

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 29 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656407

研究課題名(和文) 材料組織が示す全エネルギーとそれに基づく局所組織変化の理解

研究課題名(英文) Analysis of inhomogeneous microstructural evolution in metallic materials with the aid of system free energy

研究代表者

村田 純教 (MURATA, Yoshinori)

名古屋大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：10144213

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、金属におけるマイクロ組織回復の要因に対する外部エネルギーのゆらぎの効果に着目し、不均一なマイクロ組織回復の主要因を明らかにすることを目的として、純金属を用いた実験とフェーズフィールドシミュレーションによりマイクロ組織の回復過程を調べた。

その結果、外部ゆらぎとして温度ゆらぎを与えた実験では、場所により周囲の粒に比べ大きな回復粒が観察された。一方、シミュレーションでは、ゆらぎの影響により再結晶核の生成と局所的な不均一性に差が生じた。これらの数値データから局所的な不均一性をもたらす主要因が外部からのゆらぎエネルギーであることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In order to make clear the main factor of inhomogeneous microstructural evolution observed in metals, we focus on the effect of external fluctuation energy on the microstructural evolution. The purpose of this study is to investigate the above main factor using both experimental study of pure metal and a computer simulation by the phase field method.

It is observed in the experimental specimens that inhomogeneous crystallization occurs in metals receive d sever working when temperature fluctuation is given as the energy fluctuation. On the other hand, it is found in the simulation results that fluctuation energy affects both nucleation periods and the degree of recovery. Both experimental and simulation results are quantified numerically. As a result, it is confirmed that the energy fluctuation is the main factor of the inhomogeneous microstructural evolution.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：熱・エネルギー材料 組織自由エネルギー

1. 研究開始当初の背景

複雑な階層組織を示す先進耐熱鋼や耐熱合金について一連の研究を行う中で、応力などの外部要因が存在すると、通常の熱活性化過程にともなう経時変化では説明できない大きなミクロ組織変化が局部的に生じることを見出した。このような突発的な領域の生成は確率共鳴の現象としてエネルギーのゆらぎによって生じると考えられる。確率共鳴とは、非線形な力学系において微弱な信号が適度なノイズの下で最大化されるという現象である。このような確率共鳴現象は気候と同じくカオス的な現象である材料のミクロ組織においても生じていると考えることができる。この考えに基づき、組織変化を表す時間発展方程式にエネルギーのゆらぎ項を導入した計算機シミュレーションと、実験に基づいて、突発的な組織変化の形成メカニズムを明らかにすることとした。

2. 研究の目的

耐熱鋼のマルテンサイト組織の回復や、加工された金属の再結晶などの回復では大きな不均一性がある。たとえば、マルテンサイト組織の回復において、局所的にサブグレイン化が生じる場合がしばしば観察される。このような大きな不均一回復が実際のミクロ組織回復で認められている。それが生じる要因として応力や温度などの外部からのエネルギーゆらぎが考えられる。

そこで本研究では、エネルギーのゆらぎを与えたときにミクロ組織変化にどのような影響が現れるかを、再結晶実験とフェーズフィールドシミュレーションにより検証することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 実験

加工金属における再結晶現象を実験対象として、まず純 Ni に 30% の圧延を施した。その後、640K と 740K でそれぞれ 25、50、100 および 200 分の熱処理を行った。一方、図 1 および図 2 に示したモードで温度に変化を与え 100 分および 200 分の熱処理も行った。これらの熱処理後、それぞれの試料表面を #2400 までエメリー紙で研磨をした後、0.9 μ m のダイヤモンドスラリーおよび 0.05 μ m のアルミナ粉末でバフ研磨を行い、試料表面を鏡面とした。さらに、表面の加工ひずみを取り除く目的で電解研磨を行った。電解研磨液と

して 10%硝酸エタノールを用い、電解条件として電圧 10V、温度 253K、電解時間 6 分を用いた。電解研磨後の試料について光学顕微鏡によりミクロ組織観察を行い、平均粒径と粒径分布の標準偏差を算出した。

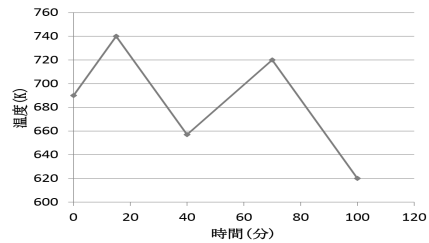


図 1 100 分間での温度変化

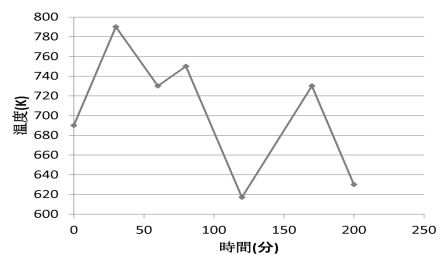


図 2 200 分間での温度変化

(2) フェーズフィールドシミュレーション

実験結果と対比させるため、周期境界条件を用いた再結晶のフェーズフィールドシミュレーションを行った。本研究では、秩序変数として方位場変数 η と転位密度のゆらぎ量 $\Delta\rho$ を用いた。連続的な秩序変数 $\eta_1 \sim \eta_Q$ 、および $\Delta\rho_1 \sim \Delta\rho_R$ を用いて多結晶組織が記述される。 η_i ($i=1,2,\dots,Q$) は仮想的な結晶方位を表す秩序変数であり、粒の方位を区別する。ここで Q は取り得る方位の総数であり、今回は $Q=50$ に設定した。 η_i の粒内において、 η_i の絶対値は 1 に漸近し、 $i \neq 1$ の η_i は 0 に漸近する。また、 $\Delta\rho_i$ ($i=1,2,\dots,R$) は平均の転位密度からの偏差量を示している。今回は $R=50$ に設定した。

ある粒内において、 $\Delta\rho_i$ は以下のように表される。

$$\Delta\rho_i = \sqrt{\frac{2\alpha RT}{\left(\frac{\partial^2 E_{str}}{\partial \rho^2}\right)_{\rho=\rho_{ave}}} \quad (3-1)$$

ここで、 α は 0~1 の乱数、 E_{str} は歪エネルギー、 ρ_{ave} は平均の転位密度で、時間とともに減少していくものとした。また、歪エネルギー E_{str} は以下のように表される。

$$E_{str} = \frac{\mu b^2}{4\pi} \ln \left(\frac{10^4 \times b}{r_0} \right) \rho \quad (3-2)$$

ここで、 μ は剛性率、 b はバーガースペクトルの大きさである。

Cahn と Hilliard の取り扱いに従い不均一系の自由エネルギー汎関数 F は次のように記述される¹⁾。

$$F = \int [f_0(\eta_1(\vec{r}), \eta_2(\vec{r}), \dots, \eta_i(\vec{r})) + \frac{\kappa}{2} \sum_{i=1}^Q (\nabla \eta_i(\vec{r}))^2 + \frac{\mu b^2}{4\pi} \ln \left(\frac{10^4 \times b}{r_0} \right) \rho_{ave}] d\vec{r} \quad (i=1,2,\dots,Q) \quad (3-3)$$

一方、方位場変数の空間的、時間的发展は以下の非保存場に対する TDGL (Time-Dependent-Ginzburg-Landau) 方程式に歪エネルギーのゆらぎ分による項を加えた次式で記述できる。

$$\frac{\partial(\eta_i, \Delta\rho_i)}{\partial t} = -L_i \frac{\delta F}{\delta \eta_i(\vec{r}, t)} + (-1)^n \beta \frac{\delta \Delta E_{str}(\Delta\rho_i)}{\delta \Delta\rho_i} \quad (3-4)$$

ここで、 L_i は Onsager の現象論的係数であり、 n は 1 か -1 の乱数である。また f_0 として Ginzburg-Landau 型の自由エネルギーを考え、式 (3-3) を式 (3-4) に代入すると、解くべき方程式は以下の様になる。

$$\frac{\partial \eta_i(\vec{r}, t)}{\partial t} = -L_i \left\{ -a_1 \eta_i + a_2 \eta_i^3 + 2a_3 \eta_i \sum_{j \neq i}^{50} \eta_j^2 - \kappa \nabla^2 \eta_i + \frac{\mu b^2}{4\pi} \left(\ln \left(\frac{100}{r_0 \sqrt{\pi \rho}} \right) - \frac{1}{2} \right) \right\} + (-1)^n \beta \frac{\mu b^2}{4\pi} \left(\ln \left(\frac{100}{r_0 \sqrt{\pi \Delta \rho_i}} \right) - \frac{1}{2} \right) \quad (i=1,2,\dots,50) \quad (3-5)$$

ここで、 a_1, a_2 , および a_3 は f_0 を決定づける定数である。(3-5) 式において L_i を変化させるこ

とにより界面易動度の異方性を導入した。また、 L_i, κ, a_3 を界面幅一定の条件の下で変化させることにより、界面エネルギーの異方性を導入した。

本研究において、界面の異方性は界面を構成する結晶間の結晶方位差のみによって決定されると仮定し、位置 \vec{r} における結晶方位差 $\theta(\vec{r})$ を

$$\theta(\vec{r}) = \frac{\sum_{i,j \neq i}^Q \eta_i \eta_j \theta_{ij}}{\sum_{i,j \neq i}^Q \eta_i \eta_j} \quad (3-6)$$

で定義する¹⁾。 θ_{ij} は η_i と η_j で表される粒間の結晶方位差である。

界面エネルギー $\gamma(\theta)$ は、高角粒界では一定値 γ_0 とし、低角粒界については Read-Shockly のモデルを用いて

$$\gamma(\theta) = \gamma_0 \left(1 - \ln \frac{\theta}{\theta_m} \right) \quad (3-7)$$

と定義した¹⁾。ここで γ_0 は高角粒界の界面エネルギー密度であり、今回、 $\gamma_0 = 0.1$ とした。同様に界面易動度 $L(\theta)$ は高角粒界では一定値 L_0 とし、低角粒界については

$$L(\theta) = L_0 \left(1 - \exp \left(-5 \left(\frac{\theta}{\theta_m} \right)^4 \right) \right) \quad (3-8)$$

と定義した¹⁾。ここで、 L_0 は高傾角粒界の界面易動度である。今回 $L_0 = 1.0$ とした。また $\theta_m = 15^\circ$ とした。

(3) 再結晶核生成モデル²⁾

ここでの核生成とは、加工組織中からひずみのない新しい結晶粒が生まれることである。核生成の過程は以下のポアソン分布で近似できる。

$$P_n = 1 - \exp(-J^* \Delta t) \quad (3-9)$$

ここで、 Δt は時間増分、 J^* は Δt の間に核生成する数の期待値、 P_n は核生成の確率である。時間増分 Δt はフィッティングパラメータとして設定した。核生成の確率 P_n の値と乱数を比べ、 P_n の方が大きい場合、そのセルに再結晶粒ができるとした。今回 Δt の値を小さく 1×10^{-5} に設定した。

一方、古典的核生成論を用いて J^* の値を定

量的に与えた。古典的核生成論では核生成の期待値 J^* は以下の式で表される。

$$J^* = ZN\beta \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \quad (3-10)$$

Z はゼルドヴィッチ係数、 N は単位セル当たりの原子数、 β は頻度因子、 k はボルツマン定数、 T は温度、 ΔG^* は核生成に必要な活性化エネルギーである。今回 $ZN\beta$ を核生成頻度係数として $1.0(\text{cell}^{-1}\text{s}^{-1})$ に設定した。また温度を 1273K に設定した。

二次元において ΔG^* は次のように表される。

$$\Delta G^* = \frac{\pi\gamma^2}{\Delta G_a} \quad (3-11)$$

ここで、 γ は母相と析出相間との界面エネルギー密度、 ΔG_a は再結晶における駆動力である。

4. 研究成果

再結晶実験におけるミクロ組織観察結果を図3、図4および図5に示す。図3は640Kで熱処理したときの再結晶の様子を示しており、25分では母相の中に小さい再結晶粒ができていたのが観察され、時間の経過とともにすべて再結晶粒になっていることがわかる。図4では740Kで熱処理したとき再結晶の様子を示している。25分の状態ですべて再結晶粒であり、50分、100分、200分と時間の経過とともに粒径が増加している。図5は温度を変化させたときの再結晶の様子であり、100分、200分ともにすべて再結晶粒であり、場所によっては周りの粒に比べ大きい粒が観察されている。これらの画像から算出した平均粒径および粒径分布の標準偏差をまとめて表1、表2および表3に示す。

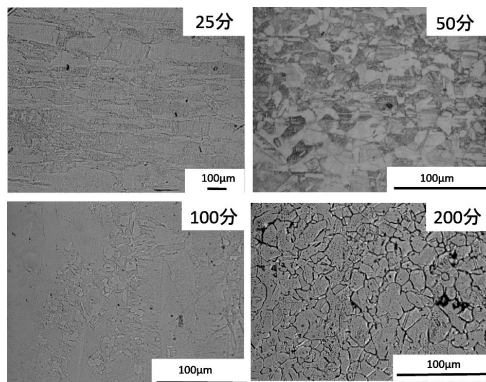


図3 640K 熱処理材の光顕ミクロ組織

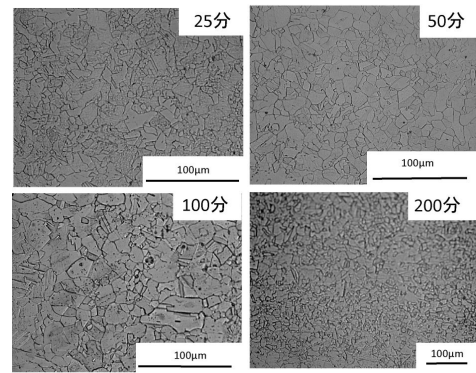


図4 740K 熱処理材の光顕ミクロ組織

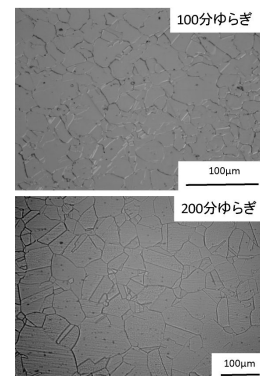


図5 ゆらぎ熱処理を与えた試料の光顕ミクロ組織

表1に示されるように、640K、25分では、大きな平均粒径、標準偏差になった。これは、図3に見られるように、この条件では大きい母相の中に小さい再結晶粒ができたためと考えられる。その後、50分、100分、200分と時間の経過とともに再結晶粒が成長するため平均粒径が増加し、同時に2次再結晶も起きるため、標準偏差も増加していると考えられる。表1、表2、表3を同じ時間で比較してみると、温度に変化を与えて熱処理した試料では、平均粒径、粒径分布の標準偏差ともに、一定の温度で熱処理したものに比べて大きい。このことは、温度の変化により局所的に大きな粒ができたことを示している。

表1 640K 熱処理材の粒径と標準偏差

640K	25分	50分	100分	200分
粒径(μm)	72.84	10.74	12.34	13.86
標準偏差	45.95	6.25	10.48	10.13

表2 740K 熱処理材の粒径と標準偏差

740K	25分	50分	100分	200分
粒径(μm)	9.76	10.07	10.03	15.70
標準偏差	5.36	6.32	5.93	8.53

表 3 温度ゆらぎを与えた熱処理材の粒径と標準偏差

ゆらぎ	100分	200分
粒径(μm)	16.68	38.85
標準偏差	10.98	27.09

表 4 シミュレーション結果から求めた粒径と標準偏差

	t=100	t=300	t=600	t=900	t=1200
ゆらぎ無	6.77	8.84	10.75	12.56	13.82
ゆらぎ有	6.44	8.41	14.77	31.62	46.24

図 6 および図 7 に駆動力 $\Delta G_a = 7500(\text{J/mol})$ とした時の組織変化を示す。図中に示した数値はシミュレーション時間 t である。灰色の結晶が母相であり、白色が再結晶粒に相当する。図 6 はゆらぎを考慮しない結果である。すなわち、式(3-4)の右辺第 2 項のひずみエネルギーのゆらぎ分による項を除いてシミュレーションを行った結果である。図 6 に示すようにゆらぎの影響を与えなかったものは $t=1200$ まで再結晶粒は発生しなかったが、図 7 に示すようにゆらぎの影響を与えたものは $t=300$ の段階で小さな再結晶粒が発生し、 $t=1200$ では極めて不均一な組織となった。

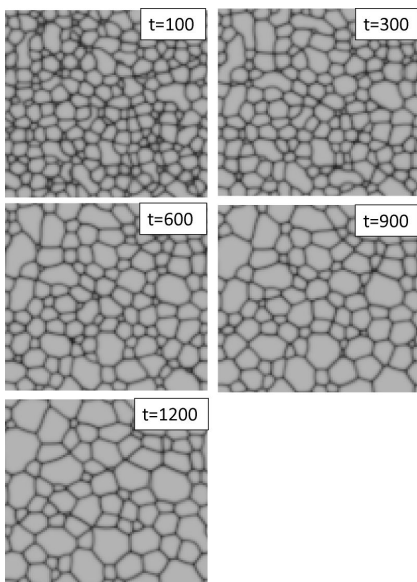


図 6 ゆらぎ無でのシミュレーション結果

図 6 および図 7 の結果からそれぞれ粒径に対する標準偏差を算出した結果を表 4 に示す。 $t=0$ の段階では 6.77 と 6.44 とほぼ変わらない標準偏差である。一方、 $t=1200$ ではそれぞれ 13.82 と 46.24 となっており、シミュレーション中の時間の経過とともに、ゆらぎの影響がある場合、標準偏差が大きく増加して

いるのがわかる。これは表 3 に示すように、ミクロ組織観察における標準偏差の変化に相当している。

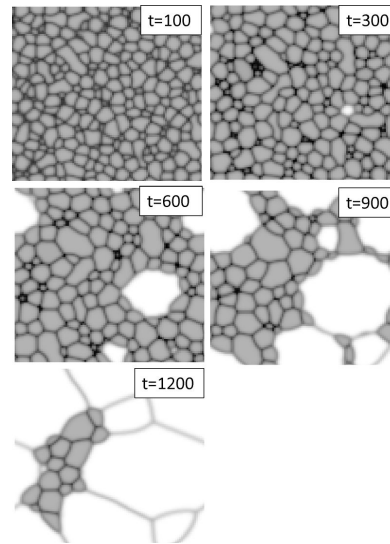


図 7 ゆらぎ有でのシミュレーション結果

以上の結果から、外部のゆらぎエネルギーにより、ミクロ組織変化における局所的な不均一性が顕著になることが確認された。

参考文献

- 1) Y. Suwa: Mater. Sci. Eng. A, 457(2007), 132-138.
- 2) J.P. Simmons: Mater. Sci. Eng. A, 365(2004), 136-143.

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)

- 1) Y.Tsukada, T.Koyama, Y.Murata, NMiura and Y.Kondo: Estimation of gamma/gamma-prime diffusion mobility and three-dimensional phase-field simulation of rafting in a commercial nickel-based superalloy, Computational Materials Science, 183(2014), 371-374. 査読有
- 2) Y.Shioda, S.Fujii, Y.Murata and Y.Hasegawa: Advances in Materials Science for fossil power plants, (2014), 1363-1371.

〔学会発表〕(計 4 件)

- 1) 伊藤立馬、村田純教、三浦信祐、近藤義宏、塚田祐貴、小山敏幸: Ni 基超合金のガスタービンにおける Phase-field シミュレーション、日本鉄鋼協協会秋季講演大会 2013 年 9 月 (金沢大学)
- 2) 梅崎翔太、村田純教、野村恭兵、久布白圭司: 塑性変形オーステナイト中の転位

密度の定量化、日本鉄鋼協協会秋季講演大会 2013 年 9 月 (金沢大学)

- 3) 森本真造、村田純教：全エネルギーに基づく不均一ミクロ組織形成の解析、日本金属学会・日本鉄鋼協会東海支部 2013 年 11 月 (名古屋大学)
- 4) 村田純教：高 Cr フェライト系耐熱鋼の組織安定性、日本金属学会、2014 年 3 月 (東京工業大学) (招待講演)

〔図書〕(計 1 件)

- 1) 村田純教 (分担執筆)：「太陽エネルギー社会を築く、材料テクノロジー(I)」(コロナ社) (2013)、ISBN:978-4-339-06627-2

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

村田 純教 (MURATA Yoshinori)
名古屋大学大学院工学研究科・教授
研究者番号：10144213

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

小山 敏幸 (KOYAMA Toshiyuki)
名古屋工業大学大学院工学研究科・教授
研究者番号：80225599