

マルテンサイトの低温焼戻しにおける準安定炭化物の生成に関する熱力学的検討

研究代表者 東北大学 多元物質科学研究所 教授 大谷 博司

1. 緒言

鉄-炭素二元系におけるマルテンサイト変態は非常に硬い組織を造り出すことが可能であるため、材料の高強度化の手法として広く利用されている¹⁾。この強化機構には、マルテンサイト変態に伴って結晶格子内に過剰に固溶される炭素による格子ひずみの誘起、ラス状またはレンズ状の微細組織の形成、マルテンサイト変態による多量の転位の導入の三つの効果が寄与していると考えられている。マルテンサイトはそのままでは過飽和な炭素原子の不均一分布や残留オーステナイトによりひずみが発生し、組織および機械的性質が不安定である。そのため、組織の安定化、残留応力の除去、靱性改善等を目的とした焼戻し熱処理が施される。焼戻し処理における昇温過程では温度領域ごとに様々な準安定炭化物が生成するが、これらの炭化物の析出は、次のような四つの段階を経て進行する¹⁾。すなわち第一段階は100℃程度までの低温領域での時効であり、マルテンサイト中の固溶炭素のクラスタリングが生じ、局所的な高炭素領域が生じるとされる^{2,3)}。第二段階は100℃から200℃の温度領域で進行し、 Fe_2C の η 炭化物あるいは Fe_{2+x}C の ε 炭化物が析出する⁴⁾。第三段階は、200℃から300℃の領域での時効であり、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(θ - Fe_3C)とフェライトへ分解する^{1,5)}。第四段階はそれ以上の温度領域での変化であり、 x - Fe_5C_2 炭化物⁶⁾や $\text{Fe}_{2n+1}\text{C}_n$ 組成の θ' セメンタイト構造⁷⁾の析出が確認され、最終的には安定なセメンタイトへと遷移していく。500℃以上の温度域では炭化物はセメンタイトのみとなり、温度の上昇に従ってセメンタイトの粗大化、球状化が確認されている。

このようにさまざまな炭化物が異なる温度領域で生成するが、材料組織の制御にはこれらの析出機構を十分理解する必要がある。しかしながら、この領域に関する研究は析出物と母相との方位関係や析出物の形態、焼戻し中の強度に関する研究に集中し、炭化物生成の熱力学的な考察は十分に行われているとは言えない。そのため、準安定炭化物の生成起源については、いまだに不可解な点が多く残されている。例えば、より高炭素濃度をもつ η 炭化物や ε 炭化物などはより安定なセメンタイトよりも優先して生成するが、その熱力学的起源については明らかにされていない。そこで、本研究では体心正方晶（以下 BCT とする）マルテンサイトの自由エネルギーを第一原理計算によって評価し、低温焼戻し中に生成する η 炭化物との関係を調べた。さらにその遷移過程のエネルギー障壁を計算することで、構造遷移の可能性について熱力学的観点から考察した。

2. 計算方法

2.1. マルテンサイト相の自由エネルギーの計算

マルテンサイト相の自由エネルギー計算にはクラスター展開・変分法を用いた。この計算手法では結晶中の局所的な原子配列をクラスターとして捉え、結晶の全エネルギー E_R が個々のクラスターの持つ有効クラスター相互作用とクラスターの密度に相当する相関関数の積との総和で表せると近似する。

$$E_R = \sum_{\alpha}^{\alpha_{\max}} e_{\alpha} \cdot \langle \phi_{\alpha} \rangle \quad (1)$$

ここで $\alpha_{\max}$ は考慮する最大サイズのクラスターであり、それに内包されるクラスター α における相関関数を $\langle \phi_{\alpha} \rangle$ 、有効クラスター相互作用を e_{α} で表している。 $\langle \phi_{\alpha} \rangle$ は規則構造から求まり、左辺の全エネルギーは第一原理計算から得られる、一方、未知数である有効クラスター相互作用 e_{α} は、式(1)の異なる規則構造とエネルギーの関係式を多数用意することで、最小二乗法を適用することにより決定できる⁸⁾。

一度、有効クラスター相互作用 e_{α} が求まると、クラスターの配置エントロピーから混合自由エネルギーを計算することが可能である。

$$F(T) = \sum_{\alpha}^{\alpha_{\max}} e_{\alpha} \cdot \langle \phi_{\alpha} \rangle - T \sum_{\alpha}^{\alpha_{\max}} \gamma_{\alpha} \cdot S_{\alpha} \quad (2)$$

この式は、式(1)に第二項が加わったものであり、これは Kikuchi-Barker 係数を用いたエントロピー項に相当する⁹⁾。式(2)に変分法を適用しエネルギーが最小となる相関関数を求めることで自由エネルギーが計算できる。この計算手法を用いてマルテンサイト相の自由エネルギーの炭素濃度依存性を求めた。

Fig. 1 に八面体サイトに侵入型元素が配置する BCC 基の二副格子モデルを示した。BCC では等価な八面体空隙サイト位置が鉄原子一個あたり三種類存在する。Fig. 1 中に□で示した $(1/2, 0, 0)$ 位置を a サイト、△で示した $(0, 1/2, 0)$ 位置を b サイト、×で示した $(0, 0, 1/2)$ 位置を c サイトと呼称する。また、 $(0, 0, 1/2)$ 位置の c サイトを中心とした八面体鉄格子を破線で示した。図から Z 軸方向に最隣接原子である

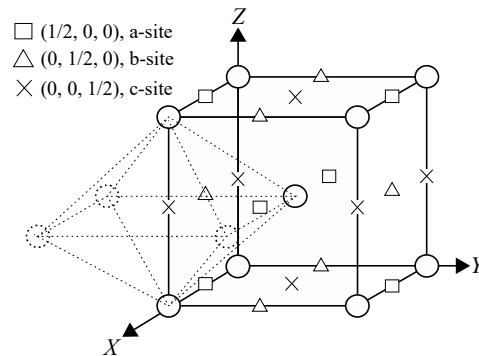


Fig. 1 Octahedral interstitial solution sites in BCC structure¹⁴⁾

る二つの鉄原子が存在し、八面体は一軸方向に押しつぶされた形状をしていることがわかる。同様に、a サイトでは X 軸方向、b サイトでは Y 軸方向に二つの最隣接の鉄原子が存在する。炭素原子がそれらのサイトに固溶すると最隣接の鉄原子が離れる方向に変位するため、鉄格子がその方向に伸張する。それぞれのサイトに同じ分率の炭素原子が固溶した

場合は、同時にそれぞれの軸方向に伸張するため、軸比の変化は生じずに等方的な体積膨張だけが生じる。しかし、炭素を固溶した FCC から BCC へ変態する場合は、BCC 中での固溶サイトに偏りが生じ、それが軸比を発現させる。Fig. 2 に FCC と BCC の Bain 対応¹⁰⁾を示した。BCC に対応する格子を太線で示し、Fig. 1 と対応する a, b, c の三つのサイトを同様に図中に□, △, ×で示した。この図の関係から、FCC-Fe は BCC 構造を Z 軸に方向に伸張し、X, Y 方向に収縮させた構造に対応することがわかる。そのため、a, b サイトは最隣接鉄原子との距離がさらに小さくなるが、c サイトは逆に

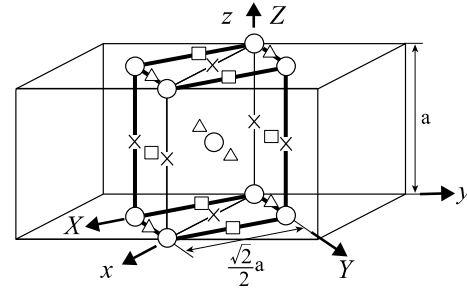


Fig. 2 Bain lattice correspondence of FCC with BCC structures¹⁴⁾

最近接鉄原子との距離が大きくなる。このため、FCC-Fe 中では×で示したサイトに炭素が固溶した状態が他の固溶サイトに固溶するよりも大きく安定であり、炭素原子はこのサイトのみを占有する。したがって、固溶炭素が存在する FCC-Fe が BCC へ変態すると、c サイトのみに炭素が固溶した状態をとる。その結果一軸方向だけが伸張することになり、軸比 c/a が 1 よりも大きい BCT 構造となる。本研究ではこの結晶学的特徴から、 $c/a > 1$ の BCT-Fe 格子に対して c サイトの空孔が炭素と置き換わる構造モデルを採用した。

2.2. 準安定炭化物への構造遷移障壁エネルギーの計算

3 章で述べるようにクラスター展開・変分法の計算結果から Fe_2C の組成比で規則化した準安定構造の生成が示唆された。そこで、この構造が同じ組成比である Fe_2C η-炭化物へ遷移する可能性を検討した。構造変態や析出物の生成においては、その変態過程のエネルギー経路を明らかにすることが有用である。物質がある状態から別の状態に遷移する時、その遷移過程は最も低いエネルギー経路 Minimum Energy Path (以下 MEP とする) を通る。MEP 上のエネルギーが最も高い点を鞍点と呼び、鞍点のエネルギーがその遷移過程において乗り越えなければならない活性化エネルギー障壁を与える。この MEP および鞍点を遷移過程の始点と終点における結晶構造から求める手法が Nudged Elastic Band (以下 NEB とする) 法である¹⁰⁻¹²⁾。この手法では始点から終点へ至る $N+1$ 個の構造イメージ ($\mathbf{R}_0, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N$) を作成する。ここで $\mathbf{R}_0, \mathbf{R}_N$ は始状態および終状態の構造イメージである。各構造イメージ $\mathbf{R}_i$ は遷移経路上の位相点と見做し、それらが一連のバネから構成され連結している状態として捉える。位相点 $\mathbf{R}_i$ に作用する力 F_i^{NEB} を

$$F_i^{\text{NEB}} = F_i^{\nabla\perp} + F_i^{\text{sl}} \quad (3)$$

と定義する。ここで $F_i^{\nabla\perp}$ はポテンシャル勾配からの力の経路に対する垂直成分であり、 F_i^{sl} はバネからの力の遷移経路に対する平行成分である。この F_i^{NEB} が全ての位相で最小となるように、各位相の構造を最適化することで MEP を探索する。

従来の NEB 法では単位胞の格子形状は不変の条件下で計算されるため、相変態のような格子変形を自由度として含む遷移過程を考慮することができない。そこで、格子の変形も考慮した NEB 法である G-SSNEB 法が Sheppard ら¹³⁾により考案された。本研究では G-SSNEB を適用し、BCT-Fe₂C 規則構造から η-Fe₂C 炭化物への構造変態の MEP を求めた。

3. 計算結果と考察

BCT 構造 ($c/a = 1.05$) における各規則構造の生成エネルギーの計算結果を Fig. 3 に示す。横軸は (C, Vac) サイト中の C 原子のサイト分率を表している。白丸で示した炭素原子のサイト分率 0.5 の Fe(C_{0.5}Vac_{0.5})、すなわち Fe₂C が BCT Fe-C 基底構造であることが示されている。

一方、 $T = 400$ K における温度のクラスター展開・変分法により計算された自由エネルギーを Fig. 4 に示す。計算では、最大結合長を第 8 隣接原子とする 6 体からなるクラスタ

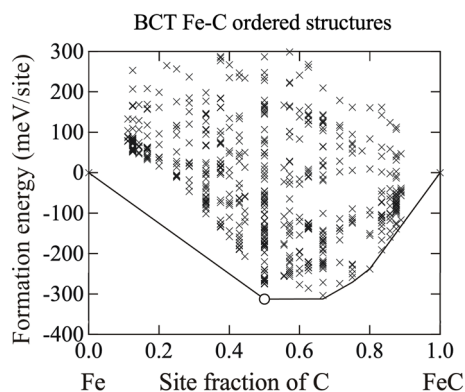


Fig. 3 Formation energies of the BCT-based Fe-C structure (the calculation was performed for $c/a = 1.05$ ¹⁴⁾)

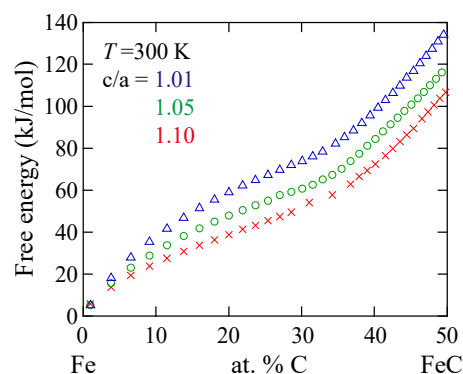


Fig. 4 Free energy of Fe-C martensite¹⁴⁾

ーを最大とし、それに内包される 52 個のサブクラスターをクラスター展開法に用いて、有効クラスター相互作用を決定した。Fig. 4 の横軸は、炭素原子と鉄原子の原子分率を表している。自由エネルギー曲線は低炭素濃度領域で上に凸状になっており、純鉄に近い組成と炭素濃度 30～35% 程度の組成との間で二相分離傾向があることを示唆している。Fig. 3 に示した Fe₂C の安定した規則構造の存在を考慮すると、この規則構造への規則化が二相分離の起源であると推察される。マルテンサイト中の炭素原子のクラスタリングを示唆する実験結果が報告されているが³⁾、このような炭素原子の挙動は、マルテンサイト中の炭素原子の固溶状態の熱力学的背景に由来する可能性がある。さらに、この規則化に基づく二相分離が、鉄-炭素系マルテンサイトの焼戻し過程で現れる炭素濃度の高い準安定な炭化物の生成に関与している可能性がある。特に、この規則構造は実験で報告されて

いる η 炭化物と組成比が一致することから、BCT-Fe₂C 規則構造と η 炭化物との関連性に着目した。そこで、次に両者の結晶構造の比較を行い、それらの類似性の有無を調べた。

Fig. 5 は、Fig. 2 の白丸で示した BCT-Fe₂C 規則構造および Fe₂C η 炭化物の結晶構造を示したものである。また BCT-Fe₂C と η -Fe₂C の格子定数、原子座標を Table 1 に示す。 η -Fe₂C の格子定数は、BCT-Fe₂C の格子定数よりも a 軸と b 軸が短く、c 軸が長い斜方晶系である。一方、分率表記で表される原子座標を見ると、両者では a 軸方向の鉄原子の位置がわずかに異なっており、さらに、BCT-Fe₂C では c 面中心に存在する炭素原子が、 η -Fe₂C では体心位置に存在していることがわかる。これらの結晶構造の違いは、炭素原子の位置を除いて小さいために、BCT-Fe₂C 構造から η -炭化物への遷移は、主に炭素原子が面心位置から体心位置へ移動し、周囲の鉄原子の位置が緩和されることで起こる可能性がある。この遷移過程が起こりうるかどうかを判断するためには、遷移過程におけるエネルギー障壁を計算することが有用である。そこで、G-SSNEB 法を用いて遷移障壁エネルギーを計算した。

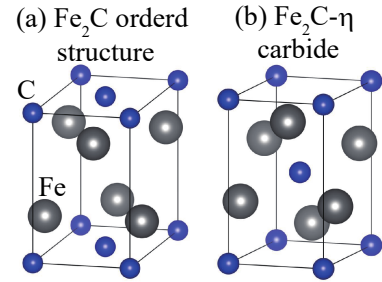


Fig. 5 Crystal structures of (a) Fe₂C ordered structure and (b) Fe₂C- η carbide¹⁴⁾

Table 1 Comparison of lattice parameters and atomic coordinates of BCT-Fe₂C and η -Fe₂C. Differences in atomic coordinates are shown in bold text¹⁴⁾

Structure	Lattice parameter	Element	Fractional coordinate		
			<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
BCT-Fe ₂ C	<i>a</i> = 4.38 Å <i>b</i> = 3.02 Å <i>c</i> = 4.38 Å	Fe 1	0.75	0	0.75
		Fe 2	0.25	0	0.25
		Fe 3	0.25	0.5	0.75
		Fe 4	0.75	0.5	0.25
		C 1	0	0	0
		C 2	0.5	0.5	0
η -Fe ₂ C	<i>a</i> = 4.71 Å <i>b</i> = 2.83 Å <i>c</i> = 4.28 Å	Fe 1	0.65	0	0.75
		Fe 2	0.34	0	0.25
		Fe 3	0.15	0.5	0.75
		Fe 4	0.84	0.5	0.25
		C 1	0	0	0
		C 2	0.5	0.5	0.5

G-SSNEB 法で得られた $c/a=1.05$ における BCT-Fe₂C 規則構造から η -炭化物への遷移経路のエネルギーを Fig. 6 に示した. また, BCT-Fe₂C 側の局所安定点と鞍点とのエネルギー差から求めたエネルギー障壁の高さを Fig. 6 中に示している. Fig. 6 の構造比較で説明したように, BCT-Fe₂C と η -Fe₂C の構造的な違いは, 主に単位胞中の 1 つの炭素原子の位置の違いに起因しており, この炭素原子が面心位置から体心位置に移動することで, BCT-Fe₂C から η -Fe₂C への構造遷移が起こる. 一方, フェライト中の炭素の拡散障壁は 0.86 eV と報告されており, この値と BCT-Fe₂C から η -Fe₂C への遷移障壁エネルギーはほぼ同程度の大きさである. このことを踏まえると, BCT 格子から η -炭化物への遷移は, 炭素の拡散が起こりうる温度範囲でも十分に起こり得ることを示唆している. また, 同様の計算を $c/a=1.01, 1.10$ に対しても行ったが, これらの計算においても $c/a=1.05$ と定性的に同じ結果が得られている.

以上の考察から, BCT マルテンサイトの低温焼戻し過程では, 二段階の過程を経て η -炭化物が析出する可能性があることが示唆された. すなわち (1) BCT マルテンサイトが示す二相分離傾向により BCT-Fe₂C 規則構造が形成され, (2) その状態からエネルギー障壁を越えて η -Fe₂C への転移が起こる.

4. 結言

これまで不明な点が多かった焼戻し過程における鉄中の準安定炭化物の形成メカニズムを, 第一原理計算を用いたクラスター相互作用エネルギーの評価とそれを用いたモンテカルロ・シミュレーションにより熱力学的に考察した. この結果から, η -Fe₂C 炭化物の析出過程について次のように考察した. すなわち, BCT 鉄-炭素系の二相分離傾向により高炭素領域が生じ, 高炭素領域から規則化により Fe₂C 規則構造が生成し, 同素変態することで η -Fe₂C 炭化物が生じると考えられる. 本研究では, 解析のための一例として η -Fe₂C を用いた. しかし, 他の炭化物や窒化物についても, このような解析や議論が可能である. 例えば本研究では, BCC 過飽和固溶体中の局所構造から, η -Fe₂C およびセメンタイトへの変態経路を NEB 法によって決定し, 変態に伴うエネルギー障壁の計算も行なっている. これによれば BCC 過飽和固溶体の局所構造は局所安定状態を経由し, 活性化のエネルギー障壁を越えてセメンタイトへ変態する変態経路が得られた. また局所安定状態から鞍点のエネルギー差から求めた障壁エネルギーは 0.65 eV/cell (0.04 eV/atom) であることなど

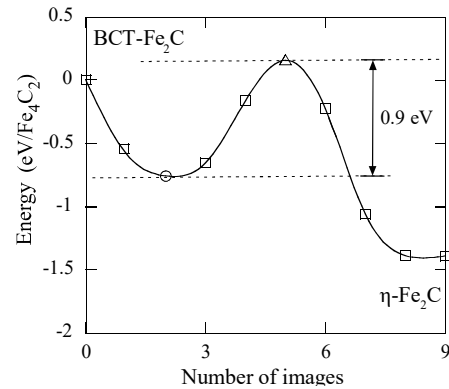


Fig. 6 Energy change with the structure transition from BCT-Fe₂C to η -Fe₂C calculated using the G-SSNEB method¹⁴⁾

も明らかになってきている。この結果は現在投稿論文にまとめているところであるが、本研究のような手法が発展することで、鋼中の準安定炭化物や窒化物の生成過程について、より幅広い議論が可能になることが期待される。

謝辞

本研究は公益財団法人 JFE21 世紀財団の研究助成により実施されたことをここに記し、深謝いたします。

参考文献

- 1) S. Nagakura, Y. Hirotsu, M. Kusunoki, T. Suzuki, and Y. Nakamura: Metall. Trans. A **14**(1983), 1025.
- 2) 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.
- 3) S.B. Ren, T. Tadaki, K. Shimizu, and X.T. Wang: Metall. Mater. Trans. A **26**(1995), 2001.
- 4) Y. Hirotsu and S. Nagakura: Acta Metall. **20**(1972), 645.
- 5) *Phase Transformations in Steels*, Vol.1, ed. by E. Pereloma and D.V. Edmonds, Woodhead Publishing, Cambridge, U.K., (2012)
- 6) G. Hägg: Z. Krist., **89** (1934), 92.
- 7) S. Nagakura, S. Suzuki, M. Kusunoki: Trans. Jpn. Inst. Metals, **22**(1981), 699.
- 8) M.H.F. Sluiter, C.Colinet and A.Pasturel: Phys. Rev. B **73**(2006), 174204.
- 9) R. Kikuchi: Phys. Rev. **81**(1951), 988.
- 10) *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations*, ed. by B.J Berne, World Scientific, Singapore, (1998)
- 11) D. Sheppard, R. Terrell, and G. Henkelman: J. Chem. Phys. **128**(2008), 134106.
- 12) G. Henkelman and H. Jónsson: J. Chem. Phys. **113**(2000), 9978.
- 13) D. Sheppard, P. Xiao, W. Chemelewski, D.D. Johnson, and G. Henkelman: J. Chem. Phys. **136**(2012), 074103.
- 14) 榎木 勝徳, 大澤 洋平, 大谷 博司: 鉄と鋼 **106** (2020) 342.