質的要因、すなわち原子が母相におけるさまざまな束縛から離脱して結晶粒界に凝集する理由を明確に示しうる理論とはいえなかった。

2. 研究の目的

このような状況を踏まえて、本研究では工業的な重要性にもかかわらずその原因が明らかにされていなかった粒界偏析現象に対して熱力学的見地からもう一度詳細に検討を加え、粒界偏析を生じせしめる真の駆動力を追及した。具体的には本研究では、ランダム粒界への元素の偏析を、粒界アモルファス構造の安定化という新たな視点でとらえなおし、粒界をアモルファス構造と考えて、Hillert の粒界相モデルの適用により Fe 中の合金元素の偏析係数を熱力学的に計算した。さらに分子動力学によるアモルファス構造にボロノイ解析や非平衡結晶相の生成エネルギーの比較などを通して、これまで経験的取扱いしかなかった偏析現象の理論構築を試みた。本研究における計算により、粒界偏析の本質が粒界の無秩序構造に溶質原子が固溶する、アモルファス構造の安定化過程であることを示すことを研究の目的とした。

3. 研究の方法

(1) 粒界相モデルによる粒界偏析の計算

2 元系固溶体およびアモルファスの自由エネルギー評価

粒界偏析を熱力学的に取り扱うためには、粒界相と母相の自由エネルギーが必要である。母相に関しては、全組成領域における自由エネルギーを正確に評価するために、クラスター展開・変分法を適用した。この方法では、基本構造のブラベー格子に基本並進ベクトルを作用させて母相金属の結晶構造を基本とする格子を作成し、その格子上のある方位に対して構成元素を規則的に配置し様々な規則構造を作成した。これらの規則構造の生成エネルギーを、第一原理計算法である擬ポテンシャル法を用いて計算した。さらに、これらの規則構造の生成エネルギーをクラスター展開法により多体クラスターの総和として展開し、クラスター変分法を適用して有限温度における自由エネルギーを評価した。液相の自由エネルギーは、相境界データなどの実験値を用いて CALPHAD 法により評価したが、熱力学量が評価できない系や実験値に疑問のある合金系については、第一原理分子動力学法による理論計算を適用した。

粒界偏析係数の熱力学的計算

粒界偏析係数を粒界相モデルによって熱力学的に計算した。このモデルは粒界と母相間の平衡を計算する方法で、例えば Fe-X2 元系では、母相と粒界相の間で Fe と X 元素の化学ポテンシャル差が等しくなることが平衡条件となる。これは自由エネルギー-組成図上では、母相の組成での自由エネルギー曲線に引いた接線と同じ傾きを持つ接線が粒界相にも引けて、その接点の組成が粒界での溶質元素濃度、すなわち粒界偏析量であることを示している。また、平行接線の間隔は粒界エネルギーに相当する。この手法は原理的には単純であるが、微量元素の接線を計算に用いるので、きわめて精度の高い自由エネルギー関係が計算に要求される。そこで述べた固溶体および液相の自由エネルギーから、各元素の Fe 中での粒界偏析量を計算した。さらにその結果をオージェ分光法や AP-FIM などによる既存の実験結果と比較しながら、計算結果の妥当性を考察した。

(2) 非平衡結晶相と液相の生成自由エネルギーとの比較

液体金属の構造については、基本的に剛体球による稠密ランダム充填配列で記述できることが知られている。X 線構造解析により調べられた合金液体では、特定の元素を中心に形成された多面体構造が観察され、これらが辺や面を共有しながら局所的な連結構造を構成することが報告されている。さらに液体を急冷したガラス構造を加熱処理すると、生成する初期の析出相は大きな格子定数を持ち、内部にねじれ四角柱の構造を有する非平衡相であることも知られている。ここで析出するのは Fe_{23}B_6 や Fe_3B などであり、特に Fe_{23}B_6 はナノ非平衡相として多くのアモルファス合金の結晶化初期に観察されている。そこで

この構造データを用いて、第一原理計算によってその生成エネルギーを計算し、液相の生成自由エネルギーと比較した。

(3) 粒界構造とアモルファス（液体）構造の関連性に関する考察

以上の方法で検討したアモルファス（液体）構造と粒界構造の関連性について、粒界偏析は粒界における局所的な多面体構造の空隙に原子が固溶することによって粒界構造を安定化する過程、言い換えれば粒界多面体構造に偏析元素が包含されて局所的な規則構造を作る過程である可能性について考察した。

(4) 分子動力学法により構築した粒界構造の解析

分子動力学法により粒界構造を構築した。計算には FS ポテンシャル, LJ ポテンシャルなどが使用したが、原子間のポテンシャルパラメータが未知の場合量子化学計算によるパラメータの評価を行った。合金における粒界層を 4000 ~ 5000K まで温度上昇後、-1000K/s 程度の速度で急冷し、ポロノイ多面体の構成比と動径分布関数の第 2 ピーク分裂でランダム状態を確認する。このときのランダム粒界はアモルファスとなっているので、これを構成している多面体クラスターの原子構造を解析し、実験的に求めた準安定クラスターと対比しながら代表的な多面体クラスターを抽出した。

4. 研究成果

(1) 粒界相モデルによる粒界偏析係数の計算と考察

粒界相モデルを用いて Fe 中の合金元素の粒界偏析係数を計算した。例えば B は極めて粒界偏析傾向の強い元素として知られているが、Fe-B 2 元系の各相の自由エネルギー曲線の計算結果を図 1 に示した。Fe-B 2 元系はよく知られているようにアモルファス形成傾向の強い合金系であるので、固体が本来安定であるべき 1000K のような低温でも、液相の自由エネルギーが組成中央部で固相よりも下に位置することが特徴である。この傾向は、強偏析元素において必要な粒界相における強い引力的相互作用の傾向に一致している。

そこで、オーステナイトが安定であるような高温では、アモルファス状態と液相では短範囲規則性がまださほど大きくないために、両者の間の自由エネルギーには大きな差がないことを考慮して、粒界相を液相の自由エネルギーで近似して粒界偏析の計算を行った。図 2 は 1000K における粒界偏析係数の計算結果である。B 以外にも、本研究で行った熱力学的解析の結果を用いて P, C, Mn の偏析量を計算した。B は添加量が小さい領域では偏析係数が 10^4 から 10^5 という非常に高い値を示すが、通常の添加量では 10^3 のオーダーと考えられる。P はそれよりも 1 桁小さい

程度の偏析量で、C は 10 倍から 100 倍の間、Mn はほとんど偏析しない結果となった。実験によれば C はもっと偏析する可能性があるが、B, P, Mn についてはほしい実験結果をよく再現できる結果が得られている。この結果を自由エネルギー曲線の観点から考察すると、図 1 に示した Fe-B 系では、液相の自由エネルギーが組成中央部で固相よりも下に位置する。つまり粒界偏析傾向の強い合金系では液相が低温まで安定化しているという特徴があることがわかった。これに対して偏析傾向が弱い Fe-Mn 系のような合金系では液相が低温では安定ではないので、偏析傾向が強い合金系とは際立った違いがある。すなわち、合金元素の偏析傾向の特徴は、その合金系の液相の自由エネルギーに現れていることが明らかになった。

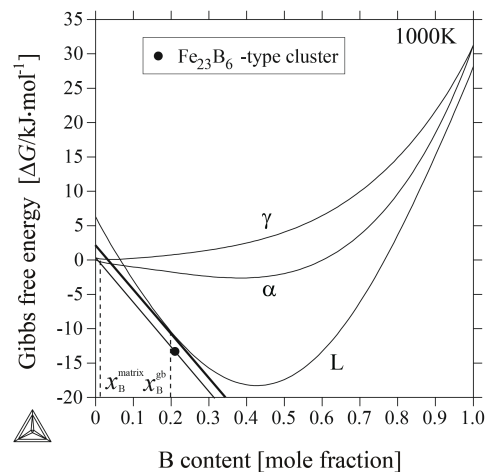


図 1 Fe-B 2 元系の自由エネルギーと粒界偏析量の計算 (1000K)

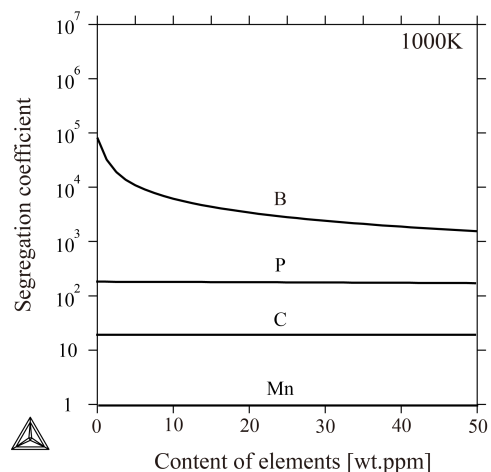


図 2 B, P, C, Mn の偏析係数の計算結果 (1000K)

(2) 非平衡結晶相と液相の生成自由エネルギーに関する考察

液体を急冷したガラス構造を加熱処理すると、生成する初期の析出相は大きな格子定数を持ち、内部にねじれ四角柱の構造を有する非平衡相であることも知られている。ここで析出するのは Fe_{23}B_6 や Fe_3B などであり、特に Fe_{23}B_6 はナノ非平衡相として多くのアモルファス合金の結晶化初期に観察されている。 Fe_{23}B_6 構造は、1.23nm という結晶構造としては非常に大きな格子定数をもつことから Big-cube と呼ばれることがある。 Fe_{23}B_6 の構造では、B 原子の周りに Fe 原子が配列した多面体構造が出現し、それらが連結したネットワークで結晶が成立している。アモルファス状態から準安定 Fe_{23}B_6 が析出する過程は、原子の拡散をできるだけ抑えて類似した局所構造を構築する過程であることから、両者はエネルギー的には互いに近い関係にあると予想される。この Fe_{23}B_6 自体は Fm-3m という fcc と同じ周期的構造を持っているので、第一原理計算法である VASP によってその生成エネルギーを計算した。

その結果を Fe-B 2 元素の自由エネルギー組成図にプロットすると、図 1 のようにほぼ液相の自由エネルギー曲線に重なることがわかった。非平衡ナノ結晶として報告されている Fe_3B の生成エネルギーも同様の結果となった。このような事実から、状態図の熱力学的解析によって評価された液相の自由エネルギーには、局所的な原子配列の情報も暗黙に取り入れられていることがわかった。

(3) 粒界構造とアモルファス（液体）構造の関連性についての考察

アモルファスを形成する合金系の液相の安定化については、母相を構成する元素から作られる多面体クラスターには空孔が多く含まれるため、この空隙に配置できる大きさの異種元素がこの位置を占めることによって、稠密ランダム充填配列の安定化に寄与するといわれる。さらに空隙を占める元素が周囲の母相元素と局所的規則構造を構成することで、熱力学的安定性を確保する。このような考え方を粒界に対して適用すると、粒界における幾何学的短範囲規則構造 (topologically SR0) の空孔サイトへの元素の配置と周囲の元素との局所的規則構造の生成が粒界偏析に寄与している可能性があると考えられる。すなわち、偏析初期には粒内と粒界での合金元素 X の化学ポテンシャルの差がきわめて大きいので、粒内に急峻な化学ポテンシャル勾配が生ずることにより粒界への元素の拡散が促進されるはずである。それらの元素は多面体構造に取り込まれることで粒界構造を安定化するが、その安定化傾向はすでに述べたアモルファス構造との液相の類似性から、偏析元素の液相の安定化傾向が強ければ強いほど安定な多面体構

造を作りやすいと想像されるので、結果的に液相の安定化傾向が大きな元素は粒界に偏析しやすいことになる。

粒界における構造ユニットの存在はすでに Ashby らによって指摘されている。彼らは、ある構造を多面体によって記述するためには、8 つの deltahedron で十分であることを示し、大傾角粒界の構造もこのような構造ユニットによって表現できることを報告した。本研究の結果はこのような粒界における構造ユニットの存在を支持している。そこで、この仮説を理論的に立証するために、分子動力学法により粒界構造を構築し、構成している多面体クラスターの原子構造を解析している段階である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 2 件)

梅林 樹, 飯久保智, 大谷博司, Mg-Y-Zn 系 LPSO 構造中の積層欠陥への添加元素の偏析挙動の熱力学的解析, 日本金属学会誌, 査読有, 78(2014) No.3, pp.117-125

(<http://doi.org/10.2320/jinstmet.JB.W201307>)

Hiroshi Ohtani, Thermodynamic study on grain-boundary segregation of boron in iron, Proceedings of the 3rd International Symposium on Steel Science (ISSS 2012), 査読有, The Iron and Steel Institute of Japan, pp. 99-108, 2012.(書誌 ID:024782903)

[学会発表](計 4 件)

大谷 博司, Fe-C, Fe-N, Fe-B 系の熱力学: 最新理論で捉え直す, 日本鉄鋼協会材料の組織と特性部会 鉄鋼における i-s 相互作用とナノクラスター形成フォーラムシンポジウム「鉄鋼中の軽元素-溶質-欠陥相互作用の基礎と新展開」基調講演, 日本金属学会春期大会(2014), 3月21日-23日, 東京工業大学(東京)

梅林樹, 飯久保智, 大谷博司, LPSO 構造の形成にともなう添加元素の偏析挙動, 日本金属学会秋期大会(2013), 9月17日-19日, 金沢大学(石川)

大出真知子, 下野昌人, 大谷博司, フェーズフィールド法による Mg-Y-Zn、Mg-Gd-Zn 合金の偏析計算, 日本金属学会秋期大会(2013), 9月17日-19日, 金沢大学(石川)

大出真知子, 下野昌人, 大谷博司, フェーズフィールド法による Mg-Y-Zn 合金の偏析計算, 日本金属学会春期大会(2013), 3月27日-29日, 東京理科大学(東京)

〔図書〕(計 1 件)

大谷 博司, 「鉄鋼材料と合金元素」,
基礎編 1.2.7, pp.30-37, 応用編 Nb
17.2.1, pp.677-681, Ti 30.2.1
pp.945-949, V 32.2.1, 32.2.2 b., c.
pp.993-996, 日本鉄鋼協会(2015).

6. 研究組織

(1) 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

(2) 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

(3) 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