

## 技術解説

鋼中における溶質元素の  
粒界偏析の熱力学的評価Thermodynamic Evaluation of Grain Boundary  
Segregation of Solute Elements in Steels九州工業大学大学院  
工学研究院 物質工学研究系  
准教授博士 (工学) 徳永 辰也  
Tatsuya Tokunaga

## 1. はじめに

鉄鋼材料におけるマトリックスの固溶強化や析出強化のための合金元素添加 (マイクロアロイング) 技術に対して、マイクロアロイング技術では、ボロン(B)、炭素(C)、窒素(N)などの合金元素を微量添加し、結晶粒界や転位などを狙ってそれらの元素を効果的に機能させたり、あるいはチタンやニオブなどを微量添加して形成された微細化合物を分散させたりするという点が特徴的である<sup>1)</sup>。例えば、数 10 ppm 程度の極微量 B 添加によって鉄鋼材料の特性が大きく影響を受けることはよく知られており、特に焼入れ性向上<sup>2)</sup>に関しては非常に多くの研究がなされ、そのメカニズムとしてはオーステナイト粒界に偏析した B が鋼のオーステナイト→フェライト変態を抑制するためであると考えられている。また、鋼に N を添加することにより耐食性や機械的性質を向上させた鋼種が古くから開発・実用化されているが<sup>3)</sup>、最近では、C と N の粒界偏析挙動の観点からこれらの添加元素の結晶粒微細化強化への影響について報告されている<sup>4-7)</sup>。粒界偏析の評価に対するアプローチとしては、三次元アトムプローブ法 (3DAPT) などの実験的手法、第一原理計算や分子動力学法などによる理論的手法、および熱力学に基づく現象論的手法などがあげられる<sup>8)</sup>。最近、Ohtani<sup>9)</sup>は Hillert によって提案された粒界相モデル<sup>10)</sup>を用いた CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams) 法<sup>11,12)</sup>に基づいて Fe-X 二元系における粒界偏析挙動を評価しており、偏析挙動と合金系の熱力学的性質との関係について考察を行っている。ここでは、ランダム構造を有する粒界相をアモルファス相 (≒ 過冷却液相) とみなし、粒界相の Gibbs エネルギーには液相の Gibbs エネルギーを適用している。大沼

は、Ohtani と同様の手法を用いて多元系銅合金における粒界偏析を計算し、偏析量と析出挙動との関連や粒界偏析に及ぼす結晶粒径の影響について考察している<sup>13)</sup>。近年では 3D ATP による偏析挙動の定量評価が広く行われるようになってきているが、実験的手法に加えて、粒界相モデルを用いた多成分系における複合偏析の系統的な評価が有用であると思われる。

本稿では、CALPHAD 法を用いた粒界偏析の計算手法と Fe-Me-N 三元系 (Me : 合金元素) における粒界偏析挙動について著者らの計算結果<sup>14)</sup>を紹介する。なお、ここでは CALPHAD 法の詳細については触れないが、文献 11 や 12 をはじめ、最近では日本語の成書<sup>15, 16)</sup>も出版されているので、それらを参照されたい。

## 2. 計算方法

粒界偏析の計算に適用される Hillert の粒界相モデル<sup>10)</sup>では、材料中における厚さ三原子幅程度のランダム結晶粒界を粒界相として考える。以下に、このモデルについて概説する。

A-B 二元系におけるマトリックス相 ( $\alpha$  相) と粒界相 (gb 相) とが平衡状態にあるときには、 $\alpha$  相および gb 相の Gibbs エネルギーの和  $G^{\alpha+gb}$  は極小であるので、溶媒元素 A と溶質元素 B のそれぞれ  $dn_A$ 、 $dn_B$  ずつを  $\alpha$  相から gb 相に移したときの Gibbs エネルギー変化  $dG^{\alpha+gb}$  は次式で表される。

$$dG^{\alpha+gb} = \mu_A^{gb} dn_A + \mu_B^{gb} dn_B - \mu_A^{\alpha} dn_A - \mu_B^{\alpha} dn_B \\ = (\mu_A^{gb} - \mu_A^{\alpha}) dn_A + (\mu_B^{gb} - \mu_B^{\alpha}) dn_B = 0 \quad (1)$$

ここで、 $\mu_i^\theta$  は $\theta$ 相における元素 $i$ の化学ポテンシャルである。通常の二相平衡の場合、 $dn_A$  と  $dn_B$  は任意の値をとることができるので、 $\alpha$ 相と gb 相の平衡条件は次式のようになり、両相の Gibbs エネルギーに対する共通接線則で表される。

$$\begin{aligned}\mu_A^\alpha &= \mu_A^{gb} \\ \mu_B^\alpha &= \mu_B^{gb}\end{aligned}\quad (2)$$

しかしながら、gb 相は一定の厚みであり、原子の数が一定であると仮定されるために、 $\alpha$ 相から gb 相への原子の移動は  $dn_A + dn_B = 0$  が満たされる必要がある。この条件の下で、式(1)が成立するためには次式の関係が保たなければならない。

$$\mu_A^{gb} - \mu_A^\alpha = \mu_B^{gb} - \mu_B^\alpha \quad (3)$$

式(3)により、 $\alpha$ 相と gb 相との平衡は、両相の Gibbs エネルギーに対する平行接線則で表される。図 1 に Hillert の粒界相モデルにおける平行接線則に基づいた粒界偏析量計算の模式図を示す。gb 相における接点の組成  $x^{gb}$  が組成  $x^\alpha$  の  $\alpha$  相に対する粒界偏析濃度を表すことになる。なお、A-B-C 三元系における平行接線（平行接平面）則は、次式の関係が成立することになる。

$$\mu_A^{gb} - \mu_A^\alpha = \mu_B^{gb} - \mu_B^\alpha = \mu_C^{gb} - \mu_C^\alpha \quad (4)$$

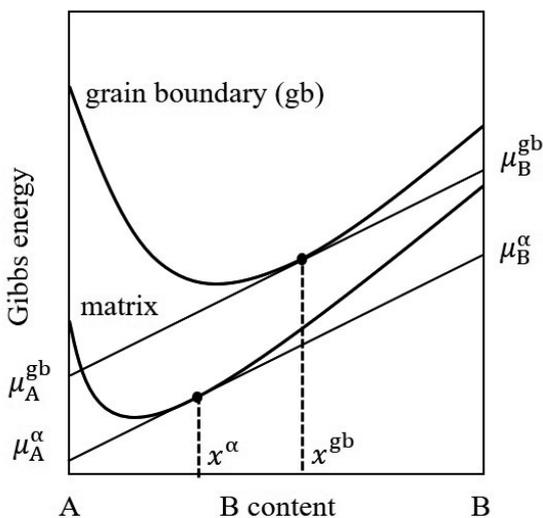


図 1 粒界偏析評価のための Hillert の平行接線則の模式図<sup>14)</sup>。

上述した粒界偏析の計算は、マトリックス相と粒界相の Gibbs エネルギー関数を準備できれば、市販の熱力学平衡計算ソフトウェアを用いて容易に行うことが可能である。ただし、粒界相の Gibbs エネルギーは未知の値であるので、従来の計算では、ランダム構造を有する粒界相をアモルファス相（ $\approx$ 過冷却液相）とみなし、粒界相の Gibbs エネルギーには液相の Gibbs エネルギーが用いられている<sup>9)</sup>。Fe-1.0 at.%Me-N 三元系（Me: Al, Ti, V, Cr, Mn, Nb, Mo）の粒界偏析量の計算においては、熱力学データベース RICT-Cermet v0.9<sup>17)</sup> を用い、熱力学解析ソフトウェア CaTCalc<sup>18)</sup> により行った。なお、計算においては、合金窒化物は析出しないものと仮定し、BCC 構造を有するマトリックス（ $\alpha$  鉄）相と粒界相（液相）の Gibbs エネルギーに対する平行接線（平行接平面）則に基づいて粒界における偏析量を評価した。

### 3. 計算結果および考察

図 2 に Fe-N 二元系合金（Base 合金）と各 Fe-1.0 at.%Me-N 三元系合金の 973 K における N および合金元素の粒界偏析量の計算結果を示す。まず N の偏析量について見ると、Base 合金では N 添加量の増加に伴って N 偏析量はわずかに増加し、N 添加量 0.1 at.% における N 偏析量は 2 at.% 程度であるのに対して、各 Fe-1.0 at.%Me-N 三元系における N 偏析量は、Al 添加、Ti 添加、V 添加および Nb 添加の場合は 50 at.% 程度、Cr 添加の場合は 30 at.% 程度であり、Mn 添加および Mo 添加の場合は Base 合金における N 偏析量と同程度の数 at.% 程度であった。次に各合金元素の偏析量を見ると、Al、Ti、V、Cr および Nb の偏析量は、極微量の N 添加によって著しく増加して 35~50 at.% 程度の大きな値を示したが、Mn および Mo においては、N 添加量の増加に伴う偏析量の増加はわずかであり、N 添加量 0.1 at.% においても 5 at.% 程度であった。

図 2 に示した Fe-1.0 at.%Me-N 三元系合金における粒界偏析量の計算結果と直接比較できる実験値は報告されていないが、1073 K における Fe-0.175 at.%Mo 合金および Fe-0.09 at.%Nb 合金における偏析量は、3D APT によればそれぞれ 0.68 at.%Mo お

よび0.58 at.%Nbであると報告されており<sup>19)</sup>、一方、Lejček と Hofmann による熱力学モデルを用いた計算では、それぞれ 0.2 at.%Mo および 0.1 at.%Nb と予測されている<sup>20)</sup>。熱力学データベース RICT-Cermet v0.9<sup>17)</sup> を用いた CALPHAD 法に基づく計算では、それぞれ 0.38 at.%Mo および 0.47 at.%Nb の値が得られたが、本手法による計算値は従来の実験値および計算値と同程度であり、実験における微量な不純物の影響や計算モデルの違い等を考慮すると、妥当な値であると考えられる。

$$x^{gb} = \frac{x^\alpha \cdot \exp\left(\frac{\Delta E_X^{gb}}{RT}\right)}{1 + x^\alpha \cdot \exp\left(\frac{\Delta E_X^{gb}}{RT}\right)} \quad (5)$$

ここで、 $\Delta E_X^{gb}$  は溶質元素 X の 1 モルあたりの偏析エネルギー、 $R$  は気体定数、 $T$  は絶対温度である。また、粒界偏析係数  $k_X^{gb}$  は、以下の式で定義される。

$$k_X^{gb} = \exp\left(\frac{\Delta E_X^{gb}}{RT}\right) \quad (6)$$

表 1 Fe–1.0 at.%Me–0.05 at.%N 三元系合金の 973 K における N および合金元素の偏析係数の計算結果.

	$k_N$	$k_{Me}$
Base	25	–
Al-added	1999	99
Ti-added	2111	78
V-added	1878	105
Cr-added	922	59
Mn-added	34	4
Nb-added	2053	72
Mo-added	45	6

表 1 には Fe–0.05 at.%N 二元系合金と各 Fe–1.0 at.%Me–0.05 at.%N 三元系合金の 973 K における N および合金元素の偏析係数の計算結果を示す。これらの結果から、Mn 添加合金および Mo 添加合金の N の偏析係数の値は、合金元素を含まない Base 合金における値と同程度であることが分かる。一方、Cr 添加合金の偏析係数の値は Base 合金に比べて一桁大きく、Al 添加、Ti 添加、V 添加および Nb 添加合金の場合は二桁程度大きな値を示すことが分かる。式(6)で表わされる偏析係数の値が大きいほど粒界偏析傾向が大きいことを示すことになるが、上記の計算結果は Al 添加、Ti 添加、V 添加、Cr 添加および Nb 添加によって N の偏析傾向が著しく増大されることを意味している。合金元素の偏析係数については、Al、Ti、V、Cr および Nb の値は 60~100 程度を示しているが、Mn や Mo の値は 5 程度と小

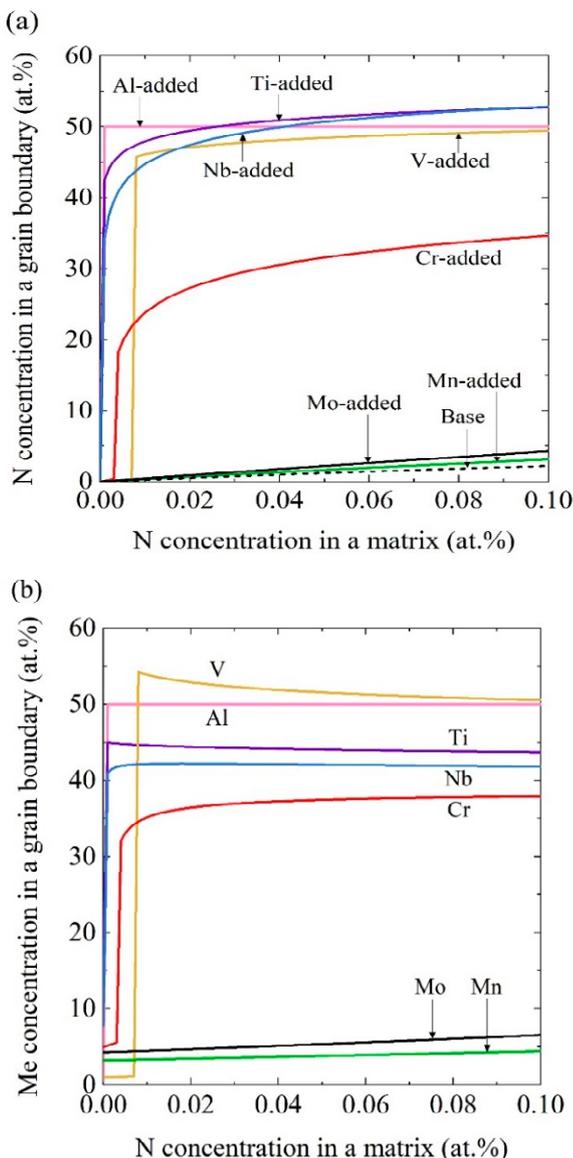


図 2 Fe–1.0 at.%Me–N 三元系合金の 973 K における(a)N および(b)合金元素の粒界偏析量の計算結果<sup>14)</sup>。

McLean の理論によれば、マトリックス相中の溶質元素濃度  $x^\alpha$  と結晶粒界中の溶質元素濃度  $x^{gb}$  との関係は次式で与えられる<sup>21, 22)</sup>。

さいことが分かる。なお、これらの偏析係数の値およびその大小関係は、N 添加量が 0~0.01 at.%を除いて、0.1 at.%の範囲までは同様の傾向であった。

以上の結果より、Fe-1.0 at.%Me-N 三元系合金において、N 偏析量を増加させる合金元素 (Al、Ti、V、Cr、Nb) はそれら自身の偏析量も N 添加によって増加する傾向を示し、N 偏析量の増加を生じさせない Mn と Mo はそれら自身の偏析量も N 添加によってほとんど変化しないという傾向を示すことが予測されたが、 $\alpha$  鉄中における前者の粒界偏析挙動は N と合金元素との共偏析傾向を示唆している。

N と合金元素との共偏析傾向は合金元素の種類によって異なることが予測されたが、これは結晶粒界における N と合金元素との相互作用の大小に関係していると考えられる。

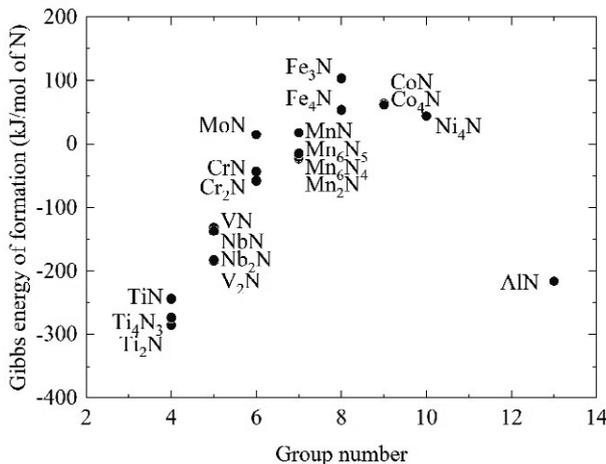


図 3 973 K における各種金属窒化物の N 原子 1 モルあたりの生成 Gibbs エネルギーの計算値<sup>14)</sup>。

図 3 に、RICT-Cermet v0.9 データベースを用いて計算した 973 K における各金属窒化物の N 原子 1 モルあたりの生成 Gibbs エネルギーを示す。図中において生成 Gibbs エネルギーがより負に大きな値を示す金属窒化物ほど安定であり、N との結合力が大きいことを表している。概ね、Ti、Al、Nb、V、Cr、Mo、Mn の順に窒化物の形成傾向が強いことが分かるが、この金属窒化物形成傾向は計算で予測された N と合金元素との共偏析傾向とよい対応を示しており、N と合金元素との共偏析については金属窒化物の形成傾向から理解できると思われる。ところで、窒化処理を施した  $\alpha$  鉄合金のマトリックス中にお

いて、N 元素と置換型合金元素が濃化したクラスターが形成されることが見出されており<sup>23, 24)</sup>、このクラスターの形成傾向は  $\alpha$  鉄マトリックス中における N と合金元素間の相互作用係数<sup>25)</sup>の大小から説明できるとの報告がなされている<sup>26)</sup>。しかしながら、N との相互作用係数がほぼゼロである Al については  $\alpha$  鉄マトリックス相中では N と Al との相互作用はそれほど大きくなく<sup>25)</sup>、この結果は本計算の N と Al とが共偏析するという結果と符合しない。 $\alpha$  鉄マトリックス相を構成する Fe 以外にも N や合金元素がある程度存在する結晶粒界における共偏析傾向はマトリックスを構成する Fe の存在に関係なく純粋に N と合金元素との結合の大小に起因する金属窒化物形成傾向から定性的には理解できるのではないかと考えられる。

#### 4. まとめ

Hillert によって提案された粒界相モデルを用いた CALPHAD 法に基づく溶質元素の粒界偏析の計算方法について概説した。また、Fe-1.0 at.%Me-N 三元系合金における偏析挙動の計算結果を紹介し、この三元系合金のフェライト中における N と合金元素との共偏析傾向は、金属窒化物の形成傾向に対応していることを示した。

マイクロアロイングによって現れる様相の一つである粒界偏析は、材料特性に様々な形で影響を及ぼすことになる。マイクロアロイング技術を材料組織制御に活用するためには、微量添加元素の偏析量の定量評価やそのメカニズムの理解が必要である。粒界偏析挙動の解明には、ここで示したような多元系合金の粒界における複合偏析の熱力学的評価に加えて、実験データの蓄積も今後重要であると思われる。本稿が合金中の粒界偏析挙動の理解のための一助となれば幸いである。

#### 参考文献

- 1) 西澤泰二：まてりあ、40 (2001)、437.
- 2) R.A. Grange and T.M. Garvey: Trans. ASM., 37 (1946), 136.
- 3) 今井勇之進編、村田威雄、坂本政記：鋼の物性と窒素 増補版、アグネ技術センター、(2005).

- 4) D.V. Wilson: *Met. Sci. J.*, 1 (1967), 40.
- 5) K. Takeda, N. Nakada, T. Tsuchiyama and S. Takaki: *ISIJ Int.*, 48 (2008), 1122.
- 6) J. Takahashi, K. Kawakami, K. Ushioda, S. Takaki, N. Nakata and T. Tsuchiyama: *Scr. Mater.*, 66 (2012), 207.
- 7) 荒木理、藤井浩平、赤間大地、土山聡宏、高木節雄、大村孝仁、高橋淳：鉄と鋼、103 (2017)、491.
- 8) P. Lejček: *Grain Boundary Segregation in Metals*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, (2010).
- 9) H. Ohtani: *Proceedings of the 3rd International Symposium on Steel Science (ISSS 2012)*, The Iron and Steel Institute of Japan, (2012), 99.
- 10) M. Hillert: *Lectures on the theory of phase transformations*, H.I. Aaronson, ed., AIME, New York, (1975), 36.
- 11) L. Kaufman and H. Bernstein: *Computer Calculations of Phase Diagrams*, Academic Press, New York (1970).
- 12) N. Saunders and A.P. Miodownik: *CALPHAD, Calculation of Phase Diagrams, A Comprehensive Guide*, Elsevier Science Ltd., Oxford (1998).
- 13) 大沼郁雄：銅と銅合金、59 (2020)、32.
- 14) 元村優太、徳永辰也、恵良秀則、菖蒲一久、長谷部光弘、大谷博司：熱処理、61 (2021)、119.
- 15) 阿部太一：材料設計計算工学 計算熱力学編、内田老鶴圃 (2011).
- 16) 阿部太一：TDB ファイル作成で学ぶカルファド法による状態図計算、内田老鶴圃 (2015).
- 17) M. Hasebe and K. Shobu: *RICT (Research Institute of Computational Thermodynamics, Inc.)-Cermet v0.9*, Tosu, Saga, Japan, (2020). [https://c937b984-0985-4eae-81a4-a90399f26e40.filesusr.com/ugd/b1e7bd\\_18b61c91fea645679be69d6419d06e2d.pdf](https://c937b984-0985-4eae-81a4-a90399f26e40.filesusr.com/ugd/b1e7bd_18b61c91fea645679be69d6419d06e2d.pdf), (accessed 2021-10-08).
- 18) K. Shobu: *CALPHAD*, 33 (2009), 279.
- 19) N. Maruyama and G.D.W. Smith: *Mater. Sci. Forum*, 467–470 (2004), 949.
- 20) P. Lejček, and S. Hofmann: *Acta Mater.*, 170 (2019), 253.
- 21) D. McLean: *Grain Boundaries in Metals*, Clarendon Press, Oxford, (1957), 116.
- 22) T. Nishizawa: *Thermodynamics of microstructures*, ASM International, Materials Park, Ohio, (2008), 136.
- 23) G. Miyamoto, Y. Tomio, H. Aota, K. Oh-ishi, K. Hono, T. Furuhashi: *Mater. Sci. Technol.*, 27 (2011), 742.
- 24) 宮本吾郎、富尾悠索、末次祥太郎、古原忠：熱処理、51 (2011)、128.
- 25) H. Numakura: *Arch. Metall. Mater.*, 60 (2015), 2061.
- 26) 宮本吾郎、沼倉宏、榎木勝徳、上杉徳照、大谷博司、古原忠：まてりあ、59 (2020)、128.