

液体金属脆化の元素選択性と脆化メカニズム： 第一原理計算

山口 正 剛*

1. 緒 言

融点以上の温度で液体状態になっている低融点金属に対し、触れている固体金属が引張や曲げ試験時に脆性的な破壊を起こしやすい場合があり、これを液体金属脆化と言う。固体と液体の金属の多くの組み合わせにおいて生じる。現象が極めて多彩であり、1969年の市之瀬による解説⁽¹⁾が全体を概観するのによいためまずは参照されたい。1999年のJosephらによる解説⁽²⁾は、提案された数多くの脆化メカニズムについてまとめている。

最初に液体金属脆化の大まかな分類を述べ、本稿で対象とする範囲を限定したい。まず、固体金属がその結晶粒界などに沿って液体金属中に溶け出し、何千時間もかけてマイクロサイズの亀裂を形成する場合がある⁽³⁾。それを予亀裂として応力荷重により破断する危険があり、これも液体金属脆化の一種である。しかし、腐食溶解反応による亀裂生成や劣化と言うべきであり本稿では除外する。本稿で対象とするのは、遅い歪速度でも高々数十時間以内の引張や曲げ試験において、液体金属の影響で亀裂進展するような脆化である。

そのようなあまり長くない接触時間中に、液体金属原子が固体金属中の結晶粒界に明らかに侵入していく場合がある。最も激しい脆化は、アルミニウム(Al)とガリウム(Ga)の組み合わせで生じる。Gaが融ける程度の室温において負荷応力がなくとも、液体Gaが多結晶Alの粒界に $\mu\text{m/s}$ のオーダーという高速で侵入していくことがあり⁽⁴⁾、Al格子内への拡散も認められる。結果として固体のAlはポロポロになってしまうが、これは極めて特異な例である。Gaが最終的に液体としてAl粒界に侵入していくということは、粒界を割りながら侵入することを意味し、その時点ですでに部分的

に割れている。

液体ビスマス(Bi)に触れた多結晶ニッケル(Ni)の場合、Niの結晶粒界にBiが原子として侵入し拡散していき、単原子層から多原子層の粒界偏析状態、さらには粒界で金属間化合物に近い状態になる⁽⁵⁾。高強度鋼の溶融亜鉛脆化でも同様の現象が見られる⁽⁶⁾。粒界偏析状態の場合は、不純物偏析による焼き戻し粒界脆化と同様のメカニズムで脆化すると考えられ、基本的には粒界凝集エネルギー低下による脆化と考えられる。焼き戻し粒界脆化メカニズムについては、いくつか筆者の文献があるのでそちらを参照されたい⁽⁷⁾⁻⁽¹¹⁾。

最後にこれが最も謎であるが、液体金属原子が固体金属中の粒界や粒内に入りそうもないのに、接触するだけで引張や曲げ試験時に破断しやすくなる場合がある⁽¹²⁾⁽¹³⁾。例えば水銀(Hg)は鉄(Fe)にほとんど固溶しないが航空機用の高強度D6ac鋼に対して粒界割れや粒内割れの擬劈開を引き起こす⁽¹²⁾。鉛(Pb)やビスマス(Bi)も高強度鋼にほとんど固溶せず粒界にも侵入する形跡が見られないが、粒界割れや擬劈開を引き起こす⁽¹⁴⁾。Westwoodら⁽¹⁵⁾によって描かれたシンプルな図が文献⁽¹⁾⁽²⁾のレビューに引用・転載されている。その図が示すように、液体金属原子が固体金属の原子レベルの微視亀裂先端に吸着すると、何らかの理由で固体金属原子間の結合が切断されるのではないかと1960年代から考えられていた。

脆化しやすい組み合わせとともに脆化しにくい組み合わせがあり、これは液体金属脆化の元素選択性(特異性)と呼ばれる⁽¹⁶⁾。英語ではSpecificity(特異性)と昔から称されるが、日本語では分かりやすく「元素選択性」と記した。その起源は明らかではない。脆化の生じる組み合わせの状態図には互いにほとんど固溶せず化合物も作らないという特徴があるが例外もあるため⁽¹⁾⁽²⁾、明快な説明がなされていない。元素選

* 日本原子力研究開発機構；研究主幹(〒319-1195 茨城県那珂郡東海村大字白方2-4)
Specificity and Embrittlement Mechanism of Liquid Metal Embrittlement: First-Principles Calculations; Masatake Yamaguchi (Center for Computational Science and e-Systems, Japan Atomic Energy Agency, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki)
Keywords: liquid metal embrittlement, specificity, first-principles calculations, surface adsorption, grain boundary adsorption
2023年5月9日受理[doi:10.2320/materia.62.646]

択性は脆化メカニズムを反映していると思われるため、両者の関係を明らかにすることは重要だろう。

本稿では、第一原理計算によるエネルギー論を用いた液体金属脆化の元素選択性の理解と、そこから考えられる原子論的な脆化メカニズムについて筆者の研究⁽¹⁷⁾を紹介し、論文ではできなかった様々な考察を加えたい。

2. エネルギー論からの元素選択性と脆化メカニズムの理解

(1) Rostoker らの脆化サーベイ試験

液体金属脆化の元素選択性という「脆化するかしらないか」の二者択一でイメージしがちだが、正しくは「脆化しやすいかしくないか」という意味でとらえた方が正しい。なぜならある液体-固体金属の組み合わせにおいて脆化するかしらないかは、材料や実験条件に依存するからである。例えば高強度鋼は鉛やビスマスによって脆化するが、スモールパンチテストではかなりの変形後に擬劈開する⁽¹⁴⁾。ところが後に計算結果との比較に使う Rostoker らの曲げ試験⁽¹⁶⁾では、ほとんど塑性変形しないで割れるケースを「脆化する」と判定しているため、鉛やビスマスに対して高強度鋼は「脆化しない」という結果になっている。第一原理からのエネルギー計算では材料強度や試験条件まで加味した考察がしにくいいため、できるだけ同じ条件で「脆化するかしらないか」を調べた実験が計算との比較のためには都合がよい。

その点で Rostoker らが多くの組み合わせを用いてざっと調べたサーベイ試験⁽¹⁶⁾は、第一原理によるエネルギー計算との比較に耐える数少ない実験の一つである。12~13種類の液体金属と4種の高強度合金、すなわち鉄鋼(Fe)、アルミ(Al)合金、マグネシウム(Mg)合金、チタン(Ti)合金の組み合わせについて、液体金属の融点より数十°C上の温度において曲げ試験を行い、ほとんど塑性変形しないで割れる(おそらく粒界破壊が起こる)場合を「脆化する」と判定している。これほど広範な組み合わせに対して条件をそろえた試験を行った例は他にない。ただ残念なことに、Rostoker らの著書のわずか1~2ページ以内において簡単に触れられているだけであり、その詳細を記した文献が他に見当たらない。それでも元素選択性について議論が及ぶときには必ず引用される重要な結果である。この後、計算との比較には表1の Rostoker らの試験結果⁽¹⁶⁾を使う(文献⁽¹⁷⁾の Table 1 も参照)。

(2) 第一原理計算の方法と原子論モデル

元素選択性について何か手掛かりが第一原理計算から得られないかと考えたのが、この研究のきっかけである。図1に鉄(Fe)と鉛(Pb)の例を示し、用いた計算セルの様子を示した。すなわち液体金属原子の固体金属に対する①表面吸着エネルギー、②粒界吸着エネルギー、③格子溶解エネルギーを計算した。エネルギーの基準(ゼロ)として液体金属の液体状態を取るべきだが、液体状態と固体状態のエネルギー差(潜熱)は①から③のエネルギーに比べると非常に小さく、高々

表1 Rostoker らの脆化サーベイ試験結果⁽¹⁶⁾。(オンラインカラー)

		液体金属脆化の特異性														
		液体金属の融点温度(°C)														
		-39	30	98	157	181	221	232	271	304	321	328	420	450		
		水銀	ガリウム	ナトリウム	インジウム	リチウム	セレン	錫	ビスマス	タングステン	モリブデン	鉛	亜鉛	テール		
液体金属		Hg	Ga	Na	In	Li	Se	Sn	Bi	Tl	Cd	Pb	Zn	Te		
固体金属																
鉄鋼		×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
アルミニウム合金		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	-
マグネシウム合金		×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	-
チタン合金		○	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×

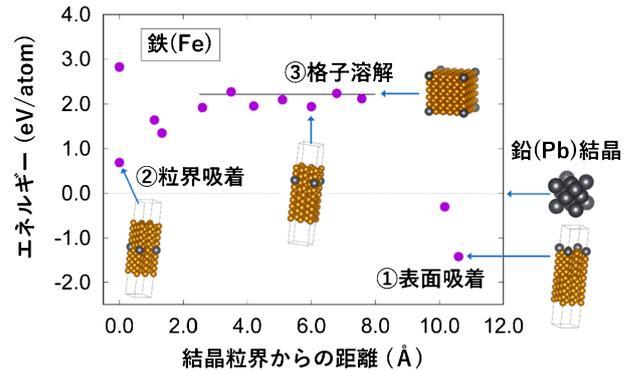


図1 計算方法と原子モデルの概略: 細長いセルは中央に粒界、両端に表面と真空領域を持つ。(オンラインカラー)

0.1 eV/atom 程度の大きさしかない。そのため固体状態のエネルギー(Pbではfcc結晶)を近似として基準にとった⁽¹⁷⁾。注意すべきは②粒界吸着エネルギーと粒界偏析エネルギーは違うものだということである。粒界偏析エネルギーは、②と③のエネルギー差のことであり、固溶した元素による脆化を考えるときには粒界偏析の起こりやすさを示す重要な物理量だが、ここでは固体金属外部の液体金属による脆化を考えるため、②の粒界吸着エネルギーが液体金属原子の固体金属粒界への侵入しやすさを示す。計算にはVASPコードを用いたが、詳細は文献⁽¹⁷⁾を参照されたい。

(3) 計算したエネルギーと脆化サーベイ試験の相関

代表的な構造材料の鉄(Fe)とアルミニウム(Al)が固体金属である場合について、①から③までの計算したエネルギーと表1の Rostoker らの試験結果(脆化/非脆化)⁽¹⁶⁾を図2に示した。明らかに、液体金属脆化の元素選択性は図2(b)(d)の①表面吸着エネルギーには相関がなく、図2(a)(c)の②粒界吸着エネルギーと③格子溶解エネルギーに相関がある。ただし、②と③のエネルギーが正の方向に大きいあるいは負の方向に大きいときには脆化が起こらず(起こりにくく)、ゼロ付近のエネルギーであるときに脆化が起こる(起こりやすい)という、にわかには理解しがたい相関を示した。特に②粒界吸着エネルギーがゼロ付近の時が脆化しやすく、その時③格子溶解エネルギーは少し正の領域に偏っているが、この理由については後で説明する。

また、図2(a)(c)において元素記号を緑色の枠で囲ってい

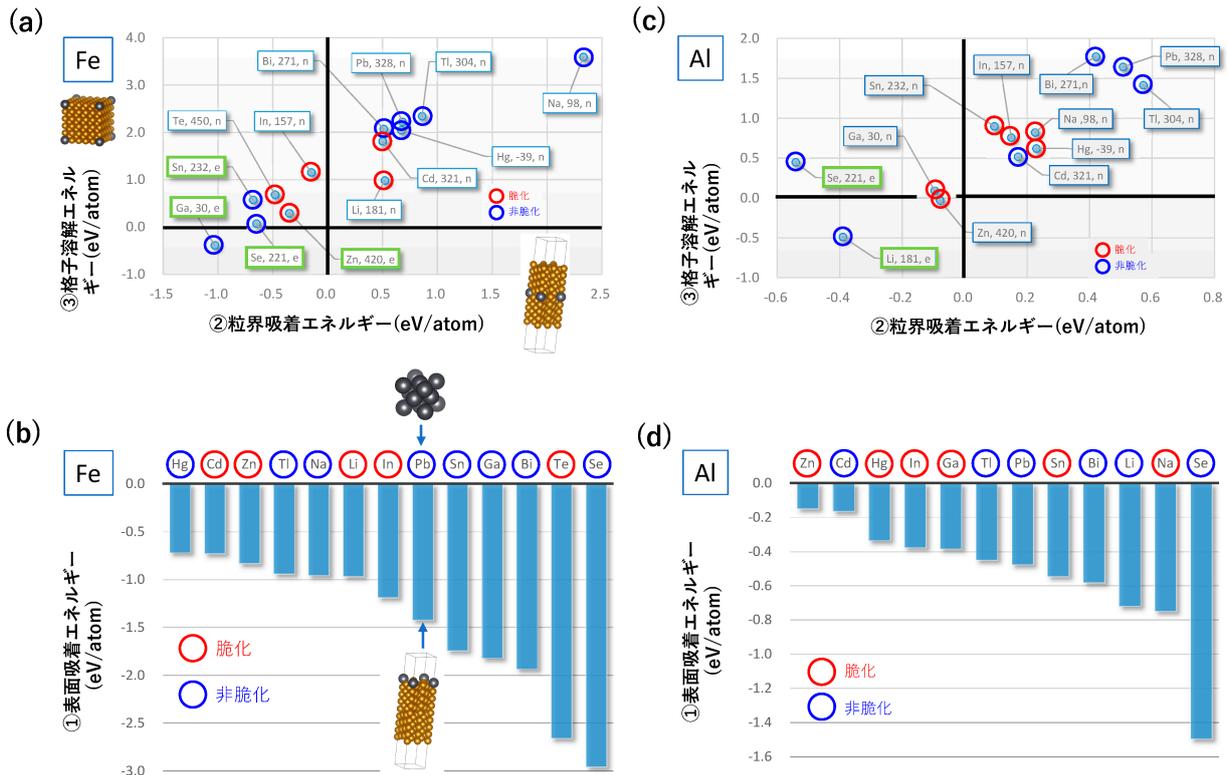


図2 エネルギー計算の結果と脆化試験の比較⁽¹⁷⁾: (a)(b)は鉄(Fe), (c)(d)はアルミニウムの結果. (a)(c)は②粒界吸着エネルギーと③格子溶解エネルギーの計算結果. 四角で囲った例えば Zn, 420, e の文字は元素記号, 融点(°C), 状態図上での化合物あり(e), なし or 不明(n)を示す. (b)(d)は①表面吸着エネルギーの計算結果. 脆化/非脆化は Rostoker らの試験結果⁽¹⁶⁾. (オンラインカラー)

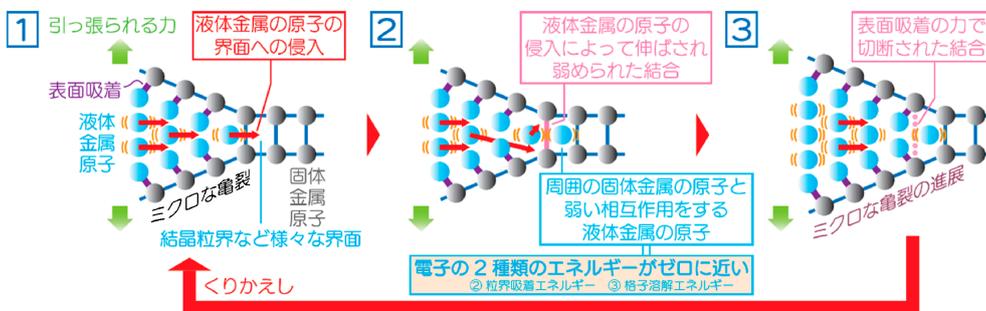


図3 液体金属脆化の原子論的メカニズムの仮説. (オンラインカラー)

る場合は, その液体金属元素と固体金属元素の組み合わせには状態図上で化合物が存在する. そのような組み合わせはグラフの左下に現れ, すなわち引力相互作用が強く, 脆化が起こりにくい. 脆化の起こる組み合わせでは化合物を作らない傾向があるが⁽¹⁾⁽²⁾, 確かにそれが表れている.

図2(a)(c)の結果から言えることは, 液体金属原子が粒界にせよ格子中にせよ, 周囲の固体金属原子と強く反発せず強く引き合うこともなく, 「弱い相互作用」をしていることが脆化の生じる必要条件になっている, というのである. Al-Cd は弱い相互作用の範囲内に位置しても脆化しないので一見例外のように見えるが, 弱い相互作用の枠外で脆化を生じている組み合わせは一つもない. つまり「弱い相互作用」は脆化の十分条件ではなく必要条件としては例外なく成り立

っている. このような相関は固体金属が Mg 合金と Ti 合金の場合にも見られる. それぞれ脆化する組み合わせが12のうち2しかないものの, 脆化する組み合わせは「弱い相互作用」をしていると言える(文献⁽¹⁷⁾の Supplement Fig. S3, S4参照).

(4) 脆化の原子論的メカニズム

上記で判明した「弱い相互作用」という脆化のエネルギー基準を原子論的にはどのように解釈したらいいだろうか. 一つの仮説にすぎないが, 筆者は図3のように考えている. ここで, 固体金属中の微視亀裂は応力負荷後の転位の活動等により発生するものと仮定する. 文献⁽¹⁾にあるように, 多少の塑性変形は脆化による破壊に先立って必要とされる. (ただ

し応力無しでも粒界が Ga の侵入だけで部分的に割れる Al-Ga の場合を除く.)

最も重要な仮説として、液体金属脆化における固体金属の微視亀裂先端の原子間結合切断には、それに先立って図3の第一段階のように液体金属原子の侵入が必要なのではないかと考えた。さらに侵入後の第二段階では、液体金属原子と周囲の固体金属原子が強く反発することなく、かつ、強く引き合って固着することも無い状態が必要と考えた。なぜなら、強い反発があればそもそも侵入できず、強い引力があると後の結合切断を阻害するからである。侵入した液体金属原子が周囲の固体金属原子と弱く相互作用しつつ、ちょうど良く固体金属格子を広げて切断しやすくすることが、第三段階における表面吸着が誘起する結合切断にとって必要条件になっているのではないだろうか。図2(b)(d)から表面吸着エネルギーはすべて負であるから、すべての組み合わせにおいて固体金属表面は液体金属原子の表面吸着によって安定化される。このため第二段階が満たされれば第三段階は容易に生じ、結合切断による微視亀裂進展が促進されると考えた。

②粒界吸着エネルギーは固体金属の粒界に液体金属原子が入り込んだ状態を表す。③格子溶解エネルギーは置換型で計算されているため適切ではないが、引き延ばされた微視亀裂先端の固体金属格子間に液体金属原子が入り込んだ状態を近似的に表すと考えている。そのように考えれば、②粒界吸着エネルギーと③格子溶解エネルギーがゼロ付近の値をとることが、上記の原子論的な結合切断メカニズムが生じるための必要条件となり、エネルギー計算と表1のRostokerらの試験⁽¹⁶⁾との相関を矛盾なく説明することができる。②粒界吸着エネルギーは粒界割れ、③格子溶解エネルギーは近似的に擬劈開などの粒内割れに対応すると考えられる。③は本来、非常に大きな引張応力下で膨張した格子に対する侵入型として計算すべきところであるが、その条件設定が難しいため、無応力下の置換型として計算したのであまり適切ではない。そのため、ゼロから正の方向に少しずれたところで脆化が起こりやすいという結果になっているのではないかと考えている。

図3のメカニズムは固体金属中に容易に入り込まない液体金属による脆化メカニズムであったが、破壊前にあらかじめ粒界に容易に入りこみ偏析状態になる場合、①表面吸着エネルギーが②粒界吸着エネルギーより低いエネルギーであれば、粒界凝集エネルギーの低下をもたらすことになり、焼き戻し脆性と同一メカニズムで脆化が生じることになる。文献⁽¹⁷⁾のSupplementのFig. S10に示したが、Mgと液体金属のいくつかの組み合わせを除いたほとんどの組み合わせで粒界凝集エネルギーを低下させる効果がある。そのため液体金属原子が入り込んでしまえば固体金属の粒界凝集エネルギー低下による脆化を引き起こしやすいはずである。破壊前に粒界に入り込むことが実験事実として確認されているのはFe-Zn, Fe-In, Al-Gaなどだが、図2(a)(c)において②粒界吸着エネルギーが少し負で極めてゼロに近い場所に位置しており、「弱い相互作用」条件を明らかに満たしつつ、液体金

属原子が粒界に引き付けられている。Al-Gaの場合は無負荷でも粒界が割れていくという特異な挙動を示すが、固液界面エネルギーを正確に計算出来ればエネルギー論的に説明可能かもしれない。逆に材料や実験条件によって脆化したりしなかったりするFe-Bi, Fe-Pb, Fe-Hgなどは、②のエネルギーが正で比較的大きく、「弱い相互作用」の範囲の境界付近に位置しており粒界に入りにくいことが示唆される。この「弱い相互作用」基準は、脆化の程度もよく反映したエネルギー基準のように思える。

3. 脆化メカニズムに関する考察

(1) 水銀脆化と1気圧水素ガスによる水素脆化

表面吸着が誘起する脆化メカニズムとして異なるアイデアも提案されているため、それについて言及し考察しておく。また水素脆化との類似も大変興味深いところであり、その点についても触れたい。以下では水銀脆化と水素脆化の驚くべき類似を示したLynchの実験⁽¹²⁾⁽¹³⁾を紹介しつつ、脆化メカニズムに関する議論を行う。

すでに述べたが、室温の大気環境では延性破壊を示す高強度のD6ac鋼は水銀に接触すると曲げ試験時に脆化を起し、1気圧水素ガスにさらされても同様に脆化を起す⁽¹²⁾。その際、鋼の焼き戻し温度によって粒界破面率が変化し破面形態も変化するが、驚くべきことにその変化は水銀と水素に対してほとんど同じように現れる。しかも、ディンプルの微細化した破壊、比較的フラットな破面の粒界破壊、ラス界面に沿うように見える擬劈開、細かいディンプルを伴う粒界延性破壊などのほとんどあらゆる破面形態が、同じように現れる。

比較的フラットな粒界破壊が焼き戻し温度400-600°C付近で顕著に現れるのは、おそらくリン(P)などの不純物の粒界偏析の増加により液体金属脆化においても粒界破壊が現れやすくなったと考えられる。純ニッケルにおいても、水銀脆化と水素脆化の破面が区別できないほど酷似することが観察されている⁽¹³⁾。

(2) Adsorption-Induced Dislocation Emission(AIDE)説

以上の結果からLynchは、水銀脆化と水素脆化の双方に共通する脆化メカニズムとしてAIDE説を考案した。これは、亀裂先端における脆化元素の表面吸着によって表面から材料内部への転位射出が盛んになり、その転位間の相互作用により亀裂先端領域で空孔生成やボイド生成が盛んになり、それによって破面が生成され亀裂が進展するというアイデアである。同じ現象を見て同じ表面吸着を原因としつつも、このような異なるアイデアがなぜ生まれたのだろうか。

Lynchは、脆性破面が完全にフラットなら微視亀裂先端における結合切断が起こっているであろうが、少しでもディンプル形状が見られるなら結合切断ではなく転位活動によるAIDEメカニズムに起因するといくつかのレビューで主張している⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾。これは筆者の私見だが、Lynchは「微視亀裂

先端では原子間結合切断と転位射出は二者択一でしか生じない」という仮定をベースとして考えているように思える。つまりいったん微視亀裂先端で結合切断が生じれば転位の射出なく継続的に切断が生じてほぼ完全にフラットな破面生成が起こるはずだと考えているようである。そのため破面に少しでも浅いディンプル形状が見られれば結合切断はないと考え、亀裂進展をすべて表面から射出された転位の活動だけから説明しようとしているように思える。

(3) 結合切断と転位射出の競合に基づく考え方

一方で、同じ破面を見つつ違う考え方をすることも可能である。Vehoffら⁽²⁰⁾は、水素ガス環境中におけるFe-3%Si単結晶や真空中で繰り返し応力を負荷して硬くしたNi単結晶の亀裂開口角度の観察から、微視亀裂先端では原子間結合切断と転位射出量のバランスで角度が決まるのではないかと提案している。すなわち、「微視亀裂先端では結合切断と転位射出が同時に(あるいは交互に)生じ得る」と考えた。これは、東田・田中による鉄の延性脆性遷移に関する理解⁽²¹⁾や、筆者の焼き戻し脆性メカニズムの理解⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾とも同じ立場である。この仮定に立つと、完全にフラットな破面は結合切断で生じ、延性的なディンプル破壊は転位の活動で生じ、その中間的な破壊は転位射出と結合切断の量のバランスで決まるというように、脆性破壊から延性破壊までを連続的に理解できるように思われる。

例えば水銀脆化でも見られる細かく浅いディンプル破壊は、亀裂先端領域で発生したポイドが大きく成長する前に結合切断による破面生成が重なった結果と考えることもできる。水銀脆化による粒界延性破壊や擬劈開も、材料組織に影響された転位の活動による変形や微視亀裂発生、ポイド生成と成長があり、そこに水銀の表面吸着誘起による結合切断が混じり合ったものとも考えることも可能ではないだろうか。

亀裂先端の原子の振る舞いは見えないので、破面が転位の活動で生成するのか結合切断で生成するのか、上記二つの立場についてどちらが正しいかは断定できない。どちらも、原子一つ一つの振る舞いから破面の形成過程を説明し、かつそれがシミュレーション等で検証されることが今のところできていないからである。ただ液体金属脆化の元素選択性(特異性)に関しては、前述のように後者の表面吸着誘起の結合切断の立場をとった方が説明しやすく、AIDE説から説明することは困難である。特に鉄の場合、表面から転位が出やすくなったとしても、らせん転位の運動は内部で熱活性化過程に支配されるはずであり、表面における転位生成の影響が内部にまで及ぶとは考えにくい。高強度鋼の結果⁽¹²⁾よりも純ニッケルの結果⁽¹³⁾の方がAIDE説の根拠としてよく引用されるのはそのためだろうか。

(4) 水素脆化メカニズムへの適用

繰り返すが、水銀は通常鉄の内部に入り込まないため、水銀は鉄製の容器にも保存される。かなりの高強度であるD6ac鋼では水銀脆化が生じる⁽¹²⁾が、焼き戻し温度の違いで

破面形態が上記のように様々変化することを考えれば、亀裂進展経路は焼き戻し温度で決まる材料組織によってほぼ決まっていると考えられる。大気中では転位の活動がまさって鈍化してしまう微視亀裂先端において、水銀はわずかに侵入し表面吸着誘起の結合切断を引き起こすという、脆性破壊を起こすための最後のひと押しの役目をするように思える。

そして焼き戻し温度を振ったときの破面形態の多彩な変化が、同じように1気圧水素ガスによる水素脆化で生じるといことは、この場合の水素の役割は水銀と同様であると考えざるを得ない。室温1気圧水素ガス環境では、鉄の格子間水素濃度はジーベルツ則から 10^{-8} 原子分率程度と非常に低いため格子欠陥トラップも濃化はするが原子分率 $H/Fe \equiv 1$ からは一桁以上低い。一方で鉄表面吸着水素は原子分率が $H/Fe \equiv 1$ の飽和濃度に近い⁽²²⁾。このことから多数ある水素脆化メカニズムの一つとして、筆者が述べた液体金属脆化メカニズムに近いものが現れても不思議ではないと思われる。

(5) 水素モバイル効果との関連

以前に筆者は鉄中の結晶粒界への水素の偏析による粒界凝集エネルギー低下を第一原理計算から示した⁽²²⁾。同時に、Riceが最初に提唱した水素モバイル効果⁽²³⁾によるさらなるエネルギー低下も示した。このモバイル効果とは、微視亀裂先端の原子間結合切断過程において、あらかじめ進展経路の粒界に偏析している水素ではなく、どこからか供給された水素が新たにとりつくことによって結合切断が容易になる効果である。1気圧水素ガスと平衡する水素固溶濃度 $H/Fe \equiv 10^{-8}$ において、鉄粒界の凝集エネルギーの粒界偏析した水素による低下は数%に満たないが、水素モバイル効果が加わると20-30%程度まで低下することが示されている(文献⁽²²⁾のCorrigendum参照)。

論文を書いた2012年当時は、微視亀裂先端に達する水素は例えば粒界を高速拡散して供給されるのではないかと、筆者は考えていたが根拠がなかった。今回改めて考えれば、水素ガス及び表面吸着水素の外部水素から微視亀裂先端へ水素が供給されると考えるのが妥当である。材料内部から亀裂が進展することもあるが、時間を経れば材料内部で発生した微視亀裂内部の表面には、外部の1気圧水素ガスと平衡する場合 $H/Fe \equiv 1$ に達するほどふんだんに水素があり、しかも微視亀裂先端のすぐそばにある。つまり材料内部で微視亀裂が発生しても十分な時間さえ経過すれば、外部水素による脆化が生じる状況と同じ状況が材料内部に再現される。詳細な原子論的過程、例えば水素ガス分子が解離して切断する鉄原子に直接とりつくのか、別の表面吸着水素原子が移動して切断する鉄原子にとりつき、それと同時に移動して空いた表面に水素ガス分子が解離吸着するのか等は明らかではないが、エネルギー論的には同じことである。

水素は鉄粒界や格子内にも容易に侵入できる。②と③のエネルギーについて水素分子を基準にとって計算すると、図2(a)においては最もゼロ点に近いところに現れ(②-0.27 eV/atom, ③0.21 eV/atom⁽²²⁾)、「弱い相互作用」のエネル

ギー基準を満たす. さらに図2(c)において, 鉄における水素の表面解離吸着の強さ(③ -0.61 eV/atom⁽²²⁾)は水銀(Hg)に近い. そのため Lynch が示した水銀脆化と水素脆化の類似は, エネルギー論的観点からは妥当に思える. 水素ガスと表面解離吸着の理論的取り扱い⁽²⁴⁾と液体金属脆化という現象⁽¹⁾⁽²⁾⁽¹⁶⁾を詳しく知れば, モバイル水素の供給源が水素ガスや表面解離吸着水素等の外部水素ではないかという考えに達する. ただし最近の水素脆化研究では, 以前と比べ材料に不純物が少なく割れにくいと思われる. 上記メカニズムは, 多量にチャージした水素の影響を受けた変形等に隠れて見えにくくなっているかもしれない.

4. 結 言

本稿では液体金属脆化の元素選択性(特異性)と脆化メカニズムについて, 筆者の計算結果とその解釈を述べた. 第一原理計算によるエネルギー論から, 液体金属脆化の元素選択性には確かに脆化基準らしきものがあり, それは固体金属に囲まれた液体金属原子が周囲と強く反発せず強く引き合うこともなく「弱い相互作用」をすることが脆化の必要条件となる, というものである. さらに, 液体金属原子の表面吸着が誘起する固体金属の微視亀裂先端の結合切断には, その前駆現象として液体金属原子の侵入とその原子が「弱い相互作用」の状態にあることが必要条件になると考えれば, このエネルギー論的な脆化基準を原子論的に説明可能である⁽¹⁷⁾. またこれは, 表面吸着元素が引き起こす脆化メカニズムの提案となっている. マクロな距離まで脆化元素が亀裂進展経路に侵入して脆化する場合もこの脆化基準の中に含まれ, 表面吸着が引張応力下の結合切断を誘起することも同じである.

高強度のD6ac鋼の水銀脆化と水素脆化の類似性について焼き戻し温度を振りつつ示した Lynch の研究⁽¹²⁾は, 重大な内容にも関わらずよく知られていない. 筆者もこの論文の存在自体は以前から知っていたが, 多くのレビューで紹介されるAIDE説にあまり納得できないためか, きちんと読んだことがなかった. 液体金属脆化の研究を始めた後に読み, その実験事実を把握した. そこからヒントを得て, 液体金属脆化メカニズムの原子論的描像を組み立てた. 同時にそれは, 水素脆化メカニズムの一つとしても提案される. さらに水素モバイル効果による粒界凝集エネルギー低下⁽²²⁾について, モバイル水素は外部水素から供給されるという視点を新たに付け加えることになった. ただし水素脆化メカニズムは非常に議論の多いところであり, 筆者の考えは単なる可能性の一つとして受け取っていただければ幸いです.

本稿で提案した微視亀裂先端の振る舞いの描像を原子論的シミュレーションで示すことができればよいのだが, 現実に近いシミュレーションにはまだ困難が多い. これ以上どうし

たらよいものかと考えあぐねているのが偽らざるところであり, 多くの方々のご意見・ご指導を賜りたいと思う. また筆者の勉強不足による思い違いもあるかと思うので, どうかご容赦いただきたい.

本稿の表1と図3は, JAEA 報道課の宇津巻竜也氏が広報 Web 用に作成したものです.

文 献

- (1) 市之瀬弘之: 日本金属学会会報, 8(1969), 235-242.
- (2) B. Joseph, M. Picat and F. Barbier: Eur. Phys. J., **AP 5** (1999), 19-31.
- (3) R. H. Hiltz: Corrosion by liquid metals, Springer US, (1970), 63-80.
- (4) W. Ludwig and D. Bellet: Mater. Sci. Eng. A, **281**(2000), 198-203.
- (5) J. Luo, H. Cheng, K. Meshinchi Asl, C. J. Kiely and M. P. Harmer: Science, **333**(2011), 1730-1733.
- (6) Z. Ling, M. Wang and L. Kong: Transactions on Intelligent Welding Manufacturing, Springer Nature Singapore Pte Ltd., (2018), 25-42.
- (7) 山口正剛: 日本金属学会誌, **72**(2008), 657-666.
- (8) M. Yamaguchi: Metall. Mater. Trans. A, **42**(2011), 319-329.
- (9) 山口正剛: ふえらむ, **15**(2010), 755-761.
- (10) 山口正剛: まてりあ, **54**(2015), 110-117.
- (11) M. Yamaguchi and J. Kameda: Phil. Mag., **94**(2014), 2131-2149.
- (12) S. P. Lynch: Acta Metall., **32**(1984), 79-90.
- (13) S. P. Lynch: J. Mater. Sci., **21**(1986), 692-704.
- (14) C. Ye, J.-B. Vogt and I. P. Serre: Mater. Sci. Eng. A, **608**(2014), 242-248.
- (15) A. R. C. Westwood and M. H. Kamdar: Phil. Mag., **8**(1963), 787-804.
- (16) W. Rostoker, J. M. McCaughey and H. Markus: Embrittlement by liquid metals, Reinhold Publishing Corporation, New York, (1960).
- (17) M. Yamaguchi, T. Tsuru, M. Itakura and E. Abe: Sci. Rep., **12**(2022), 10886.
- (18) S. Lynch: Corrosion Review, **30**(2012), 106-123.
- (19) S. Lynch: Corrosion Review, **37**(2019), 377-395.
- (20) H. Vehoff and W. Rothe: Acta Metall., **31**(1983), 1781-1793.
- (21) 東田賢二, 田中将己: 鉄と鋼, **97**(2011), 195-200.
- (22) M. Yamaguchi, J. Kameda, K. Ebihara, M. Itakura and H. Kaburaki: Phil. Mag., **92**(2012), 1349-1368. (Corrigendum, *ibid.* **92**(2012), 3121-3124.)
- (23) J. R. Rice: Effect of Hydrogen on Behavior of Materials, Metallurgical Society of AIME, (1976), 455-466.
- (24) 山口正剛, 都留智仁, 海老原健一, 板倉充洋: 軽金属, **68**(2018), 588-595.



山口正剛

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
 1994年 東京大学大学院理学研究科博士課程修了
 1994年 特殊法人日本原子力研究所
 2023年4月- 現職
 専門分野: 計算材料科学
 ◎第一原理計算を用いた構造用金属材料研究に従事.
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★