最近の研究

# 鉄鋼の粒界破壊における マルチスケール熱力学解析

### 山口正剛\*

#### 1. はじめに

鉄鋼材料の旧オーステナイト粒界に沿った割れ(粒界破壊) は、熱時効や水素環境、腐食環境などによって生じる.粒界 破壊の特徴は、低い負荷応力下において高速な破壊が生じう る点であり、破壊事故をもたらす重大な劣化現象である.古 典的な代表例としては、不純物元素であるリン(P)が熱時効 によって粒界に偏析し、粒界破壊を引き起こす「焼戻し脆性 (temper embrittlement)」がある<sup>(1)</sup>.今日では、合金鋼の純 度を高めP等の不純物元素濃度を十分に下げることによ り、脆化を抑制できることが分かっている.しかしながら、 粒界破壊の基礎的な物理・化学的メカニズムは、十分に理解 されているとは言い難い.また、水素による粒界破壊は鉄鋼 材料の高強度化を妨げている現在も未解決の問題であり、そ のメカニズムはさらによく分かっていない<sup>(2)</sup>.

計算機と計算コードの進歩により,粒界や表面などの格子 欠陥に対する第一原理計算は今日では十分に可能であるが, あまり十分な計算のできなかった1980年代から,粒界の電 子構造や偏析元素の影響などが調べられてきた.粒界脆化の 原因として,粒界を構成する金属元素と偏析元素間の電子移 動<sup>(3)(4)</sup>や原子サイズの差<sup>(5)</sup>が注目され,また理想破壊強度<sup>(6)</sup> なども計算され,様々な議論がなされてきた.しかしながら 自戒を込めて言えば,Griffith-Orowan-Irwinの破壊条件と して知られる微視き裂進展開始のエネルギーバランス(平衡) 条件に基礎を置かない議論は,しばしば正しくない結論を導 き出してきたように思われる.

本稿では、より複雑な水素誘起粒界破壊については触れ ず、合金鋼の不純物偏析による粒界破壊(焼戻し脆性)にテー マを絞る.そして、最近筆者らが発表した第一原理計算と破 壊力学試験を用いた解析結果<sup>(7)</sup>について述べる. 粒界の原子 間結合の強さを表す電子論的エネルギーと,マクロな破壊靭 性値(*K*<sub>Ic</sub>)がどのようにつながるかについて,筆者の考えを 基礎から詳しく説明していきたい.

#### 2. 粒界脆化の破壊力学

#### (1) Griffith-Orowan-Irwin の微視き裂進展条件

粒界破壊は多くの場合, 脆性的な破壊である. 脆性的な破壊とは, 多くの塑性変形を伴わずに生じる破壊のことである. まずガラスのような, 塑性変形を伴わない完全な脆性体から考察を始めたい. Inglis<sup>(8)</sup>は応力集中を初めて定量的に求めた. 無限に広い板の中の長軸の長さ 2a, 短軸の長さ 2bの楕円形のき裂における長軸先端の集中応力 $\sigma_A$ は, き裂全体に垂直に負荷される遠方応力 $\sigma$ に対して, 以下のように書ける.

$$\sigma_{\rm A} = \sigma \left( 1 + \frac{2a}{b} \right) = \sigma \left( 1 + 2\sqrt{\frac{a}{\rho}} \right) \tag{1}$$

ここで、 $\rho$ は長軸先端の曲率半径である.仮にき裂の先端が 無限に鋭いと、そこにかかる集中応力 $\sigma_A$ は数式上無限大に なる.つまり無限に鋭いき裂を持つ材料があれば、理論的に は無限小の荷重で破壊することになる.これは、「鋭いき裂 のパラドックス」と呼ばれ、後のGriffithに、き裂先端の局 所応力ではなくエネルギーバランスに基づいた破壊理論を生 み出させる動機になったと言われている<sup>(9)</sup>.

現実には物質は原子から構成されているため、き裂先端の 鋭さには原子レベルサイズの限界があり、無限に鋭いという ことはない.しかしき裂先端が原子レベルで鋭く、かつ、き 裂長さが十分に長ければ、その先端で物質の理想破壊強度 (数+GPa 程度)を超える力は容易に発生する.この原子間

2014年11月26日受理[doi:10.2320/materia.54.110]

<sup>\*</sup> 日本原子力研究開発機構システム計算科学センター;研究主幹(〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4) Multiscale Thermodynamic Analysis on Intergranular Fracture of Steel; Masatake Yamaguchi(Center for Computational Science and e-systems, Japan Atomic Energy Agency, Tokai-mura, Ibaraki) Keywords: *intergranular fracture, segregation, steel, first-principles calculations, fracture toughness* 

結合を切る必要があるという破壊の「応力条件」に加えて、 Griffith はき裂の進展開始に対して系全体の「エネルギーバ ランス条件」を導入した<sup>(10)</sup>. ポアソン比をv, ヤング率を E, き裂長さを $2a_c$ , 破壊表面の表面エネルギーを $\gamma_{fs}$ とし て、平面歪条件下においては、

$$(1-\nu^2)\sigma^2\pi a_c/E=2\gamma_{fs}$$
 (2)  
が Griffith 条件である.これは、き裂進展により解放される  
弾性歪エネルギーが、新たに形成される破壊表面エネルギー  
に等しい時を示している.つまり、破壊の応力条件が達成さ  
れるとしても、き裂進展による弾性歪エネルギーの解放が破  
壊表面の表面エネルギーを供給できず系全体のエネルギーが

上昇する場合には、熱力学の第一法則(エネルギー保存則)に 反するのでそういうことは起こらない、ということである. 原子レベルで鋭い微視き裂が存在する場合には、応力条件は 容易に達成されるため、き裂進展は式(2)のエネルギーバ ランス条件によって支配される.破壊の応力条件とエネルギ ーバランス条件の議論については、文献<sup>(9)(11)</sup>を参照された い.

一方、通常の金属における破壊は、たとえ脆性的な破壊で も微視き裂先端からの転位射出を伴い、破壊表面の近傍には 塑性変形領域を伴うことが知られている.その概念図を図1 右側に示した. (図1左側の微視き裂発生等については,後 に説明する.) その塑性変形に要した仕事(エネルギー)は塑 性仕事(plastic work)と呼ばれ、yn と表す. 粒界エネルギー を y<sub>sh</sub>とすると、粒界破壊を生じさせるための最低限のエネ ルギーは  $2\gamma_{fs} - \gamma_{gb}$  である. これを  $2\gamma_{int}$  と表し、粒界凝集エ ネルギー,あるいは、粒界の理想破壊仕事(ideal work of interfacial separation)と呼ぶ. これはたかだか数 J/m<sup>2</sup> 程度の エネルギーである. それに対して, 低温における劈開破壊の 微視き裂進展が生じる場合でも、 yp は表面エネルギー yfsの 10倍程度大きいとされている. さらに, 脆性破壊が生じな い場合にはもっと桁違いに大きくなる. つまり, y<sub>n</sub>は 2y<sub>fs</sub> や  $2\gamma_{int}$  よりずっと大きいと考えられる( $\gamma_p \gg 2\gamma_{int}$ ). ただし, 塑性変形領域の大きさがき裂長さにくらべて十分に小さい場

合,すなわち小規模降伏条件を満たす場合,Griffithの式を 修正したGriffith-Orowan-Irwinの式が適用可能であること が確かめられている<sup>(12)(13)</sup>. 粒界破壊の場合で書くと,2つ の表面エネルギー  $2y_{fs} \ge 2y_{int}$ で置き換えて,

 $(1-\nu^2)\sigma^2\pi a_c/E=2\gamma_{int}+\gamma_p$  (3) となる.一般的に、右辺はまとめて有効表面エネルギーと呼 ばれ、温度に依存した材料定数と考えられている.

#### (2) 粒界破壊におけるジレンマ

小規模降伏条件が満たされていれば,式(3)によって脆 性破壊が支配される. つまり, 粒界脆性破壊も式(3)によ って支配されるはずであるが、ここで、粒界破壊に関するジ レンマが生じる(14)(15).脆性的な粒界破壊が生じずに延性的 に破壊する場合には、 %項は非常に大きくなっており、 式 (3)の前提条件である小規模降伏条件を満足しないはずで ある.そして, P等の脆化元素の粒界偏析によって粒界破壊 が生じるということは, Ρ偏析が γ<sub>2</sub>項を大きく減少させて いるはずである.しかしながら, Pの粒界偏析が増大しても 降伏強度には変化がないため、材料中の転位の活動に影響が あるとは考えにくい. Pの粒界偏析は、その偏析エネルギー によって2yintを顕著に減少させることは可能と考えられる が,なぜ,き裂先端の転位射出によって生み出される y<sub>n</sub>を 減少させるのだろうか? 粒界偏析した P が, 粒界上にあ る微視き裂先端からの転位射出を抑える可能性も考えられ る.しかしながら,格子中で転位の運動を強くトラップする ことが知られている炭素(C)が粒界に偏析すると,転位射出 が抑えられて脆化するどころか、逆に脆化が抑制されるた め,転位射出が増加すると考えられる.これらの振る舞い は、どのように理解すればよいだろうか?

このジレンマを解くには、「 $\gamma_p$ は  $2\gamma_{int}$  にも依存しており、  $2\gamma_{int}$  が小さくなるほど  $\gamma_p$  も小さくなる」と考えるのが妥当 である.この考え方によって、C の粒界強化効果とP等の 粒界脆化効果が矛盾なく説明できるようになる.つまり、式 (3)は以下のように書き換えられるべきであり、右辺は



図1 粒界上析出物における転位堆積による(I)微視き裂の発生,(Ⅱ)粒界上の微視き裂進展,進展に伴う塑性仕事 (y<sub>p</sub>)等の概念図. 2y<sub>int</sub> が支配していると考えられる.

 $(1-\nu^2)\sigma^2\pi a_c/E = 2\gamma_{int} + \gamma_p(2\gamma_{int})$  (4) 塑性仕事  $\gamma_p$ は転位の活動に由来するため、材料組織や温度 等に依存するが、ここではそれらの効果は省略し、粒界の原 子間結合の強さを表すエネルギーである  $2\gamma_{int}$ への依存性の みに注目している.

「 $2\gamma_{int}$ が粒界脆化の支配的パラメータである」という仮説 は、溶質元素の偏析による $2\gamma_{int}$ の変化と延性脆性遷移温度 (DBTT)の変化との相関を実験データの解析から最初に指摘 した Rice と Wang の名前をとり、「Rice-Wang モデル」と 呼ばれることが多い<sup>(16)</sup>.しかし、彼らの構築した熱力学的 モデルは「DBTT は $2\gamma_{int}$ の関数である」という仮定を導入 した上で、 $2\gamma_{int}$ と偏析エネルギーの関係を熱力学的に示し たものである.その仮定の根拠は、すでに述べた「 $\gamma_p$ は  $2\gamma_{int}$ に依存する」という仮説である.その最も重要な仮説 とそれを説明する物理モデルを示したのは、Jokl、Vitek、 McMahon の1980年の論文であり、その内容を JVM モデル と呼ぶことにする<sup>(14)(15)</sup>.

JVM モデルにおいては,  $\gamma_p$ は  $2\gamma_{int}$  やその他のパラメータ に依存する関数として表されるが,その依存関係やモデルの 前提条件は複雑であり,あまり簡単に言い表してしまうと誤 解を招く恐れがある.それでも敢えて言えば,JVM モデル は「負荷応力下で発生した徴視き裂先端における,原子間結 合切断と転位射出の競争」を扱い,「き裂面の原子間結合が 強いほど,結合切断に要する時間が長くなる上に転位射出速 度が速くなるため,結果として結合切断までの転位射出数が 増えて塑性仕事が増える」ということである.以下ではその 内容をできるだけ詳しく説明する.

#### (3) Jokl-Vitek-McMahon(JVM)モデル

このモデルの骨子を以下に示す.

(i) 負荷応力 $\sigma$ の下,粒界上析出物のところでせき止められた転位の堆積により,析出物自身の割れあるいは析出物-母相界面の割れが発生する.そして析出物サイズ程度の長さの微視き裂が,時刻t=0(sec.)において瞬間的に発生すると仮定する(図1の左側参照).発生した微視き裂先端は原子レベルで鋭いため,そこでは高い応力集中が発生する. モデルにおける数学上の取り扱いにおいては,時刻t=0(sec.)で微視き裂は無限に鋭いとするため,その先端の応力 $(\sigma_{tip})$ は無限大 $(+\infty)$ である(図2).つまり,原子間結合の理想破壊応力を容易に超える高い応力が,発生した直後の微視き裂の先端にかかるとする.これが,第二相粒子において発生した微視き裂の特徴である.

(ii) 図2に示すように,時間の経過(t>0)とともに微視き 裂先端からは転位が射出され,応力の緩和が生じるとする. 微視き裂先端の応力と塑性域の分布に関しては,塑性域内の 応力を一定とする Dugdale-Bilby-Cottrel-Swinden の帯状降 伏(strip-yield)モデル<sup>(17)</sup>をベースとする.それをクリープ 現象に応用した Ewing<sup>(18)</sup>の例を参考にして,第二相粒子に おいて発生した微視き裂先端応力場の時間依存モデルへと拡



図2 JVM モデルにおける微視き裂先端近傍の応力分布.微視き裂先端の応力(σ<sub>tip</sub>)は,時刻 t=0 で無限大であり,時間の経過とともに減少していく.

張している.実際の転位はき裂面から傾いた特定のすべり面 をすべるが、ここではき裂面上に転位が配置しているという 近似の下で応力・塑性域分布を考えている.転位射出は容易 であり、射出に必要な障壁エネルギーはないものと仮定す る. ただし,転位の速度は $\sigma_{tip}$ のn乗(n=1-2)に比例する と仮定し、一つのすべり面上をすべりつつ隣り合う転位間に はある程度の間隔が必要であるため、単位時間あたりに射出 できる転位数には限界があるとする.転位射出によりその転 位のバーガースベクトル分だけき裂の開口が生じ、それによ る応力緩和によって $\sigma_{tip}$ が減少していく中で,塑性仕事 $y_p$ が増加していく.結果として、 yp はき裂発生からの経過時 間tに依存する. さらに, γ<sub>p</sub>は発生した微視き裂の長さ  $(2a_c)$ をパラメータとして含むミクロな応力拡大係数k = $\sigma_{\sqrt{\pi a_c}}$ にも依存する.なぜなら、き裂先端の応力場( $\sigma_{tip}$ )はkに依存するからである.結果として、 $\gamma_p$ は $t \ge k$ の関数  $\gamma_{\rm p}(t, k)$ として求まる.

(ii) 上記のように微視き裂先端における転位射出が生じ, その応力緩和により $\sigma_{tip}$ が減少していく中で,原子間結合切 断のプロセスも進行すると仮定する. 微視き裂先端の2つ の金属原子に対する単純な運動方程式による結合モデルか ら,切断に要する時間を推定する.原子間結合の強さを表す  $2\gamma_{int}$ から推定される限界の結合距離 $\delta$ (原子間結合力が最も 大きくなる距離)が存在し,その距離を超えて2原子が離れ れば結合切断が生じたと考え,それに要する時間を $t_B$ とす る.つまりこれは,原子間結合切断に必要な応力条件を表し ている.また $\sigma_{tip}$ は応力拡大係数kに依存するため, $t_B$ もkの関数 $t_B(k)$ として求まる.kが十分に小さい場合,原子間 結合切断が生じる以前に $\sigma_{tip}$ が理想破壊応力以下へと速やか に減少するため, $t_B$ は計算上無限大となり,原子間結合切 断すなわち微視き裂進展は生じない,ということになる.こ の限界の $k \approx k_{min}$ とする. (v)  $y_{p}(t, k)$ において $t = t_{B}(k)$ として式(4)を解くこと で、微視き裂進展のエネルギーバランス条件を満たす $k = k_{G}$ が求まる.式の両辺にkが現れるため解析的には解けず、数 値的に $k_{G}$ を求める. $k_{G} \ge k_{min}$ であれば $t_{B}(k_{G})$ が有限の値と して求まり、微視き裂進展の応力条件とエネルギーバランス 条件(式(4))の両方を満たす $k_{G}$ が求まったことになる.そ して最終的に、原子間結合切断に要する時間 $t_{B}(k_{G})$ 内に射 出された転位による塑性仕事 $y_{p}(t_{B}(k_{G}), k_{G})$ が求まる.

以上が JVM モデルの内容である.  $2\gamma_{int}$  が大きくなると, 原子間結合切断に必要な $\sigma_{tip}$ が大きくなり,射出される転位 の速度が速くなる上に,結合切断に必要な時間も長くなる. そのため,結合切断までに射出される転位数が増え, $\gamma_p$ が 大きくなるのである.

このようにして微視き裂進展に伴う塑性仕事  $\gamma_p$ は、転位 射出と原子間結合切断の挙動を通して  $2\gamma_{int}$ に複雑な形で依 存し、結果として  $\gamma_p$ は  $2\gamma_{int}$ の増加関数になる.そしてある 限界の  $2\gamma_{int}$ 以上では、き裂進展は生じなくなりき裂の鈍化 が生じるということが、微視き裂進展条件式(4)を満たす 応力拡大係数の解 k が存在しなくなることにより、数学的に 表される.つまり JVM モデルは、粒界破壊における延性脆 性遷移を数学的に表した物理モデルとなっている.一方、転 位の速度は温度にも強く依存するため、 $\gamma_p$ は温度によって も変化する.ある温度以下において、 $\gamma_p$ が小さくなり小規 模降伏条件を満たし、式(4)に解が存在するようになれ ば、それは、温度低下によって延性から脆性へと遷移したこ と(低温脆性)を意味する.

上記で説明したモデルは,詳しくは JVM モデルのうちの 静的(static)モデルであり,微視き裂は負荷応力下で瞬間的 に発生するという仮定が置かれている.これはinjected crack(射出き裂)と呼ばれるが,第二相粒子における微視き 裂の発生を模擬したものである.さらに Jokl らは,負荷応 力のない状態で存在する pre-existing crack(潜在き裂)から 出発する動的(dynamic)モデルも構築した<sup>(19)</sup>.それによる と,鉄や鉄鋼のように転位が発生しやすい材料では,き裂先 端の転位射出による応力緩和が負荷応力の増大に十分に追随 できるため,原子間結合切断は生じず,潜在き裂は進展せず に鈍化する,という結果を得ている.つまり,静的モデルと 動的モデルを合わせた JVM モデルの全体は,「鉄鋼の破壊 は第二相粒子から発生する」という実験事実を説明し得るの である.

#### (4) 微視き裂と巨視き裂

ここまでは,発生する際の長さとしてはµmオーダーであり,その先端は原子レベルで鋭い「微視き裂」を考えてきた. それに対して,通常の破壊力学試験片(曲げ試験片,Compact Tension = CT 試験片)で繰り返し応力により導入され る疲労予き裂は,その先端は原子レベルに比べれば桁違いに 大きな曲率半径を持っている.それは「巨視き裂(macrocrack)」と呼ぶべきものであり,その振る舞いは「微視き裂 (micro-crack)」とは異なる.図3にその違いを示す.通常



マクロ破壊靭性値, K<sub>Ic</sub> ミクロ破壊靭性値, K<sub>Ic</sub>

図3 微視き裂と巨視き裂の概念. ρは曲率半径. 巨視 き裂の進展がマクロな(通常の)破壊靭性値 K<sub>Ic</sub> で 表され,一つの微視き裂の進展が、ミクロな破壊 靭性値 k<sub>Ic</sub> で表される.

のマクロな破壊力学の取り扱いでは、巨視き裂の進展を考え るのみで、その先端における微視的(ミクロ)な挙動は考えな いが、粒界脆化の原因を考える際には、そのマクロな挙動と ミクロな挙動をつなげて考える必要がある.

微視き裂と違い、巨視き裂はそれ自身が原子間結合の分離 によって進展するのではなく、その先端で微視き裂の発生・ 進展を生み出す応力集中源として働く(9). つまり巨視き裂の 先端は、曲率半径が µm オーダー程度のノッチ(切り欠き)と 考えるのが妥当である. 巨視き裂の先端では, その曲率半径 が小さいため高い応力集中が生じ、応力を付加すると容易に 塑性変形が生じる.そのため,析出物等にせき止められた転 位の堆積によって、微視き裂が容易に発生する. しかし曲率 半径が小さいことから、応力集中の最大値は大きくてもその 集中範囲が狭く限定されている.そのため発生した微視き裂 は、進展できたとしてもその狭い範囲でしか進展できず、最 終的には鈍化する.一旦鈍化した微視き裂は再び進展するこ とはできず、その後も十分な応力がかかり続けるならばボイ ドとして塑性変形により成長していく. このようにして巨視 き裂の先端では、微視き裂の発生・進展・鈍化(ボイド成長) が、折り重なるように次々に生じ、全体として巨視き裂が進 展していくと考えられる.

その微視き裂の「進展」過程の量の多寡により,巨視き裂 進展に対するマクロな破壊靭性値の低下すなわち脆化の程度 が決まっていると考えられる.もし発生した微視き裂の「進 展」過程がほとんど存在しなくなれば,それは微視き裂が発 生したというよりボイドが発生したと見るべきで,ボイドの 発生・成長・連結による延性破壊が進行している状態と言え る.それは2.(3)節で述べたように,粒界凝集エネルギー  $2y_{int}$ が大きい場合や,温度が高く転位の活動が活発な場合に, $y_p$ が大きくなりすぎて微視き裂進展条件式(4)を満たすこと ができなくなるため,脆性破壊ではなく延性破壊が生じる状 態と理解することができる.

また, Griffith-Orowan-Irwin のエネルギーバランス条件 式(4)は,一つの微視的なき裂進展に対して成り立つだけ でなく,微視き裂の集合体である巨視的なき裂進展に対して も成り立つ. 巨視き裂進展の場合,式(4)の右辺は多くの 微視き裂の発生や鈍化に費やされる塑性変形エネルギーを含 む,桁違いに大きなエネルギーになるが,その塑性変形領域 の大きさが巨視き裂の長さに比べて小さければ小規模降伏条 件が成り立ち,同様の式が適用可能である.

以上,第2節全体を通して,粒界凝集エネルギー2y<sub>int</sub>の 変化がマクロな疲労予き裂すなわち巨視き裂の進展にまで影 響を及ぼしているという,ひとつのシナリオを説明した.

#### 3. 第一原理計算と二種類の破壊力学試験による解析

筆者らの最近の論文<sup>(7)</sup>において,第一原理計算によって 2y<sub>int</sub>を計算し,その結果を用いて破壊力学試験結果を整理 することで,前2節で述べたシナリオが正しいことの一つ の根拠を示した.その概要の紹介と補足的な説明を以下で行 う.

#### (1) 粒界凝集エネルギー(2y<sub>int</sub>)の第一原理計算

2次元の欠陥(粒界/表面)はその周囲の応力場やひずみ場 が非常に小さいため、対称性が高く小さいユニットセルで表 せる結晶粒界や表面の第一原理計算は、格子欠陥の中でも最 も早くから行われてきた.粒界エネルギー ygb, その粒界が 割れた時の破壊表面のエネルギー yfs, 粒界凝集エネルギー 2yint などは容易に計算できる.粒界や表面に溶質元素が存 在するときも同様であり、2yintの偏析原子による変化も計 算できる.

粒界/表面偏析エネルギーの計算結果は,実験結果と比較 すると,一致が悪いことが知られている<sup>(20)</sup>.その比較には 様々な問題が含まれており,紙面の都合で詳しくは触れない が,主に固溶状態のエネルギーの求め方に起因した問題があ るらしい.幸いにして,2y<sub>int</sub>は表面と粒界における偏析エ ネルギー差であり固溶状態のエネルギーは相殺するので,上 記の問題は影響しない.第一原理計算の結果,対象としてい る Ni-Cr 鋼を考慮した粒界に対して,以下の様な2y<sub>int</sub>の式 が得られた.

 $2\gamma_{\rm int} = 2\gamma_{\rm int}^{\rm C} - 7.2 \times 10^{18} \Delta e_{\rm p} X_{\rm gb} \quad (J/m^2)$ (5)2yfutは、被覆率0.25の炭素偏析による強化効果を含めた粒界 凝集エネルギー(4.02 J/m<sup>2</sup>)であり、偏析のない状態の値 (3.87 J/m<sup>2</sup>)より少し大きい. 7.2×10<sup>18</sup>という係数は,計算 上の偏析被覆率 $X_{gb}$ が1.0(full coverage = 飽和被覆率)のと きに粒界面の面積1m<sup>2</sup>あたり7.2×10<sup>18</sup>個の偏析原子が存 在することを意味する.計算上の飽和被覆率は,これ以上偏 析させてもエネルギーの利得がない偏析量のところで決定で きる. Δe,は、偏析原子1原子あたりの脆化能エネルギーで あり、表面と粒界における偏析エネルギーの差に対応する. この値がプラスで大きいほど、すなわち粒界より表面でエネ ルギー的に安定なほど, 脆化能力が高いことを意味する. 逆 にマイナスの値ならば, 粒界強化効果をもつことを意味す る. その計算結果を表1に示した. Ni と Cr は偏析エネルギ ーが低い上に脆化能エネルギーが小さいので、その影響は式 (5)においては無視した.

#### (2) ノッチ材の曲げ試験(ミクロな破壊靭性値 k<sub>Ic</sub>)

通常の破壊力学試験で観測される疲労予き裂すなわち巨視 き裂の進展は複雑であり、微視き裂進展の集合体であること をすでに述べた、ここで、ノッチ材の曲げ試験からひとつの 微視き裂進展の挙動を観測する方法を紹介する. 亀田 ら<sup>(21)(22)</sup>は、粒界破壊しやすい Ni-Cr 鋼(粒径 120 µm、降伏 強度 840 MPa) において Sb または Sn, P を添加した材料を 用い、疲労予き裂を入れないノッチ材を用いた曲げ試験を行 い、ノッチによる応力集中によって高まった局所破壊応力  $\sigma^*$ を,有限要素法による弾塑性解析によって求めた. 24に示すように, ノッチ材の応力集中は広くフラットなため, その中に多数の結晶粒と粒界を含む.そして,最も脆化した 一つの粒界における微視き裂の発生・進展が生じると、直ち に全体の破壊が生じるような破壊試験となっているが、これ は次のことから分かる. 均質化処理により偏析被覆率の粒界 ごとのばらつきの少ない材料と、処理しないためばらつきの 大きい材料の両方において, 粒界破面のオージェ分析から Sb, Sn, Pの偏析被覆率が求められている. その両方の材料 の粒界破壊の $\sigma^*$ が、粒界面ごとの偏析被覆率の中の最大値  $(X_{\max})$ でよく整理されるからである.

応力集中範囲が広くてフラットなため、析出物の長さを発 生した微視き裂のサイズ  $2a_c$ とし、き裂にかかる遠方負荷応 力 $\sigma$ を局所破壊応力 $\sigma$ \*で置き換え、式(4)の微視き裂進展 条件を適用する。析出物が楕円体であり界面剥離により微視 き裂が発生することから、き裂形状の補正項(f:第二種完全 楕円積分の逆数)を考えて、一つの微視き裂進展に対するミ クロな破壊靭性値  $k_{lc}$ を定義でき、それによって微視き裂進 展条件を表すことができる。

 $k_{\rm Ic} = f\sigma^* \sqrt{\pi a_{\rm c}}, w_{\rm f} = (1 - v^2) k_{\rm Ic}^2 / E = 2\gamma_{\rm int} + \gamma_{\rm p} (2\gamma_{\rm int})$  (6) 式(6)を用いることで、一つの微視き裂進展の破壊エネル ギー w<sub>f</sub>、つまり粒界凝集エネルギーと塑性仕事の和(2\gamma\_{\rm int} +

表1 脆化能エネルギー $\Delta e_p(eV/atom)$ .

С	Р	Sn	Sb	Ni	Cr
-0.51	0.38	0.99	1.36	0.07	-0.10



34 ノッチ材と予き裂材の応力分布. k/K:ミクロ/ マクロな応力拡大係数, σ<sub>22</sub>:主応力, σ<sub>y</sub>:降伏 応力.  $\gamma_p$ )を求めることができる. 塑性仕事以外にもエネルギーの 散逸があるかもしれないが, それは  $\gamma_p$ 項に含めるとする.

#### (3) 塑性仕事 yp と粒界凝集エネルギー 2yint の関係

上記で述べたように、ノッチ材の破壊力学試験及び破面の オージェ分析から、Ni-Cr 鋼の局所破壊応力σ\*及びミクロ な破壊靭性値 k<sub>Ic</sub> が, 脆化元素(Sb, Sn, P)偏析の最大被覆率  $X_{\text{max}}$ の関数として求まる.そして、 $X_{\text{max}}$ を計算上の偏析被 覆率 X<sub>gb</sub> に等しいと仮定すると,一つの微視き裂進展の破 壊エネルギー $w_{\rm f}(=2\gamma_{\rm int}+\gamma_{\rm p})$ と、 $2\gamma_{\rm int}$ の関係を得ることがで きる. その結果を図5に示した. 脆化元素の異なる w<sub>f</sub>が 2yintの関数として、1本の曲線上にまとまった. これは JVM モデルが示すように、微視き裂進展に伴う塑性仕事 yp が 2yint に依存していることを示している. こうして, JVM モデルを支持する結果を初めて得ることができたと考えてい る<sup>(7)</sup>. また, JVM モデルのパラメータを適当に選んでプロ ットした結果も重ねて図5に示したが、よく似たモデル曲 線が得られた.特に、2yintが大きくなると粒界破壊が生じ なくなる様子が、モデル曲線が途切れることでよく表されて いる.途切れるのは式(6)の微視き裂進展条件が満たされ なくなるためであり、粒界脆化における延性脆性遷移を表し ている.

## (4) CT 試験から求まるマクロな破壊靭性値 K<sub>Ic</sub> と、ミクロな破壊靭性値 k<sub>Ic</sub>の関係

通常,破壊靭性値 K<sub>Ic</sub>は巨視き裂の進展に関する量であり、巨視き裂は微視き裂の発生・進展・鈍化(ボイド成長)が 多数折り重なるようにして生じている状態と考えられる.そのため非常に複雑な状態ではあるが、微視き裂の「進展」過 程がなければ巨視き裂の進展もないため、両者には依存関係 があると考えられる.



図5 粒界凝集エネルギー( $2y_{int}$ )と微視的破壊エネルギ  $-w_f(=(1-v^2)k_{Ic}^2/E=2y_{int}+y_p)$ の関係.(室温 における)粒界破壊の実験データは Sb, Sn, P 偏 析によるもの.(低温における)劈開破壊のデータ は,脆化元素の偏析のない場合の下限として用い た.JVM モデルによりフィッティングした結果 も示した. $2y_{int}^{Cn}$ は,脆化元素の偏析のない場合の  $2y_{int}$ の最大値であり,炭素による強化効果を含む.

亀田<sup>(23)</sup>は、Ni-Cr 鋼の疲労予き裂を入れた CT 試験とオ ージェ分析を行い、多数の粒界破面における偏析被覆率の平 均値( $X_{av}$ )が $K_{IC}$ をよく支配していることを見出した.これ はノッチ材でも行ったように、均質化処理のため偏析被覆率 の粒界面ごとのばらつきの小さい試料と、未処理のためばら つきの大きな試料の両方の $K_{IC}$ が、 $X_{av}$ でよく整理されるこ とから分かる.これはおそらく、予き裂先端の最大応力は高 いが狭い応力集中範囲にその原因があると考えられる(図4 参照).2.(4)節で説明したように、多くの微視き裂の発生・ 進展・鈍化が次々に生じていく必要があるため、少なくとも 半分以上(平均偏析被覆率以上)の粒界で微視き裂進展が生じ ないと巨視き裂が全体として進展しないためではないかと考 えられるが、あまりよく分かっていないところである.

以上のように,  $K_{IC}$ は  $X_{av}$ の関数  $f(X_{av})$ ,  $k_{Ic}$ は  $X_{max}$ の関数  $g(X_{max})$ として表せる. ここで,  $X_{max} = X_{av}$ とすることで,  $K_{Ic}$ と  $k_{Ic}$ の間に以下のような関係式を導入できる.

$$K_{\rm IC} = f(g^{-1}(k_{\rm Ic}))$$
 (7)

亀田らはこの方法を用い, $K_{\rm Ic} \geq k_{\rm Ic}$ の間に相関関係がある ことを示し,さらに,予き裂先端の応力場中の徴視き裂進展 として破壊力学的な表式による説明が可能であることを示し た<sup>(23)</sup>.図6にその結果を示す.ある $k_{\rm Ic}$ の値を超えると急激 に $K_{\rm Ic}$ が増大するという非線形関係が得られている.この理 由はすでに述べたように(2.(4)節),微視き裂が進展しなくな れば巨視き裂も進展できなくなるため,巨視き裂の進展を可 能にするある閾値が $k_{\rm Ic}$ に存在するためと考えられる.

#### (5) $K_{\text{Ic}} \geq 2\gamma_{\text{int}}$ のマルチスケール関係

式(6)で表される  $k_{\rm L}$ と  $2\gamma_{\rm int}$ の関係,および,式(7)で表 される  $k_{\rm L}$ と  $K_{\rm Lc}$ の関係を組み合わせることで,最終的な,  $K_{\rm L}$ と  $2\gamma_{\rm int}$ の間の関係を導くことができる.それを図7に示 す.非常に非線形な関係が得られており,粒界破壊にはある 閾値の  $2\gamma_{\rm int}$ が存在し,その閾値以下で急激に $K_{\rm Lc}$ が減少し て粒界破壊が現れることを示している.今回の解析に用いた Ni-Cr 鋼は,わずかな脆化元素の偏析によりすぐに粒界破壊 が始まる材料であるため,その閾値は脆化元素の偏析のない ときの  $2\gamma_{\rm int}$ の最大値( $2\gamma_{\rm Ct}$ )に非常に近いところにある.こ





図7 K<sub>Ic</sub>と2y<sub>int</sub>のマルチスケール関係.図5と図6の 結果を組み合わせたもの.



図8 K<sub>Ic</sub> と平均偏析被覆率 X<sub>av</sub> との関係 (symbol),お よび,第一原理計算と破壊力学試験に基づく解析 結果 (Semi-theoretical curves).

のマルチスケール関係は,材料(および温度)に依存して決まっているため,粒界破壊しにくい材料では,その閾値はもっ と低エネルギー側にずれるだろう.

この  $K_{\text{Ic}}$  vs.  $2y_{\text{int}}$  のマルチスケール関係に,第一原理計算 から求めた式(5)の  $2y_{\text{int}}$  の式を当てはめると,それぞれの 脆化元素 (Sb, Sn, P)の偏析被覆率  $X_{\text{gb}}$  に依存した  $K_{\text{Ic}}$  の変 化を表すことができる.それを,実験で得られている  $K_{\text{Ic}}$ vs.  $X_{\text{av}}$  のデータと比較すると,両者は非常によく一致した (図 8).以上,第3節全体を通した解析によって,偏析によ る  $2y_{\text{int}}$  の変化が  $K_{\text{Ic}}$  を支配していることが明らかとなった.

#### 4. ま と め

粒界/表面における溶質元素の偏析の第一原理計算結果 と、ノッチ材棒曲げ試験、予き裂材 CT 試験という二種類の 破壊力学試験結果を組み合わせることで、粒界の電子論的な エネルギーとマクロな破壊靭性値をつなげるマルチスケール な解析を行った.その結果、粒界の凝集エネルギー(理想破 壊エネルギー)がマクロな破壊靭性値を支配しているという ことを示した.つまり、表面偏析が粒界偏析よりエネルギー 的に安定な脆化元素が粒界に偏析すると、そのエネルギー差 に応じて $K_{\text{Ic}}$ が低下することを示した.その依存関係は非常に非線形であり、 $2\gamma_{\text{int}}$ にはある閾値が存在し、それ以下で急激に $K_{\text{Ic}}$ が低下することを示した.

上記のマルチスケール関係における重要なポイントの一つ は、微視き裂先端からの転位射出量(塑性変形量)が、き裂面 の原子間結合の強さに依存するということであり、JVM モ デルはそれを説明する物理モデルである. さらにこのモデル は様々な示唆に富んでおり、鉄鋼が第二相粒子から破壊する 理由を説明するとともに、延性脆性遷移をき裂進展のエネル ギーバランス条件式(4)における解の有無により数学的に 表している(2.(3)節参照). すでに1980年に発表されたモデル でありながら、その内容がほとんど知られていないようなの で、本稿ではできるだけ詳しく解説した.

もう一つのポイントは, 微視き裂と巨視き裂の振る舞いの 違いやその相関を理解することである(2.(4)節).ただし,相 関があることは実験から確かだが,巨視き裂の振る舞いに関 する本稿の説明は筆者の想像による部分が多い.この点につ いて詳述している教科書が見当たらず,実験観察や理論的な 取り扱い,シミュレーションについても筆者はよく知らな い.最近ではき裂先端の電子顕微鏡観察やX線トモグラフ ィーによる 3D/4D 観察技術に進歩が見られるため,それら とシミュレーションの協力による今後の理解の進歩を期待し たい.

長年にわたって粒界脆化メカニズムは謎とされ、様々な仮 説が論じられてきたが、その全貌がようやく見えてきたのか もしれない.原子・電子の振る舞いから CT 試験片の挙動ま でを理解するのは容易ではないが、粒界破壊を正しく理解す るためには、本稿で説明したマルチスケール・アプローチが 必要である.そして次の重要な課題の一つに、水素誘起粒界 破壊がある.本稿で述べた考察に加えて、転位一水素相互作 用や微視き裂進展中にも動きまわる水素の効果<sup>(24)</sup>等、未解 明な点が多く残されている.第一原理計算及び分子動力学計 算,応力分布や水素拡散を取り扱うマクロなシミュレーショ ンも、その解明に果たす役割は大きいだろう.

破壊力学的な知見を提供していただいた亀田純博士に感謝 いたします.

#### 文 献

- W. C. Johnson and J. M. Blakely (eds.): Interfacial Segregation, ASM, Metals Park, OH, (1977).
- (2)南雲道彦:水素脆性の基礎-水素の振る舞いと脆化機構-,内田老鶴圃,(2008).
- (3) W. Losch: Acta Metall., **27**(1979), 1885–1892.
- (4) R. P. Messmer and C. L. Briant: Acta Metall., **30**(1982), 457–467.
- (5) R. Schweinfest, A. T. Paxton and M. W. Finnis: Nature, 432 (2004), 1008–1011.
- (6) M. Yamaguchi, M. Shiga and H. Kaburaki: Science, 307 (2005), 393–397.
- (7) M. Yamaguchi and J. Kameda: Philos. Mag., 94(2014), 2131– 2194.

- (8) C. E. Inglis: Trans. Inst. Naval Arch., 55(1913), 219–241.
- (9) T. L. Anderson(粟飯原周二 監訳, 金田重裕·吉成仁志
- 訳): 破壊力学 基礎と応用 第3版 森北出版 (2011), 26-104. (10) A. A. Griffith: Phil. Trans. R. Soc. Lond. A, **221**(1921), 163-198.
- (11) 小林英男:破壞力学,共立出版, (1993), 51-52.
- (12) E. Orowan: Rep. Prog. Phys., **12**(1949), 185–232.
- (13) G. R. Irwin: J. Appl. Mech., 24(1957), 361–364.
- (14) M. L. Jokl, V. Vitek and C. J. McMahon, Jr.: Acta Metall., 28
- (1980), 1479–1488.
  (15) M. L. Jokl, J. Kameda, C. J. McMahon, Jr. and V. Vitek: Metal Science, 14 (1980), 375–384.
- (16) J. R. Rice and J.-S. Wang: Mater. Sci. Eng. A, 107(1989), 23– 40.
- (17) B. A. Bilby, A. H. Cottrell and K. H. Swinden: Proc. R. Soc. Lond. A, **272**(1963), 304–314.
- (18) D. J. F. Ewing: Int. J. Fract., 14(1978), 101–117.
- (19) M. L. Jokl, V. Vitek, C. J. McMahon, Jr. and P. Burgers: Acta Metall., 37(1989), 87–97.
- (20) P. Lejcek, M. Sob, V. Paider and V. Vitek: Scr. Mater., 68 (2013), 547–550.

- (21) J. Kameda and C. J. McMahon, Jr.: Metall. Trans. A, 11 (1980), 91–101.
- (22) J. Kameda and C. J. McMahon, Jr.: Metall. Trans. A, 12 (1981), 31–37.
- (23) J. Kameda: Metall. Trans. A, **12**(1981), 2039–2048.
- (24) M. Yamaguchi, J. Kameda, K. -i. Ebihara, M. Itakura and H. Kaburaki: Philos. Mag., 92 (2012), 1349–1368. (Corrigendum, 92 (2012), 3121–3124).



 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
 1994年3月 東京大学大学院理学系研究科博士課程 修了
 1994年4月 特殊法人日本原子力研究所

2001年10月 米国ノースウェスタン大学 客員研究 員(1年間)

2005年10月 独立行政法人日本原子力研究開発機構 (統合改組) 2009年7月-現職

山口正剛

専門分野:固体電子論(第一原理計算),計算材料科学 ◎原子炉材料の劣化メカニズム,粒界脆化,水素脆化 研究等に従事.

\*\*\*\*\*