

第10章 全自由エネルギーと組織安定性

ここでは、全自由エネルギー（本稿では組織自由エネルギーと記す）を用いた組織形成の解析法の1例として、具体的にフェライト系耐熱鋼の組織変化を計算した結果について説明する。

10-1 はじめに

近年、高Crフェライト系耐熱鋼のクリープ強度向上を目指し、Mo, W, Re等の耐火金属元素の添加が試みられている。これら耐熱鋼では、MX, M₂₃C₆などの炭窒化物相以外に、(Fe,Cr)₂(Mo,W)型のLaves相がクリープ中または調質処理において、板状もしくは塊状に析出することが知られている。またこれら耐火金属元素を含む鋼の923Kクリープにて、長時間クリープ強度が短時間強度からの外挿値に比べ著しく低下する現象（Sigmoidal現象）が確認されており、これはクリープ過程における組織変化が現象の理解に重要であることを示唆している⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾。

本章では、複雑な析出組織形態の安定性に関する解析手法として有効な「組織自由エネルギー理論」を、Fe-Cr-W-C4系におけるLaves相の形態変化に対し適用した結果について説明する。特にW量、温度および析出粒子サイズに対するLaves相の形態安定性について考察を行う。

10-2 解析手法

以下まず組織自由エネルギー理論の概念について説明した後、具体的なエネルギー評価法について説明する。

10-2-1 組織自由エネルギー理論^{(4),(5)}

図10-1は自由エネルギー-組成図で、これを用いて組織自由エネルギーの基本的考え方について説明する。図中の点線および実線の曲線はそれぞれ固溶体の化学的自由エネルギー曲線および組織自由エネルギーのエネルギーレベルを表している。組織自由エネルギー G_{system} は組織の有する全自由エネルギーであり、

$$G_{system} = G_0 + E_{surf} + E_{str} \quad (1)$$

にて定義される。図において平均組成 x_0 の固溶体の相分解について考えてみよう。通常、組成 x_1 と x_2 の2相に分離することによって、自由エネルギーは固溶体のエネルギーレベル G_s から、 G_0 まで減少し、 x_1 と x_2 が平衡状態図の平衡濃度に対応すると説明される。しかし、実際の相分解組織では、析出相は有限のサイズを持ち界面エネルギー E_{surf} が存在する（特に析出相が微細な場合には、界面エネルギーの寄与は大きくなる）。また析出相と母相間に弾性歪が発生する場合（母相と異なる格子定数を持つ析出相が整合状態にて析出する場合等）には、弾性歪エネルギー E_{str} も存在する。したがって、相分解組織の有する正味のエネルギーは G_0 の位置ではなく、これに E_{str} や E_{surf} を加算した G_{system} の位置にあり、 E_{str} や E_{surf} の過剰エネルギーは、整合析出相の非整合化やオストワルド成長等の粗大化によって減少する。つまり化学的自由エネルギーのみではなく、界面エネルギーや弾性歪エネルギーなどの相分解によって生成する過剰のエネルギーまで考慮することによって、組織の安定性や組織変化を議論することが出来るようになる。また一見、式(1)の形式は単純にそれぞれのエネルギーを個別に計算し加算すれば

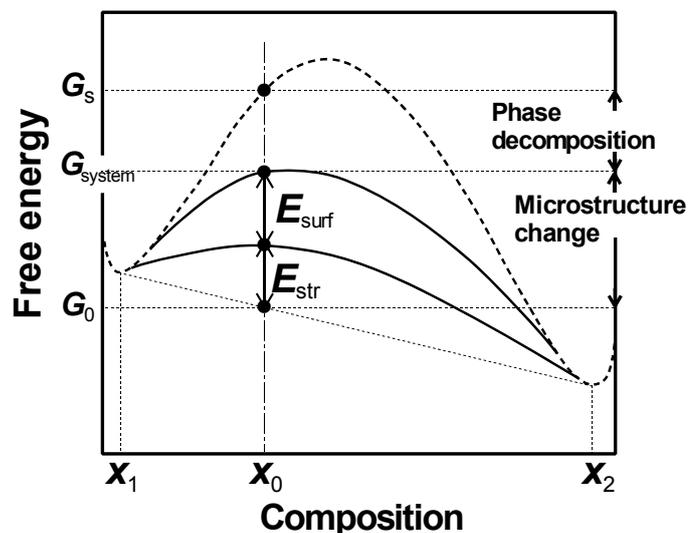


図10-1 組織自由エネルギーの基本概念図

良いように見えるが、必ずしもそうとは限らない点に注意が必要である。もともと組織自由エネルギーは、スピノーダル分解理論⁽⁶⁾に用いられている全自由エネルギーに等しい。すなわち、

$$G_{system} = \frac{1}{V} \int_{\mathbf{r}} \left[G_c \{c(\mathbf{r})\} + \kappa \{\nabla c(\mathbf{r})\}^2 + \eta^2 Y_{\langle hkl \rangle} \{c(\mathbf{r}) - c_0\}^2 \right] d\mathbf{r} \quad (2)$$

であり、式(1)との対応は、

$$G_0 = \frac{1}{V} \int_v G_c(c) dv, \quad E_{surf} = \frac{1}{V} \int_v \kappa (\nabla c)^2 dv, \quad E_{str} = \frac{1}{V} \int_v \eta^2 Y_{\langle hkl \rangle} (c - c_0)^2 dv \quad (3)$$

となる。積分は物体全体にわたる積分で V は物体の体積である。 $c(\mathbf{r})$ は位置 \mathbf{r} における溶質原子濃度で、 c_0 は合金の平均組成である。 κ は濃度勾配エネルギー定数、 η は格子ミスマッチ、 $Y_{\langle hkl \rangle}$ は弾性エネルギー関数を表している。(なおより正確には、析出相/母相間の界面遷移領域内の平均場の化学的自由エネルギーを E_{surf} へ繰り込んだり、弾性歪エネルギーをより正確に評価して析出粒子間の弾性相互作用や外力の効果等まで考慮できるようにするなどの修正が必要である。)

析出相/母相間がシャープな界面を持ち、析出相と母相の濃度がそれぞれ x_p および x_M である場合、式(3)の積分は、

$$\begin{aligned} G_0 &= (1-f)G_c(x_M) + fG_c(x_p) \\ E_{surf} &= \frac{S_p}{V} \kappa \frac{(x_p - x_M)^2}{d_0^2} \\ E_{str} &= \eta^2 Y_{\langle hkl \rangle} f(1-f)(x_p - x_M)^2 \end{aligned} \quad (4)$$

のように計算される。 $G_c(x)$ は組成 x の固溶体の化学的自由エネルギー、 f は析出相の体積分率で $f = (x_0 - x_M)/(x_p - x_M)$ にて与えられる。 d_0 は界面領域の幅、および S_p は析出相の総界面積である。式(4)から、 G_0 、 E_{surf} および E_{str} がいずれも x_p および x_M の関数となっていることがわかる。つまりこれら3つのエネルギーは本来互いに独立ではなく、例えば x_M と x_p が図 10-1 の x_1 と x_2 に近づく程 G_0 は減少するが、 E_{surf} と E_{str} は x_p と x_M が離れる程増加する。すなわち化学的自由エネルギーが2相の濃度を平衡組成へ向かわせようとするのに対して、弾性歪エネルギーや界面エネルギーは2相分離を阻止する方向に働くという物理的にしごく当然の結果が得られる。実際に起こるべき x_p と x_M の値は、 G_{system} を最小とする位置に落ち着くことになり、このことが整合状態図と平衡状態図とが異なる理由である。このように G_0 、 E_{surf} および E_{str} を独立に評価することは正確には正しくなく、組織形態の安定性を真に理解するには、常に組織自由エネルギーを1つのまとまりとして捕らえておくことが肝要である。ただし相変態のごく初期や弾性拘束が非常に大きい場合を除いて、 x_p と x_M が平衡組成の x_2 と x_1 に等しいと置き G_0 、 E_{surf} および E_{str} を独立に評価しても、第一近似的には良い結果が得られる場合が多い。また式(4)の界面エネルギーに S_p/V なる項が存在し、これは物理的には組織単位体積あたりに存在する析出相の界面積で、(長さ)⁻¹の次元を持つ。したがって、析出粒子がオストワルド成長等によって粗大化すれば、この値は小さくなり、これは析出粒子サイズに反比例して、組織自由エネルギー全体に対する界面エネルギーの寄与が小さくなることを意味している。また弾性歪エネルギーは化学的自由エネルギーと同様に体積に依存したエネルギーであり、式(4)から弾性歪エネルギーが析出粒子のサイズではなく体積分率 f に依存した量であることもわかる。整合析出粒子が非整合化すれば、これは格子ミスマッチ η が0となった場合に対応するので、弾性歪エネルギーも0となる。「組織自由エネルギー」の概略は以上であり、次に「組織自由エネルギー理論」について説明する。

組織自由エネルギー理論は、「実際に起こる組織変化は、組織自由エネルギーが最も効率よく減少する方向に一致する」という基本原理に基づき、安定組織形態および組織変化過程を計算する方法である。図 10-2 は例として、析出粒子の成長に伴う組織自由エネルギー変化と組織形態変化を模式的に示した図である。図 10-2 の下図は結晶粒界に $M_{23}C_6$ が、また粒内に Laves 相（左図では Laves 相は板状で界面は整合的であり、右図では塊状で界面は非整合である）が存在する組織を表現している。以下具体的に、板状の微細 Laves 相が安定に存在し得る析出粒子サイズ範囲を組織自由エネルギー理論に基づき求めたい場合について考えてみよう。この解析手順は以下のようにまとめられる。

(1) まず始めに組織形態のサイズを代表する"長さ"を設定する(この長さは有効拡散距離に対応し、考慮する組織形態によって、平均粒子サイズ、平均粒子間距離、周期組織の場合には波長等が使用される)。図 10-2 では図中 L で表される Laves 相の平均粒子間距離を用いている。

(2) 次にその有効拡散距離で作り得る全ての組織形態を設定する(原理的には無限個の組織形態が存在するが、実際には代表的な数種類を考慮するのみで十分である場合が多い)。図 10-2(下図)の模式図において上段 2 つの組織は、 L は等しいが析出粒子の形態が異なる場合である。(左は析出粒子が整合で弾性的に拘束されているが、界面が整合であるので整合界面エネルギーは小さい場合で、一方、右は非整合粒子で弾性歪エネルギーは 0 であるが、非整合界面エネルギーが大きい状態に対応している。)

(3) 設定した個々の組織の組織自由エネルギーを算出する。

(4) 以上の操作を"長さ"大きくしながら徐々に繰り返すことにより、有効拡散距離の増加に伴う組織自由エネルギー変化を算出する(図 10-2 上図)。図 10-2(下図)の模式図において、下段の 2 組織は上段の組織が粗大化した場合を表している。左図の板状 Laves 相の粗大化に伴う組織自由エネルギー変化が図 10-2(上図)の実線の曲線で、右図の塊状 Laves 相の粗大化に伴う組織自由エネルギー変化が図 10-2(上図)の点線の曲線である。図 10-2(上図)の G_c^α のエネルギーレベルは Laves 相が母相 α フェライトに完全固溶している状態の α 相の化学的自由エネルギーである。

(5) 組織自由エネルギー理論の基本原理に従い、"長さ"(この場合は L)の増加に伴い、組織自由エネルギーの最も低い状態を選択しながら組織は変化していくと考えると、組織変化は図 10-2(上図)の最上部に示したように推移することになる。つまり、このようにして決定した"長さ"の増加に伴う一連の組織形態変化が、組織の粗大化過程における組織変化に対応する。さらに設定した"長さ"を時間に換算することにより、最安定な組織形態の時間依存性が得られる。ただしこの場合、"長さ"と時間との間に関係式(例えばオストワルド成長における理論式)を仮定することになる。

Thermo-Calc に代表される熱力学計算が相安定性に関する知見を与える点に比較して、組織自由エネルギー理論では組織形態の安定性に関する知見が得られる点を強調しておく。

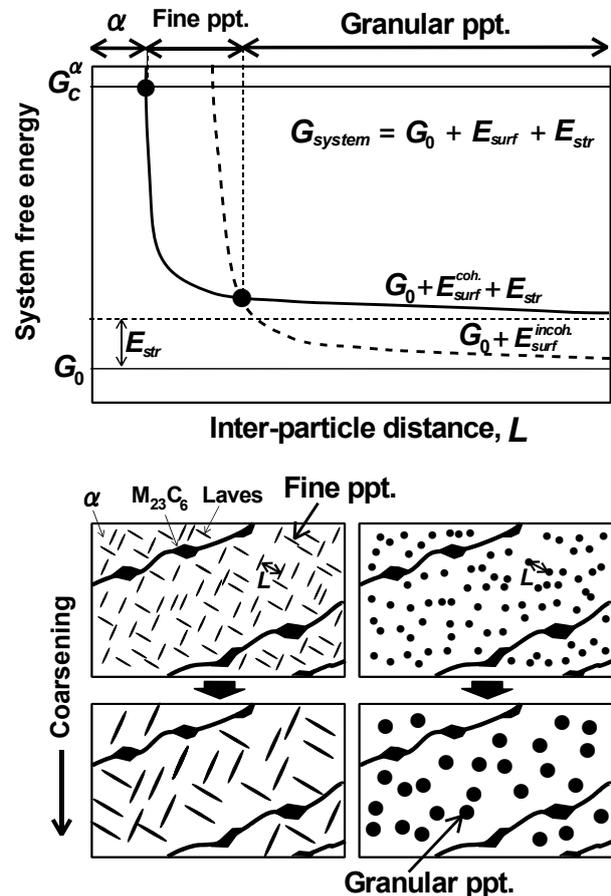


図 10-2 組織粗大化に伴う組織自由エネルギー変化と組織形態の模式図⁽⁴⁾

10-2-2 各エネルギーの評価法

次に組織自由エネルギーを構成する個々のエネルギーの評価法について、Fe-Cr-W-C 4 元系における Laves 相の安定性解析を例に説明する。

(1) 化学的自由エネルギー

化学的自由エネルギー評価には、CALPHAD 法⁽⁷⁾における副格子モデルを用いる。副格子モデルの具体的計算について以下若干詳細に説明する。

まず α フェライト相の化学的自由エネルギーを、 $G^\alpha = [G^\alpha]^{para} + [\Delta G^\alpha]^{ferro}$ のように常磁性項と強磁性項に分ける。主格子 I (置換格子) の格子点数と侵入型位置数の比率を ($a : c$) と置くと、副格子 II (侵入型位置) 上における炭素原子の存在確率 y_C^II は、炭素原子の全原子数に対する原子分率を x_C^α として、

$$y_C^II = \frac{x_C^\alpha}{\frac{c}{a}(1-x_C^\alpha)} = \frac{a}{c} \frac{x_C^\alpha}{1-x_C^\alpha}$$

にて与えられ、関係式

$$a + cy_C^II = a + c \frac{a}{c} \frac{x_C^\alpha}{1-x_C^\alpha} = a \left(1 + \frac{x_C^\alpha}{1-x_C^\alpha} \right) = a \left(\frac{1-x_C^\alpha + x_C^\alpha}{1-x_C^\alpha} \right) = \frac{a}{1-x_C^\alpha}, \quad \therefore \frac{1}{a + cy_C^II} = \frac{1-x_C^\alpha}{a}$$

が成立する。一方、Fe-C- X_i 多元系の場合、置換型元素 X_i の全原子に対する原子分率を x_i^α とすると、 X_i 原子の主格子 I (置換格子) 上における存在確率 Y_i^I は、

$$Y_i^I = \frac{x_i^\alpha}{1-x_C^\alpha}$$

にて与えられる。Fe-C- X_i 多元系における副格子モデルでは、自由エネルギーは化合物形式 $(\text{Fe}, X_i)_a : (\text{C}, \text{Va})_c$ 1 モルに対して計算される。この自由エネルギーを構成原子 1 モル当たりに換算することによって Fe-C- X_i 多元系における自由エネルギーが算出される。すなわち、

$$[G^\alpha]^{para} = \frac{1}{a + cy_C^II} \left[\begin{aligned} & y_{Va}^II \left\{ Y_{Fe}^I \circ G_{FeVa}^\alpha + \sum_i Y_{X_i}^I \circ G_{X_iVa}^\alpha \right\} + y_C^II \left\{ Y_{Fe}^I \circ G_{FeC}^\alpha + \sum_i Y_{X_i}^I \circ G_{X_iC}^\alpha \right\} \\ & + a \sum_j Y_{Fe}^I Y_{X_j}^I (y_{Va}^II L_{Fe, X_j, Va}^\alpha + y_C^II L_{Fe, X_j, C}^\alpha) + a \sum_i \sum_j Y_{X_i}^I Y_{X_j}^I (y_{Va}^II L_{X_i, X_j, Va}^\alpha + y_C^II L_{X_i, X_j, C}^\alpha) \\ & + cy_{Va}^II y_C^II (Y_{Fe}^I L_{Fe, Va, C}^\alpha + \sum_i Y_{X_i}^I L_{X_i, Va, C}^\alpha) \\ & + aRT \left\{ Y_{Fe}^I \ln Y_{Fe}^I + \sum_i Y_{X_i}^I \ln Y_{X_i}^I \right\} + cRT (y_{Va}^II \ln y_{Va}^II + y_C^II \ln y_C^II) \end{aligned} \right]$$

となる。上記の [] 内が、 $(\text{Fe}, X_i)_a : (\text{C}, \text{Va})_c$ 1 モル当たりの化学的自由エネルギーである。 $\circ G_{X_i, Va}^\alpha$ は化合物形式 $(X_i)_a : (\text{Va})_c$ 1 モル当たりの Gibbs エネルギー (全侵入型位置が全て空孔 Va で占有されている場合)、 $\circ G_{X_i, C}^\alpha$ は化合物形式 $(X_i)_a : (\text{C})_c$ 1 モル当たりの Gibbs エネルギー (全侵入型位置が全て炭素原子 C で占有されている場合)、 $L_{Fe, X_i, Va}^\alpha$ は置換型原子 1 モルあたりの Fe- X_i 原子間の相互作用エネルギー (全侵入型位置が Va に占有された場合)、 $L_{Fe, X_i, C}^\alpha$ は置換型原子 1 モルあたりの Fe- X_i 原子間の相互作用エネルギー (全侵入型位置が C に占有された場合)、 $L_{FeC, Va}^\alpha$ は侵入型原子 1 モルあたりの C と

Va の相互作用エネルギー（置換格子サイトが全て Fe 原子で占有されている場合）、および $L_{X_i:C,Va}^\alpha$ は侵入型原子 1 モルあたりの C と Va の相互作用エネルギー（置換格子サイトが全て X_i 原子で占有されている場合）である。注意すべきは上記の $^\circ G^\alpha$ が化合物形式 1 モル当たりの量であり、 L^α が原子 1 モル当たりの量である点である。具体的に Fe-C-Cr-W 系について、上式を書き下すと、

$$[G^\alpha]^{para} = \frac{1}{a + cy_C^II} \left[\begin{aligned} & y_{Va}^{II} (Y_{Fe}^I \circ G_{Fe:Va}^\alpha + Y_{Cr}^I \circ G_{Cr:Va}^\alpha + Y_W^I \circ G_{W:Va}^\alpha) + y_C^{II} (Y_{Fe}^I \circ G_{Fe:C}^\alpha + Y_{Cr}^I \circ G_{Cr:C}^\alpha + Y_W^I \circ G_{W:C}^\alpha) \\ & + a \left\{ \begin{aligned} & Y_{Fe}^I Y_{Cr}^I (y_{Va}^{II} L_{Fe,Cr:Va}^\alpha + y_C^{II} L_{Fe,Cr:C}^\alpha) + Y_{Fe}^I Y_W^I (y_{Va}^{II} L_{Fe,W:Va}^\alpha + y_C^{II} L_{Fe,W:C}^\alpha) \\ & + Y_{Cr}^I Y_W^I (y_{Va}^{II} L_{Cr,W:Va}^\alpha + y_C^{II} L_{Cr,W:C}^\alpha) \end{aligned} \right\} \\ & + cy_{Va}^{II} y_C^{II} (Y_{Fe}^I L_{Fe:Va,C}^\alpha + Y_{Cr}^I L_{Cr:Va,C}^\alpha + Y_W^I L_{W:Va,C}^\alpha) \\ & + aRT (Y_{Fe}^I \ln Y_{Fe}^I + Y_{Cr}^I \ln Y_{Cr}^I + Y_W^I \ln Y_W^I) + cRT (y_{Va}^{II} \ln y_{Va}^{II} + y_C^{II} \ln y_C^{II}) \end{aligned} \right]$$

を得る。次に純 Fe の磁気過剰自由エネルギーの温度依存性は、Hillert と Jarl により次のように定式化されている⁽⁸⁾。

$$[\Delta^\circ G_{Fe}^\alpha(T)]^{ferro} = RT \ln(\beta + 1) \cdot f(\tau)$$

ここで、

$$f(\tau) = 1 - \frac{1}{\alpha} \left\{ \frac{79\tau^{-1}}{140p} + \frac{474}{497} \left(\frac{1}{p} - 1 \right) \left(\frac{\tau^3}{6} + \frac{\tau^9}{135} + \frac{\tau^{15}}{600} \right) \right\}, \quad (\tau < 1)$$

$$f(\tau) = -\frac{1}{\alpha} \left(\frac{\tau^{-5}}{10} + \frac{\tau^{-15}}{315} + \frac{\tau^{-25}}{1500} \right), \quad (\tau > 1)$$

$$\alpha = \frac{518}{1125} + \frac{11692}{15975} \left(\frac{1}{p} - 1 \right)$$

$$p = 0.28, \quad (\text{for fcc})$$

$$p = 0.40, \quad (\text{for bcc})$$

$$\tau = T / T_{Curie}$$

である。合金の磁気過剰自由エネルギーについては、キュリー温度 T_{Curie} とボーア磁子 β を合金組成の関数として展開し、例えば、置換型 A-B-C 3 元合金では、

$$T_{Curie}(x_A, x_B, x_C) = {}^\circ T_A x_A + {}^\circ T_B x_B + {}^\circ T_C x_C + T_{AB} x_A x_B + T_{BC} x_B x_C + T_{CA} x_C x_A + T_{ABC} x_A x_B x_C$$

$$\beta(x_A, x_B, x_C) = {}^\circ \beta_A x_A + {}^\circ \beta_B x_B + {}^\circ \beta_C x_C + \beta_{AB} x_A x_B + \beta_{BC} x_B x_C + \beta_{CA} x_C x_A + \beta_{ABC} x_A x_B x_C$$

と表される。 ${}^\circ T_X$ は純成分 X のキュリー温度で、 ${}^\circ \beta_X$ は純成分 X のボーア磁子の値である。侵入型固溶体では、副格子の表記法に従い以下のように記述される。例として、Fe-Cr-W-C 系の場合について書き下すと、

$$\begin{aligned} T_{Curie} &= Y_{Fe}^I y_{Va}^{II} {}^\circ T_{Fe:Va} + Y_{Fe}^I y_C^{II} {}^\circ T_{Fe:C} + Y_{Cr}^I y_{Va}^{II} {}^\circ T_{Cr:Va} + Y_{Cr}^I y_C^{II} {}^\circ T_{Cr:C} + Y_W^I y_{Va}^{II} {}^\circ T_{W:Va} + Y_W^I y_C^{II} {}^\circ T_{W:C} \\ &+ a Y_{Fe}^I Y_{Cr}^I (y_{Va}^{II} {}^\circ T_{Fe,Cr:Va} + y_C^{II} {}^\circ T_{Fe,Cr:C}) + a Y_{Fe}^I Y_W^I (y_{Va}^{II} {}^\circ T_{Fe,W:Va} + y_C^{II} {}^\circ T_{Fe,W:C}) \\ &+ a Y_{Cr}^I Y_W^I (y_{Va}^{II} {}^\circ T_{Cr,W:Va} + y_C^{II} {}^\circ T_{Cr,W:C}) + cy_{Va}^{II} y_C^{II} (Y_{Fe}^I {}^\circ T_{Fe:Va,C} + Y_{Cr}^I {}^\circ T_{Cr:Va,C} + Y_W^I {}^\circ T_{W:Va,C}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\beta = & Y_{Fe}^I y_{Va}^{II} \beta_{Fe:Va} + Y_{Fe}^I y_C^{II} \beta_{Fe:C} + Y_{Cr}^I y_{Va}^{II} \beta_{Cr:Va} + Y_{Cr}^I y_C^{II} \beta_{Cr:C} + Y_W^I y_{Va}^{II} \beta_{W:Va} + Y_W^I y_C^{II} \beta_{W:C} \\ & + a Y_{Fe}^I Y_{Cr}^I (y_{Va}^{II} \beta_{Fe,Cr:Va} + y_C^{II} \beta_{Fe,Cr:C}) + a Y_{Fe}^I Y_W^I (y_{Va}^{II} \beta_{Fe,W:Va} + y_C^{II} \beta_{Fe,W:C}) \\ & + a Y_{Cr}^I Y_W^I (y_{Va}^{II} \beta_{Cr,W:Va} + y_C^{II} \beta_{Cr,W:C}) + c y_{Va}^{II} y_C^{II} (Y_{Fe}^I \beta_{FeVa,C} + Y_{Cr}^I \beta_{CrVa,C} + Y_W^I \beta_{WVa,C})\end{aligned}$$

となる。侵入型固溶体では、磁気過剰エネルギーについて以下の補正が必要である。すなわち、通常、磁気過剰エネルギーは置換型元素（磁性元素）1モル当たりのエネルギー量として算出されている。しかし侵入型固溶体の場合、侵入型元素まで含めた、原子1モル当たりのエネルギー量を計算するので、この換算が必要である。つまり侵入型固溶体の磁気過剰エネルギーは、

$$[\Delta^\circ G_{Fe}^\alpha(T)]^{ferro} = \frac{1}{a + c y_C^{II}} \{RT \ln(\beta + 1) \cdot f(\tau)\} = (1 - x_C^\alpha) \{RT \ln(\beta + 1) \cdot f(\tau)\}$$

と表現される。

次に $M_{23}C_6$ 炭化物の自由エネルギーについて説明する。Cについては化学量論組成になっていると仮定する。 $M_{23}C_6$ を Fe-C-Cr-W 4 元系について具体的に表現すると、 $(Fe,Cr)_{20}(Fe,Cr,W)_3C_6$ となり、自由エネルギーは、副格子モデルに基づき、

$$G = \frac{1}{29} \left[\begin{aligned} & Y_{Fe}^I Y_{Fe}^{II} G_{Fe:Fe:C}^{M_{23}C_6} + Y_{Fe}^I Y_{Cr}^{II} G_{Fe:Cr:C}^{M_{23}C_6} + Y_{Fe}^I Y_W^{II} G_{Fe:W:C}^{M_{23}C_6} + Y_{Cr}^I Y_{Fe}^{II} G_{Cr:Fe:C}^{M_{23}C_6} + Y_{Cr}^I Y_{Cr}^{II} G_{Cr:Cr:C}^{M_{23}C_6} + Y_{Cr}^I Y_W^{II} G_{Cr:W:C}^{M_{23}C_6} \\ & + 20 \left(Y_{Fe}^I Y_{Cr}^I Y_{Fe}^{II} L_{Fe,Cr:Fe:C}^{M_{23}C_6} + Y_{Fe}^I Y_{Cr}^I Y_{Cr}^{II} L_{Fe,Cr:Cr:C}^{M_{23}C_6} + Y_{Fe}^I Y_{Cr}^I Y_W^{II} L_{Fe,Cr:W:C}^{M_{23}C_6} \right) \\ & + 3 \left(Y_{Fe}^I Y_{Fe}^{II} Y_{Cr}^{II} L_{Fe:Fe,Cr:C}^{M_{23}C_6} + Y_{Fe}^I Y_{Fe}^{II} Y_W^{II} L_{Fe:Fe,W:C}^{M_{23}C_6} + Y_{Cr}^I Y_{Cr}^{II} Y_W^{II} L_{Cr:Cr,W:C}^{M_{23}C_6} \right) \\ & + RT \left\{ 20(Y_{Fe}^I \ln Y_{Fe}^I + Y_{Cr}^I \ln Y_{Cr}^I) + 3(Y_{Fe}^{II} \ln Y_{Fe}^{II} + Y_{Cr}^{II} \ln Y_{Cr}^{II} + Y_W^{II} \ln Y_W^{II}) \right\} \end{aligned} \right]$$

にて与えられる。各副格子における元素の存在確率は、

$$Y_{Fe}^I = \frac{x_{Fe}^I}{x_{Fe}^I + x_{Cr}^I}, \quad Y_{Cr}^I = \frac{x_{Cr}^I}{x_{Fe}^I + x_{Cr}^I}, \quad Y_{Fe}^{II} = \frac{x_{Fe}^{II}}{x_{Fe}^{II} + x_{Cr}^{II} + x_W^{II}}, \quad Y_{Cr}^{II} = \frac{x_{Cr}^{II}}{x_{Fe}^{II} + x_{Cr}^{II} + x_W^{II}}, \quad Y_W^{II} = \frac{x_W^{II}}{x_{Fe}^{II} + x_{Cr}^{II} + x_W^{II}}$$

となる。

Laves 相 $[(Fe,Cr)_2W]$ の化学的自由エネルギーも副格子モデルを用いて、

$$G = \frac{1}{3} \left[\begin{aligned} & Y_{Fe}^I Y_W^{II} G_{Fe:W}^{Laves} + Y_{Cr}^I Y_W^{II} G_{Cr:W}^{Laves} + 2Y_{Fe}^I Y_{Cr}^I Y_W^{II} L_{Fe,Cr:W:C}^{Laves} \\ & + RT \left\{ 2(Y_{Fe}^I \ln Y_{Fe}^I + Y_{Cr}^I \ln Y_{Cr}^I) + Y_W^{II} \ln Y_W^{II} \right\} \end{aligned} \right] = \frac{1}{3} \left[\begin{aligned} & Y_{Fe}^I G_{Fe:W}^{Laves} + Y_{Cr}^I G_{Cr:W}^{Laves} + 2Y_{Fe}^I Y_{Cr}^I L_{Fe,Cr:W:C}^{Laves} \\ & + 2RT(Y_{Fe}^I \ln Y_{Fe}^I + Y_{Cr}^I \ln Y_{Cr}^I) \end{aligned} \right]$$

と表現される。この時、各副格子における各元素の存在確率は、 $(Fe,Cr)_2W$ の場合、

$$\begin{aligned} Y_{Fe}^I &= \frac{x_{Fe}^{Laves}}{1 - x_W^{Laves} - x_C^{Laves}} = \frac{x_{Fe}^{Laves}}{1 - x_W^{Laves}} = \frac{x_{Fe}^{Laves}}{1 - 1/3} = \frac{3}{2} x_{Fe}^{Laves} \\ Y_{Cr}^I &= \frac{x_{Cr}^{Laves}}{1 - x_W^{Laves} - x_C^{Laves}} = \frac{x_{Cr}^{Laves}}{1 - x_W^{Laves}} = \frac{x_{Cr}^{Laves}}{1 - 1/3} = \frac{3}{2} x_{Cr}^{Laves} \end{aligned}$$

にて与えられる。ここで $x_C^{Laves} = 0$ および $x_W^{Laves} = 1/3$ を用いた。なお化学的自由エネルギー計算に用いた全ての数値パラメータについては、Thermo-Calc における Fe-C-Cr-W 4 元系のデータ⁽⁹⁾⁻⁽¹¹⁾を使用した。

(2) 界面エネルギー

界面エネルギーの定式化は比較的簡単で、単純に組織単位体積あたりの析出相の界面積に界面エネルギー密度を乗じることによって計算される。

$$E_{surf} = \gamma_s V_m \frac{S(P)}{V_{ppt} / f} = \gamma_s V_m \frac{f S(P)}{V_{ppt}}$$

γ_s は界面エネルギー密度、 V_m は組織のモル体積、 $S(P)$ は平均サイズの析出粒子の界面積で、粒子の形状はアスペクト比 P にて表される回転楕円体とした。 V_{ppt} は平均サイズの析出粒子 1 個の体積で、 f は析出相の体積分率である。したがって、 V_{ppt} / f は 1 個の析出粒子が組織内に占める支配体積となる。界面エネルギー密度 γ_s は界面が整合の場合と非整合の場合で値が異なり、それぞれ $\gamma_s^{coh} = 0.15(\text{J/m}^2)$ および $\gamma_s^{incoh} = 0.468(\text{J/m}^2)$ ⁽¹²⁾ とした。なお $S(P)$ はアスペクト比 P の関数として、

$$S(P) = \pi r_0^2 P^{-2/3} [2 + F(P)]$$

$$F(P) = \frac{2P^2}{(1-P^2)^{1/2}} \log \left[\frac{1 + (1-P^2)^{1/2}}{P} \right], \quad (P < 1)$$

$$F(P) = 2, \quad (P = 1)$$

$$F(P) = \frac{2P^2}{(P^2 - 1)^{1/2}} \tan^{-1}(P^2 - 1)^{1/2}, \quad (P > 1)$$

にて与えられる。 r_0 は回転楕円体と同体積の球の半径である。したがって、 $V_{ppt} = (4/3)\pi r_0^3$ である。なお式(4)との対応についてであるが、式(4)の $\kappa(x_p - x_M)^2 / d_0^2$ は定数 γ_s 内に繰り込まれている。

(3)弾性歪エネルギー

Laves 相の弾性歪エネルギー評価には、マイクロメカニクスにおける巨視的平均の弾性歪エネルギーの評価式⁽¹³⁾

$$E_{str} = \alpha \frac{E}{1-\nu} \varepsilon_0^2 V_m f(1-f)$$

を用いる。 E と ν それぞれヤング率およびポアソン比で、ここでは純 Fe(bcc) の値： $E = 1.9 \times 10^{11}(\text{Pa})$ および $\nu = 0.1875$ を用いた。式(4)との対応は、 $\bar{Y}_{\langle hkl \rangle} = E/(1-\nu)$ および $\varepsilon_0^2 = \eta^2 (x_p - x_M)^2$ である。格子ミスマッチ η は、純 Fe(bcc) と純 We(bcc) の格子定数 a_{Fe} および a_W から、 $\eta = (a_W - a_{Fe}) / a_{Fe}$ と仮定し、 x_p と x_M については先の化学的自由エネルギーから計算される平衡状態図の平衡組成を用いた。さらに Laves 相は母相と完全整合ではないため、これによる弾性歪エネルギー緩和定数として α を導入し、計算では $\alpha = 0.2$ とした。

また計算において Cr および C の平均組成は、それぞれ 11mol% および 0.5mol% に固定し、W 濃度のみを変化させ、W 量の Laves 相形態に及ぼす影響を解析した。また $M_{23}C_6$ は、実験事実から調質段階において既に析出しており、またそのサイズも非常に大きいことから、計算では $M_{23}C_6$ の濃度はその温度における平衡組成を有し、かつ Laves 相の組織自由エネルギー評価に対して、化学的自由エネルギー項以外の影響を与えないと仮定した。

10-3 組織自由エネルギー解析結果と考察

図 10-3 の上のグラフは、図 10-2 を具体的に計算した結果で、W 濃度を 3(mol%) に固定した時の、923K における Laves 相のサイズ(対数)に対する組織自由エネルギー変化である。組織は粒子サイズ増加にともない、最もエネルギーの低い状態を選択しながら変化していくと考えると、図の最上段

に示されているように、初期には α 単相が安定であり、次に微細な板状 Laves 相を含んだ組織が安定化し、後期には塊状化した非整合 Laves 相組織が安定となることわかる。この図は W 濃度を 3(mol%)に固定した場合であるが、W 濃度を変えて同様の計算を行い、微細板状 Laves 相と塊状 Laves 相の安定存在領域を計算した結果が図 10-3 の下の図である。これより、微細 Laves 相は高 W 濃度合金で、相分解の比較的初期に安定に存在し、W 濃度が増加するにつれてその領域は広がることわかる。また約 0.4 mol%W 以上において相分解後期では非整合 Laves 相組織が安定化する。この Laves 相が現れる限界組成が平衡状態図の Laves 相の固溶限に対応している。面白い点は、0.4mol%W ~1mol%W の範囲に、微細板状 Laves 相を経ずに α フェライトから塊状 Laves 相へ遷移する領域が存在する点である。つまりこの結果は、板状 Laves 相を α 粒内に均一に微細分散させるためには少なくとも W を 1mol%以上添加する必要があることを示している。つまり以上のような解析を行うことによって、たとえば微細な Laves 相組織を得ようとしたときに、どれ位の W の添加が必要であるかを非常に明確に推定することができる。さらにその微細組織がどれくらいの期間安定であるかも理解できる。

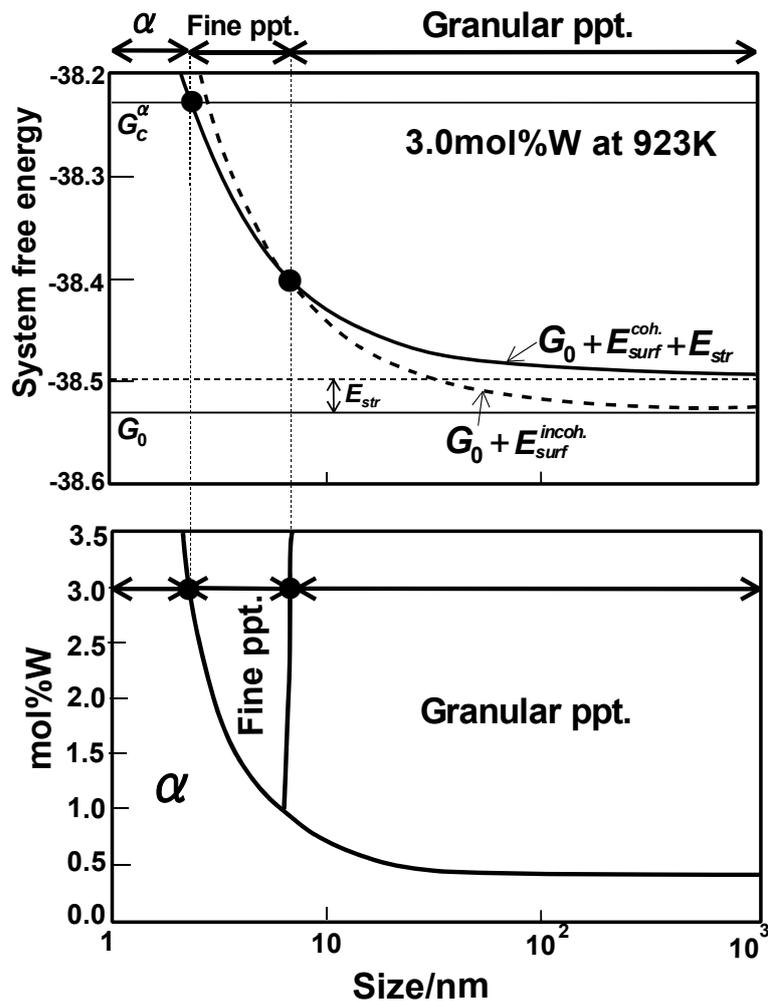


図 10-3 Laves 相の成長に伴う組織自由エネルギーの変化および、W 濃度-析出粒子サイズ図における安定組織の存在領域⁽⁴⁾

以上の解析は 923K の場合であるが、温度も変えて同様の計算を行うことにより、図 10-4 の結果が得られる。それぞれ左から 900K, 1000K, および 1100K における計算結果である。上の図は Laves 相の析出限界(Solvus)および Laves 相が微細析出から塊状析出へ遷移する境界を W 濃度に対して決定した結果で、下の図は図 10-3(下図)を右に 90° 回転させた図である。したがって、横軸は上の状態図の横軸に一致し、縦軸は下方方向が粒子の粗大化方向となる。なお通常、析出物サイズは時間のべき乗に比例するので、下方方向がそのまま時間発展方向に対応している。これより、低温および高 W 側において板状 Laves 相の微細析出組織領域が存在することがわかる。またこの領域と Laves 相 Solvus に挟まれた領域では、微細析出組織形態は組織自由エネルギー的に不利であり、Laves 相は

初期より塊状に析出することが示唆される。また上図の状態図中の■は Laves 相 Solvus の実験結果 (横軸は mol%(W+Mo))で、▲は Laves 相の微細析出が、△は塊状析出のみが観察された点であり、本計算は実験を精度良く再現している。

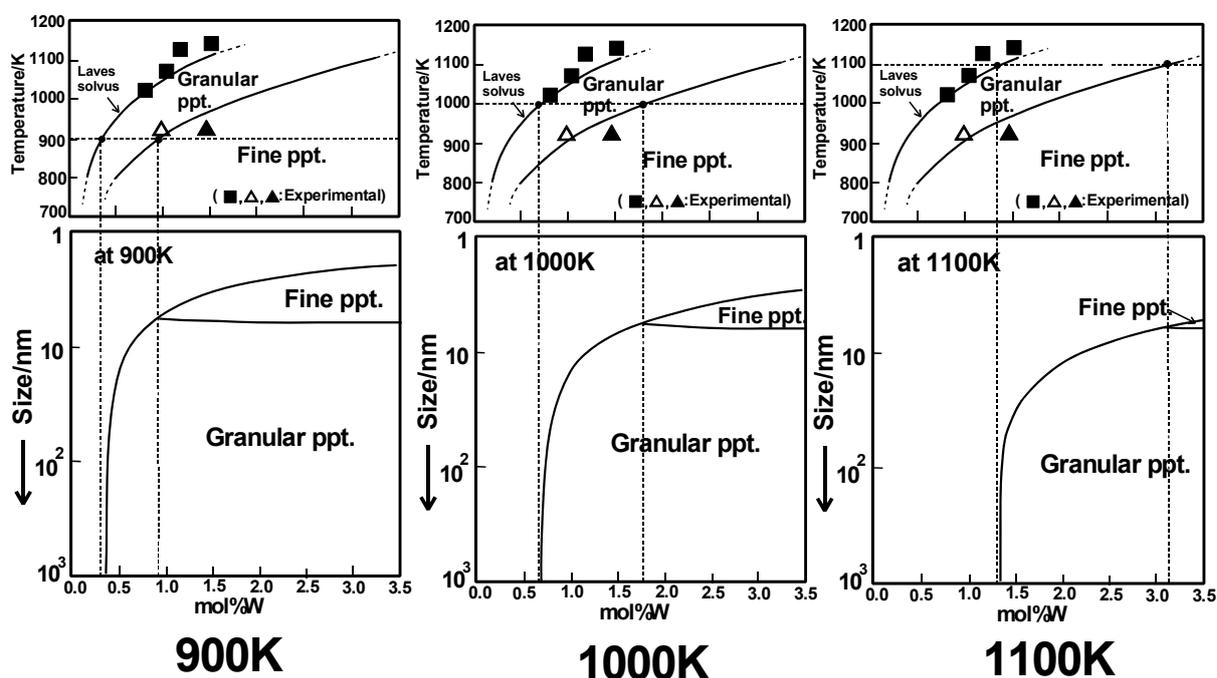


図 10-4 Fe-Cr-W-C 系における微細 Laves 相の存在領域に対する温度, W 組成, および Laves 相サイズ依存性に関する計算結果。図中の■,▲,および△は実験結果である⁽⁴⁾。

10-4 おわりに

以上、組織自由エネルギー理論に基づき、Laves 相の組織形態安定性に関して説明した。本研究で用いた組織自由エネルギーは複雑な組織の安定性を理解・解析する上で非常に強力な方法である。なぜならば、エネルギーを組織安定性の判断基準に使用しているのので、いかなる形態の組織の安定性も直接比較することができる。またエネルギーはスカラー場であるので、容易に加算することができ、たとえば磁場や応力場等が組織形成に作用している場合には、そのエネルギーの寄与を単に組織自由エネルギーに追加して議論すればよい。また組織形態を支配しているエネルギーがどのエネルギーであるかも同時に知ることが出来る。

しかし他方、組織自由エネルギー理論はエネルギー論であるがために、時間に関する知見を直接得ることは出来ない。また組織自由エネルギー理論では組織形態を単純な組織形態にモデル化する場合が多いので、局所的な組織の不均一性を議論することも困難である。このような、組織の時間依存性や組織形態の不均一性については、時間および位置に関する情報を明示的に含んだ別の解析法が必要である。これについては現在、Phase-field 法⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾が最も有力である。詳しい説明は省略するが、もともと Phase-field 法と組織自由エネルギー理論は相補的な関係にあり、組織の大域的な安定性を理解する方法論が組織自由エネルギー理論であり、組織の局所的な安定性を解析する方法論が Phase-field 法である。特に Phase-field 法にて発展方程式を構成する際に必要となるポテンシャル場は、実は組織自由エネルギーから導出される。したがって、組織形成を理論的に解析する際の両者の起源は同根であって、組織自由エネルギー理論と Phase-field 法は、それぞれ組織自由エネルギーを基礎とした、エネルギー論と速度論である。複雑な組織形成を正確かつ有効に予測・理解するためには、このような巨視的・微視的、また平均場的・不均一場的な側面を併せ持つ組織解析法が有用と考えられる。

参考文献

- (1) T.Fujita: ISIJ International, **32**(1978), 175.
- (2) Y.Murata, M.Morinaga, R.Hashizume, K.Takami, T.Azuma, Y.Tanaka and T.Ishiguro: Mater. Sci. and Eng., **A282**(2000), 251.
- (3) Y.Murata, T.Takami, M.Kamiya, M.Morinaga, R.Hashizume, K.Miki, T.Azuma and T.Ishiguro: Tetsu-to-Hagane, **88**(2002), 214.
- (4) Y.Murata, T.Koyama, M.Morinaga, and T.Miyazaki: ISIJ International, **42**(2002), 1422.
- (5) T.Miyazaki and T.Koyama: Mater. Sci. and Eng., **A136**(1991), 151.
- (6) J.E.Hilliard, in "Phase Transformation", Ed.by H.I.Aaronson, ASM, Metals Park, Ohio, (1970), 497.
- (7) N.Saunders and A.P.Miodownik: "CALPHAD: A Comprehensive Guide", Pergamon, (1998), 99.
- (8) M.Hillert and M.Jarl: CALPHAD, **2**(1978), 227.
- (9) THERMO CALC(ver.M), Foundation for Computational Thermodynamics, Stockholm, Sweden.
- (10) P.Custafson: Met. Trans.A, **19A**(1988), 2574.
- (11) J-O.Andersson: Met. Trans.A, **19A**(1988), 627.
- (12) L.E.Murr: "Interfacial Phenomena in Metals and Alloys", Addison-Wesley Publishing Co. Inc.,(1975), 131.
- (13) T.Mura:"Micromechanics of Defects in Solids", Kluwer Academic Publishers, (1987)
- (14) 小山敏幸,小坂井孝生,宮崎 亨: 日本金属学会会報「まてりあ」, **38**(1999), 624-628.
- (15) M.Ode, S.G.Kim and T.Suzuki: ISIJ International, **41**(2001), 1076.

***** 参考 *****

1. 整合析出線を導出するための自由エネルギー関数

まず正則溶体近似に基づく混合の化学的自由エネルギー関数は、A-B 2 元系について、

$$G_c = {}^{\circ}G_A(T)c_A + {}^{\circ}G_B(T)c_B + L_{AB}(c_B, T)c_Ac_B + RT(c_A \ln c_A + c_B \ln c_B)$$

にて与えられる。次に、スピノーダル分解理論に基づき、弾性歪エネルギーを

$$E_{str} = \eta^2 Y V_m (c_B - c_{B0})^2$$

と置く。 η は格子ミスマッチ、 Y は弾性率の関数、 V_m はモル体積、および c_{X0} は成分 X の平均組成である。この式は、

$$\begin{aligned} E_{str} &= \eta^2 Y V_m (c_B - c_{B0})^2 \\ &= \eta^2 Y V_m (c_B^2 - 2c_{B0}c_B + c_{B0}^2) \\ &= \eta^2 Y V_m (-c_B + c_B^2 + c_B - 2c_Bc_{B0} + c_{B0}^2) \\ &= \eta^2 Y V_m \{-(1-c_B)c_B + c_B - 2c_Bc_{B0} + c_{B0}^2\} \\ &= -\eta^2 Y V_m (1-c_B)c_B + \eta^2 Y V_m \{(1-2c_{B0})c_B + c_{B0}^2(c_A + c_B)\} \\ &= -\eta^2 Y V_m c_Ac_B + \eta^2 Y V_m \{(1-2c_{B0})c_B + c_{B0}^2(c_A + c_B)\} \\ &= -\eta^2 Y V_m c_Ac_B + \eta^2 Y V_m \{c_{B0}^2c_A + (1-c_{B0})^2c_B\} \\ &= -\eta^2 Y V_m c_Ac_B + \eta^2 Y V_m c_{B0}^2c_A + \eta^2 Y V_m c_{A0}^2c_B \end{aligned}$$

と変形できるので、整合析出線を導出するための自由エネルギーは、 $G_c + E_{str}$ にて定義されるので、

$$\begin{aligned}
G_c + E_{sr} &= {}^\circ G_A(T)c_A + {}^\circ G_B(T)c_B + L_{AB}(c_B, T)c_Ac_B + RT(c_A \ln c_A + c_B \ln c_B) \\
&\quad - \eta^2 YV_m c_A c_B + \eta^2 YV_m c_{B0}^2 c_A + \eta^2 YV_m c_{A0}^2 c_B \\
&= [{}^\circ G_A(T) + \eta^2 YV_m c_{B0}^2]c_A + [{}^\circ G_B(T) + \eta^2 YV_m c_{A0}^2]c_B \\
&\quad + [L_{AB}(c_B, T) - \eta^2 YV_m]c_Ac_B + RT(c_A \ln c_A + c_B \ln c_B)
\end{aligned}$$

と表現できることがわかる。この式から計算される2相領域が整合析出線である。上式において、組成に関する1次項は平衡組成の決定に影響しないので、結局、整合析出線とは、相互作用パラメータ $L_{AB}(c_B, T)$ を

$$L_{AB}(c_B, T) \rightarrow L_{AB}(c_B, T) - \eta^2 YV_m$$

のように変化させた仮想合金系における析出線に等しいことがわかる。

2. 非整合析出線（通常の析出線）と整合析出線の位置関係

相互作用パラメータの値が $\eta^2 YV_m$ だけ減少するので、整合析出線の位置は、非整合析出線（通常の析出線）よりも低温に押し下げられる。ここでは格子ミスマッチの値に依存して、どの程度低温まで非整合析出線が押し下げられるかを簡単に見積もってみよう。

まず非整合析出線の $c_B = 0.5$ における温度 T_1 は、

$$T_1 = \frac{L_{AB}}{2R}$$

にて計算され $(\partial^2 G_c / \partial c^2)_{c_B=0.5} = 0$ より導出される)、また整合析出線の $c_B = 0.5$ における温度 T_2 は、同様に、

$$T_2 = \frac{L_{AB} - \eta^2 YV_m}{2R}$$

である。したがって、両者の差（整合析出線と非整合析出線の温度差）は、

$$\Delta T = T_1 - T_2 = \frac{L_{AB}}{2R} - \frac{L_{AB} - \eta^2 YV_m}{2R} = \frac{\eta^2 YV_m}{2R} = \frac{YV_m}{2R} \eta^2$$

となる。通常の合金では、大雑把に計算して、

$$\begin{aligned}
Y &\cong 1.5 \times 10^{11} \text{ (Pa)}, & V_m &\cong 1.0 \times 10^{-5} \text{ (m}^3/\text{mol)} \\
\frac{YV_m}{2R} &= \frac{1.5 \times 10^{11} \times 10^{-5}}{2 \times 8.3145} \cong 90203 \cong 1.0 \times 10^5
\end{aligned}$$

であるので、格子ミスマッチ η の値に対して、

$$\eta = 0.001 \rightarrow \Delta T = 1.0 \times 10^5 \times (0.001)^2 = 1.0 \times 10^5 \times (0.01)^2 \times (0.1)^2 = 10 \times (0.1)^2 = 0.1$$

$$\eta = 0.01 \rightarrow \Delta T = 1.0 \times 10^5 \times (0.01)^2 = 1.0 \times 10^5 \times (0.01)^2 \times 1^2 = 10 \times 1^2 = 10$$

$$\eta = 0.02 \rightarrow \Delta T = 1.0 \times 10^5 \times (0.02)^2 = 1.0 \times 10^5 \times (0.01)^2 \times 2^2 = 10 \times 2^2 = 40$$

$$\eta = 0.03 \rightarrow \Delta T = 1.0 \times 10^5 \times (0.03)^2 = 1.0 \times 10^5 \times (0.01)^2 \times 3^2 = 10 \times 3^2 = 90$$

$$\eta = 0.04 \rightarrow \Delta T = 1.0 \times 10^5 \times (0.04)^2 = 1.0 \times 10^5 \times (0.01)^2 \times 4^2 = 10 \times 4^2 = 160$$

$$\eta = 0.05 \rightarrow \Delta T = 1.0 \times 10^5 \times (0.05)^2 = 1.0 \times 10^5 \times (0.01)^2 \times 5^2 = 10 \times 5^2 = 250$$

$$\eta = 0.08 \rightarrow \Delta T = 1.0 \times 10^5 \times (0.08)^2 = 1.0 \times 10^5 \times (0.01)^2 \times 8^2 = 10 \times 8^2 = 640$$

$$\eta = 0.10 \rightarrow \Delta T = 1.0 \times 10^5 \times (0.10)^2 = 1.0 \times 10^5 \times (0.01)^2 \times 10^2 = 10 \times 10^2 = 1000$$

$$\eta = 0.15 \rightarrow \Delta T = 1.0 \times 10^5 \times (0.15)^2 = 1.0 \times 10^5 \times (0.01)^2 \times 15^2 = 10 \times 15^2 = 2250$$

となる。つまり格子ミスマッチが $a\%$ である場合、 ΔT は、

$$\Delta T = 10a^2$$

と概算できる。勿論この式は厳密な式ではなく ΔT は合金系によって種々変化する。しかし弾性拘束が平衡状態図にどの程度定量的に影響するかを考察する際、この式は大雑把な推定として役に立つ場合が多い。

ちなみに、弾性歪エネルギー式を空間積分すると、

$$\begin{aligned} E_{str} &= f\eta^2 YV_m (c_p - c_{B0})^2 + (1-f)\eta^2 YV_m (c_m - c_{B0})^2 \\ &= f\eta^2 YV_m (c_p - c_m)^2 \frac{(c_p - c_{B0})^2}{(c_p - c_m)^2} + (1-f)\eta^2 YV_m (c_p - c_m)^2 \frac{(c_m - c_{B0})^2}{(c_p - c_m)^2} \\ &= f\eta^2 YV_m (c_p - c_m)^2 (1-f)^2 + (1-f)\eta^2 YV_m (c_p - c_m)^2 f^2 \\ &= \eta^2 YV_m f(1-f)(c_p - c_m)^2 = YV_m f(1-f)\{\eta(c_p - c_m)\}^2 = YV_m f(1-f)\varepsilon_0^2 \end{aligned}$$

となる。 c_p と c_m はそれぞれ析出相と母相の濃度、 f は析出相の体積分率、 $\varepsilon_0 = \eta(c_p - c_m)$ は eigen 歪である。ここで $f = 0.5$ の場合を考え、さらに

$$YV_m = 1.5 \times 10^{11} \times 10^{-5} = 1.5 \times 10^6$$

と設定すると、eigen 歪が $b\%$ である場合、

$$E_{str} = YV_m f(1-f)(0.01)^2 b^2 = 1.5 \times 10^6 \times 0.5 \times 0.5 \times (0.01)^2 \times b^2 = 37.5b^2 \cong 40b^2 \text{ (J/mol)}$$

となる。 b は格子ミスマッチ a ではなく、格子ミスマッチに濃度差が乗算された eigen 歪であるので、 b は a よりも小さな値を取る。たとえば、Ni 基耐熱合金では $c_p - c_m$ は 0.1~0.2 程度であるので、 b は大きくても 1%程度である。さらに上式で設定した $f = 0.5$ の条件は、弾性歪エネルギーが f に対して最も大きな場合であるので、結局、弾性歪エネルギーは通常、数 J/mol から数百 J/mol 程度となる。