

鉄鋼材料における粒界偏析の計算科学的解析

伊藤 一 真*

1. はじめに

粒界偏析は不純物や合金元素等の溶質元素が粒界に濃化する現象であり、様々な材料特性に影響を与える重要な冶金現象である。特に鉄鋼材料では、P, Sといった不純物元素やMn等の合金元素が粒界偏析し、低温靱性を劣化させる粒界脆化がよく知られている⁽¹⁾⁻⁽⁶⁾。また鋼材の製造プロセスや使用環境から侵入する水素によって機械的特性が劣化する水素脆化においても、水素が粒界に偏析することによって生じる粒界割れが主たる原因であることがしばしばある⁽⁷⁾⁻⁽⁹⁾。他にもスクラップ中に含まれるCu, Sn, Sb等のトラップ元素によって生じる熱間延性の劣化、いわゆる赤熱脆性も粒界での割れを伴い⁽¹⁰⁾⁻⁽¹²⁾、これら元素の粒界偏析との関係が議論されている。

近年、カーボンニュートラル社会の実現に向けて、自動車用鋼板を中心に高強度化のニーズが高まっている。一方で、上述した粒界割れを伴う材料特性や製造性の劣化は、一般に材料の強度が高まるほど生じやすい⁽¹³⁾⁻⁽¹⁶⁾。したがって、今後粒界割れを伴う材料特性や製造性の劣化を抑制する材料設計の重要性が高まると考えられる。例えば、最近ではMoを微量添加し、粒界偏析させることで、高強度マルテンサイト鋼の水素偏析による粒界割れを抑制し、耐水素脆化特性を向上させることが可能であると報告されている⁽⁷⁾⁽¹⁷⁾。このように上記のような材料設計を志向する場合、粒界偏析の制御が重要になる。特に、種々の溶質元素の偏析によって決定される粒界の化学組成が重要な制御因子であると想定されるため、ある溶質元素が含有量および熱処理プロセスに応じてどの程度粒界に偏析するのかを知ることは非常に重要である。

鉄鋼材料における粒界偏析は古くはオージェ電子分光法によって精力的に調査され⁽¹⁸⁾、近年では透過型電子顕微鏡⁽¹⁹⁾や3次元アトムプローブ⁽²⁰⁾によって、より定量的に粒界偏

析が評価できるようになってきた。しかしながら、Feは原料中に不純物として、数ppmレベルのC, Bを含み、これらは非常に高い粒界偏析傾向を持つため⁽¹⁾、これらの元素の影響を取り除いた評価は難しい。また粒界偏析は後に示すように一般に粒界の性格に強く依存するため、いずれの分析手法においても、統計的に意味のある情報を得るためには多大な労力を要する。結果として、現在でも粒界偏析を制御するうえで十分な実験データがあるとは言い難い⁽¹⁸⁾。

これに対し、粒界偏析は一般に粒界から数原子層の局所領域で生じると考えられ、第一原理計算や分子動力学法といった原子スケールの計算科学手法により、非経験的な解析が可能であり、これまで多くの研究がなされてきた⁽²¹⁾。本稿では、その一例として、鉄鋼材料における粒界偏析の計算科学的解析に関する著者らの最近の研究を紹介する。

2. 原子間ポテンシャルを用いた α -Fe多結晶粒界におけるCrおよびMnの粒界偏析予測⁽²²⁾⁽²³⁾

Feは911°C以下ではbcc構造の α -Feであり、770°C以下では強磁性である。 α -Feの低温靱性が粒界割れに支配される場合、溶質元素添加による低温靱性の変化においては、多結晶における溶質元素の平均粒界偏析量と延性脆性遷移温度の変化に比例の関係があることが知られている⁽¹⁾。ここの多結晶の平均粒界偏析量は、高真空下の低温で粒界破壊させることで得られた破面に対し、オージェ電子分光法によって数十の粒界の溶質元素組成を分析し、平均化することで算出される⁽²⁴⁾。そのため材料設計において、各元素の添加量、温度に応じた多結晶における平均粒界偏析量に関するデータは粒界偏析制御において重要な基礎データとなるが、サンプル作成および測定に多大な労力を要するため実験データは十分にない。そこで多結晶の平均粒界偏析量を非経験的に予測する手法の構築が求められていた。

* 日本製鉄株式会社 先端技術研究所；主幹研究員(〒293-8511 富津市新富20-1)
Computational Analysis of Grain Boundary Segregation in Iron and Steel; Kazuma Ito (Advanced Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corporation, Futtsu)
Keywords: grain boundary, segregation, steel, first-principles calculation, atomic modeling, interatomic potential
2023年5月11日受理[doi:10.2320/materia.62.664]

粒界偏析量の非経験的な予測に関しては、第一原理計算を用いた偏析エネルギーの計算がしばしば用いられる⁽²¹⁾。粒界に対する偏析エネルギーは溶質元素が粒内に存在した場合と粒界に存在した場合のエネルギーの差として計算することができる。そして得られた偏析エネルギーを粒界偏析を記述する統計力学モデルである Langmuir-McClea の式⁽²⁾に代入することで、添加量と温度に応じた熱平衡状態における偏析量を計算することができる。α-Fe においては、Σ3(111) 対称傾角粒界を用いた第一原理計算による偏析エネルギーの計算によって、α-Fe 多結晶粒界における種々の溶質元素の偏析エネルギーの大小関係がよく再現されていることが示されており⁽²⁵⁾⁻⁽³⁰⁾、各元素の粒界偏析傾向の調査や粒界偏析および粒界脆化の機構解明に役立てられてきた。一方で、定量的には Σ3(111) 対称傾角粒界などの特定の粒界に対する計算で得られた偏析エネルギーおよびそこから計算される偏析量と多結晶粒界の実験値の間には乖離があることが指摘されており⁽³¹⁾、これまで十分な精度で多結晶の粒界偏析を予測可能な手法は確立されていなかった。

一方、最近では、第一原理計算の計算結果を再現するように構築された比較的精度の高い原子間ポテンシャルが開発されており、それを用いた α-Fe 中の粒界偏析の解析が多数報告されている⁽³²⁾⁻⁽³⁵⁾。原子間ポテンシャルは第一原理計算に比べて、計算コストが極めて低いため、原子数の大きい粒界モデルの偏析エネルギーの計算が可能であり、かつそれを多数実施することも容易である。そのため、溶質元素の粒界偏析傾向の網羅的な調査や、粒界偏析エネルギーの粒界性格依存性および偏析サイト近傍の局所原子構造との関係の調査などに役立てられている。しかしながら、多結晶粒界における平均的な偏析エネルギーおよび偏析量を十分な精度で予測可能な手法は確立されていなかった。

この課題に対し、著者らは多結晶における平均粒界偏析量の予測精度を向上させる予測手法として、ナノ多結晶粒界モデルを用いた粒界偏析予測手法を提案した⁽³⁶⁾⁽³⁷⁾。その中で、粒界の原子構造が結晶粒径に殆ど依存しないことに着目し⁽³⁸⁾、一般的に μm オーダーの粒径の多結晶金属材料の粒界を、原子レベル計算が可能なランダムな結晶方位を有するナノ多結晶体の粒界でモデル化する。その上で第一原理計算に立脚した原子間ポテンシャルで網羅的に計算した粒界偏析エネルギーを用い、多結晶における平均粒界偏析量を計算する。以降では構築した手法を実験結果が存在する α-Fe における Cr, Mn の粒界偏析に適用し、測定領域に対応した粒界偏析量を計算することで、実験結果と比較し、計算手法の妥当性を検証した結果について示す⁽²²⁾⁽²³⁾。

図 1 には用いたナノ多結晶粒界モデルを示す。粒界モデルは、初期構造を Voronoi 分割の手法⁽³⁹⁾⁽⁴⁰⁾を用いて作成し、分子動力学計算で構造緩和することによって得た。得られた粒界モデルは平均結晶粒径が 5.0 nm で、964 個の異なる粒界で構成されるナノ多結晶体である。得られたナノ多結晶体の結晶方位差のヒストグラムは完全ランダムな方位を仮定した Mackenzie の分布に近いことを確認している。この粒界モデルを用いて、それを構成する全ての原子サイト、約 191 万サイトにおける Cr および Mn の偏析エネルギーを計算し

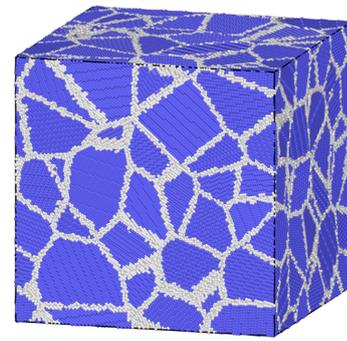


図 1 α-Fe のナノ多結晶粒界モデル。球は Fe 原子を表し、白色の球は対称の Fe の原子環境が bcc のそれと異なるものを示す。計算セルのサイズは 28.6 nm × 28.6 nm × 28.6 nm である。平均結晶粒径は 5.0 nm で、964 個の異なる粒界で構成される⁽²²⁾⁽²³⁾。(オンラインカラー)

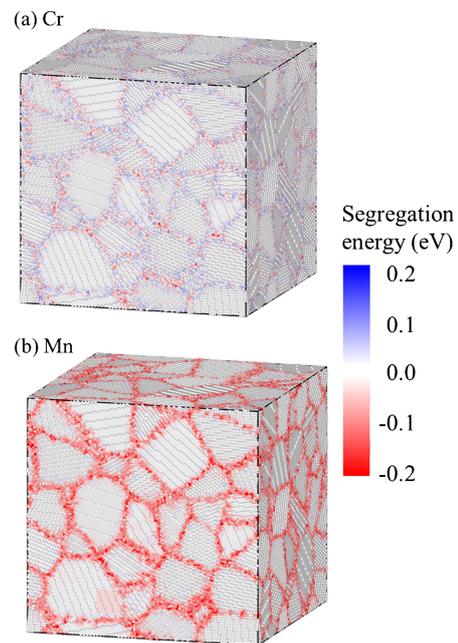


図 2 ナノ多結晶粒界モデルにおける各サイトの (a) Cr の偏析エネルギーおよび、(b) Mn の偏析エネルギー。負の大きな値ほど対象のサイトに高い偏析傾向を持つことを意味する⁽²²⁾⁽²³⁾。(オンラインカラー)

た。ここでは Lee らが提案した Fe の第 2 隣接原子を考慮した修正埋め込み原子法 (Second Nearest-neighbor Modified Embedded Atom Method; 2NN MEAM) ポテンシャル⁽⁴¹⁾をベースに構築された Fe-Cr⁽⁴²⁾ および Fe-Mn⁽⁴³⁾ の 2NN MEAM の二元系ポテンシャルを用いた。

図 2 には各原子サイトの Cr および Mn の偏析エネルギーを対応する座標にカラーマップとして示した。ここで、白色は偏析エネルギーがゼロであることを意味し、負の大きな値ほど対象のサイトに高い偏析傾向を持つことを意味する。この結果からも偏析エネルギーは原子サイトに大きく依存することがわかる。いずれの元素についても、粒界中心から離れた距離における偏析エネルギーはゼロに近く、粒界中心に近づくにしたがって、偏析エネルギーの絶対値は大きくなる傾向を示す。図 3 には、一例として、三つの異なる粒界における、粒界からの距離に対する各元素の偏析量を示す。ここ

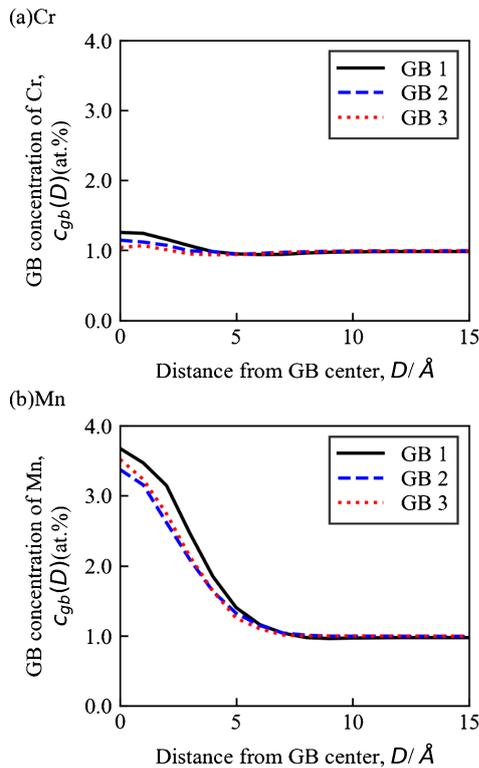


図3 粒内の溶質濃度が1.0 at%の場合、550°Cの熱平衡状態におけるナノ多結晶粒界モデル中の三つの粒界(GB)についての、粒界中心からの距離と(a) Cr濃度、および(b) Mn濃度の関係⁽²²⁾⁽²³⁾。(オンラインカラー)

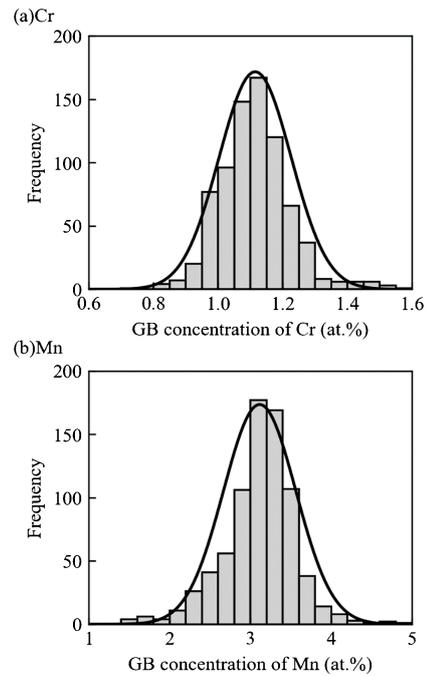


図4 粒内の溶質濃度が1.0 at%で550°Cの熱平衡状態におけるナノ多結晶粒界モデル中の(a) 粒界Cr濃度、および(b) 粒界Mn濃度についてのヒストグラム⁽²²⁾⁽²³⁾。

表1 α -Fe ナノ多結晶粒界モデルを用いて計算したCrおよびMnの平均偏析エネルギーと α -Fe多結晶における平均偏析エネルギーの実験値の比較⁽²²⁾⁽²³⁾。実験値は低炭素鋼のGuttmannらのオージェ電子分光法による測定結果⁽⁴⁴⁾。

Element	Segregation energy /eV	
	This work	Exp. ⁽⁴⁴⁾
Cr	0.01	0.00
Mn	0.08	0.08

で、偏析量は各サイトの偏析エネルギーから、各サイトにおける熱平衡状態における溶質元素の存在確率をLangmuir-Mcleanの式を用いて算出し、それを粒界中心からの距離ごとに平均化することで得た。ここでは比較に用いる実験⁽⁴⁴⁾における偏析エネルギーの測定条件に合わせ、550°Cにおいて各溶質元素の粒内濃度を1.0 at%とした場合について計算した。Mnは粒界中心に向かって単調に偏析量が増加し、いずれの粒界においても粒界中心では3.0 at%を越える偏析量となっている。一方、Crでは粒界中心近傍でも粒内組成からの変化は小さく、いずれの粒界においても粒界中心でわずかに1.0 at%を越える程度の偏析量である。

図4には、ナノ多結晶粒界モデルにおける各粒界の一原子径領域(2.5 Å)(0.25 nm)の偏析量についてのヒストグラムを示す。これらの結果は、全ての粒界について図3に示したような粒界からの距離に対する偏析量を計算し、そこから算出したものである。各粒界の偏析量は、粒界毎に大きく変化することがわかるが、ヒストグラムはいずれの元素においても正規分布に近い分布となっている。各粒界の偏析量の平均値として得られた多結晶の平均偏析量は、CrおよびMnについて、それぞれ1.11 at%と3.11 at%であった。表1には得られたCrおよびMnの多結晶における平均偏析量、粒内濃度、温度をLangmuir-Mcleanの式に代入し、偏析エネルギーについて解くことによって得られた多結晶の平均的な偏析エネルギーを示す。併せてGuttmannらの多結晶粒界における偏析エネルギーの実験結果⁽⁴⁴⁾を示す。得られた偏析エネルギーはCr, Mnについてそれぞれ0.01 eV, 0.08 eVであ

り、実験結果と良く一致している。なお同じ粒界の作り方で、異なる粒界モデルを作成し、同様に多結晶の平均偏析量を計算することで、0.01 at%の範囲で一致することを確認している。

以上のように、信頼できる原子間ポテンシャルが存在する系においては、各粒界サイトの偏析エネルギーを考慮したうえで、偏析量の粒界性格依存性および、測定領域に合わせた偏析量を算出することで、実験と良い一致が得られることがわかった。

3. 原子間ポテンシャルを用いた α -Fe多結晶粒界における水素の偏析状態の原子レベル解析⁽⁴⁵⁾

1章で述べたように鉄鋼材料の高強度化に伴い、粒界割れを伴う水素脆化の課題が顕在化している⁽⁷⁾⁻⁽⁹⁾。しかしながら、水素の実験的な観察は難しく、水素の粒界偏析、特に多結晶粒界における水素の偏析状態は十分理解されていない。鉄鋼材料は多結晶であるため、水素の粒界偏析およびそれによって引き起こされる水素脆化のメカニズムの調査や、耐水

素脆化特性に優れた高強度鋼の開発において、 α -Fe 多結晶粒界における水素の粒界偏析挙動を理解することは極めて重要である。しかしながら、 α -Fe 多結晶における水素の粒界偏析について計算科学の視点からアプローチした研究は著者が知る限り存在しなかった。実験的には、例えば Ono らの純 Fe をベースとした実験で、多結晶粒界における水素の結合エネルギーが測定されている⁽⁴⁶⁾。ここでの結合エネルギーは、 α -Fe 粒内における水素の最安定サイトである四面体の侵入型サイトを基準とした場合の粒界にトラップされた、あるいは偏析した際のエネルギーの低下幅を意味しており、以下では基本的に偏析エネルギーと呼ぶことにする。この研究によれば、多結晶粒界における水素の偏析エネルギーは -0.52 eV であることが示されている。一方、原子スケールで見れば多結晶粒界の各偏析サイトにおける水素の偏析エネルギーは、水素の周囲の局所原子環境に依存して大きく変化する⁽⁴⁷⁾。しかしながら、多結晶粒界における偏析エネルギーと局所原子間環境の関係はわかっていない。特に粒内において侵入型溶質元素の存在位置としては、四面体サイト、八面体サイトの可能性があるものの、粒界においてはどのような侵入型サイトで安定化するのかも不明である。したがって、実験で測定された -0.52 eV に対応する偏析サイトや、鉄鋼材料において実際に粒界割れを引き起こす場合の水素の偏析サイトの詳細はわかっていない。そこで、前章で述べたナノ多結晶粒界モデルを用いた粒界偏析の解析手法を、侵入型元素の取り扱いが可能な形に拡張し、 α -Fe 多結晶における水素の粒界偏析挙動を解析した⁽⁴⁵⁾。

粒界モデルは前章で述べたものと同様の方法で構築した。侵入型サイトにおける偏析エネルギー計算においては粒界モデルの原子構造から、侵入型サイトの候補位置を特定し、溶質原子の初期配置として与える必要がある。ここでは、四面体相当の侵入型サイトの候補位置を特定する方法として、各 Fe 原子領域を Voronoi 分割してできる Voronoi 多面体の頂点を、候補位置として与える方法を採用した⁽⁴⁸⁾。これに加えて、八面体相当の侵入型サイトの候補位置を特定する方法として、任意の原子から次近接相当の距離にある原子を特定し、それとの中点を侵入型サイトの候補位置として求める。次近接相当の原子の特定においては、ある原子から、 2.66 Å (0.266 nm) 以上、 3.45 Å (0.345 nm) 未満の原子として候補位置を探索した。得られた候補位置が互いに 0.2 Å (0.02 nm) 未満にある候補サイトは、その一方を取り除いた。こうして得られた四面体相当サイトおよび八面体相当サイト個数のナノ多結晶粒界モデルにおける Fe 原子個数の比は、 5.9 および 3.0 であり、 α -Fe の完全結晶の場合の 6 および 3 と良く対応した。

得られた侵入型候補サイト約1700万サイトにおける水素の偏析エネルギーを計算した。偏析エネルギーの計算に Mendev らが提案した Fe の埋め込み原子法 (Embedded Atom Method; EAM) ポテンシャル⁽⁴⁹⁾をベースに構築された Fe-H の二元系の EAM ポテンシャル⁽⁵⁰⁾を用いた。これらのポテンシャルは第一原理計算の結果をよく再現するように構築されており、水素の溶解エネルギーやその静水圧および単軸の応力に対する依存性を良く再現する⁽⁵⁰⁾。偏析エネ

ルギーは、対象のサイトに水素を配置した場合のエネルギーの変化と、 α -Fe の完全結晶中の四面体サイトに水素を配置した場合のエネルギー変化の差から計算した。これらの計算においても、共役勾配法で原子位置を最適化した。得られた偏析エネルギーにおいては、異なる水素の初期配置の計算結果が同一の水素の座標と偏析エネルギーを示す、いわゆる縮退が生じる場合がある⁽⁴⁸⁾。この縮退を取り除くために、二つのサイトの計算結果について、構造緩和後の水素の座標が 0.1 Å (0.01 nm) 未満かつ偏析エネルギーが 0.01 eV 未満であったものについて、片方の結果を取り除いた。なおナノ多結晶粒界モデルでは粒界三重線の体積分率が⁽⁵¹⁾、これが μm オーダーの多結晶から得られた実験結果との誤差を生む可能性がある⁽⁵²⁾。ここでは構造緩和後の水素と各粒界との距離を計算し、対象の水素について、最も近い粒界と次に近い粒界からの距離がいずれも 5.0 Å (0.50 nm) 以内の場合に粒界三重線の影響を含むと考え、その結果を取り除いた。

図 5 (a) には粒界からの距離ごとに、水素の偏析エネルギーの平均値とその標準偏差を示した。粒界中心から離れた距離における偏析エネルギーはゼロに近く、標準偏差も小さい。粒界中心に近づくにしたがって、偏析エネルギーの平均値は負に大きくなり、標準偏差も大きくなる。図 5(b) には四面体サイトおよび八面体サイトごとに、粒界からの距離に対し、水素の偏析エネルギーの平均値とその標準偏差を示した。粒界中心から 15.0 Å (1.50 nm) 離れた距離における偏析エネルギーは四面体サイトにおいては 0.00 eV であり、十分に粒内に近い状態になっている。そして粒内の結果と同様に

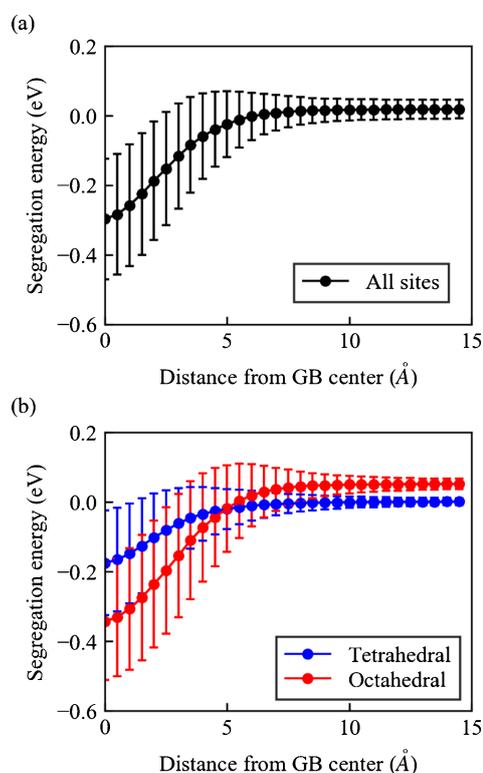


図 5 ナノ多結晶粒界モデルにおける各粒界中心からの距離と水素の偏析エネルギーの関係。(a) は全てのサイト、(b) は四面体サイトに偏析した水素と八面体サイトに偏析した水素を分類して示す⁽⁴⁵⁾。(オンラインカラー)

八面体サイトにおいては四面体サイトより不安定であり、平均値は小さい正の値となっている。四面体サイトおよび八面体サイトの平均偏析エネルギーは、粒界中心から 5.0 Å (0.50 nm) より離れた領域では、それぞれ 0.01 eV 以上および 0.00 eV 以上となる。このことは平均偏析エネルギーや粒界三重線の影響の閾値として、5.0 Å (0.50 nm) を設定することの妥当性を示している。興味深いことに、粒界中心に近づく、四面体サイトと八面体サイトの平均偏析エネルギーの大小関係は逆転し、粒界中心では四面体サイトで -0.17 eV であるのに対し、八面体サイトでは -0.34 eV となる。このように粒界近傍では、粒内と異なり、四面体サイトよりも八面体サイトの方が水素が安定化することがわかった。

次に実験結果と比較することで計算結果の妥当性について議論する。図 6 には 300 K において、粒内水素濃度を、 1.0^{-4} mass ppm, 1.0^{-3} mass ppm, 0.01 mass ppm と変化させた場合の対象の偏析エネルギーのサイトに偏析している水素の個数の期待値を示す。ここでも各サイトの水素の存在確率は Langmuir-Mclean の式で計算した。これは水素間の相互作用は考慮していないことを意味する。Ono らの実験における粒内水素濃度の値は不明であるが、 1.0^{-4} mass ppm よりも小さいと想定される⁽⁴⁶⁾。粒内水素濃度が 1.0^{-4} mass ppm と小さい場合には、偏析エネルギーが特に負に大きいサイトのみに偏析し、 -0.56 eV あたりにピークを持つ。この値は上述した Ono らが求めた多結晶粒界における水素の結合エネルギーである -0.52 eV⁽⁴⁶⁾ とよく一致しており、本計算結果の妥当性を示唆する。

次に各サイトの偏析エネルギーと局所原子環境の関係について議論するとともに、水素の主要な偏析サイトの局所原子構造を明らかにする。例えば、高強度自動車用鋼板における水素脆化は、常温付近の温度において、水素含有量が 0.1 mass ppm 程度の場合に生じる⁽⁷⁾。この場合、転位や析出物など粒界以外の水素の偏析サイトも存在するため、粒内の水素濃度としては、0.1 mass ppm よりも数桁以上小さい値になると想定される。そして図 6 に示したように、水素の偏析サイトは例えば 1.0^{-4} mass ppm の場合のように、偏析エ

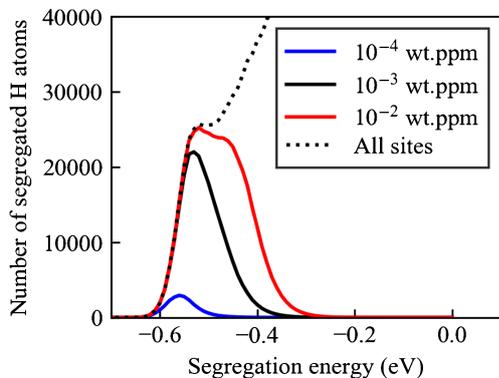


図 6 ナノ多結晶粒界モデルにおいて 300 K の熱平衡状態で横軸に対応する偏析エネルギーのサイトに偏析した水素の個数の期待値⁽⁴⁵⁾。粒内水素濃度が 1.0^{-4} mass ppm, 1.0^{-3} mass ppm および 0.01 mass ppm の場合。破線は横軸に対応する水素の偏析エネルギーを持つサイトの総数。(オンラインカラー)

ネルギーが -0.50 eV 以下サイトに主に偏析すると想定される。そこで以下では -0.50 eV 以下の偏析エネルギーをもつ偏析サイトの局所原子環境を詳細に調査する。

図 7 (a) には粒界中心から 5.0 Å (0.50 nm) 以下の領域に属するサイトについて、偏析エネルギーに関するヒストグラムを示す。また粒界中心から 5.0 Å (0.50 nm) 以内に属するサイトについての配位数に関するヒストグラムを図 7 (b) に、Voronoi 体積に関するヒストグラムを図 7 (c) に示す。ここでは -0.50 eV 以下の偏析エネルギーを持つサイトについてのヒストグラムをハイライトして示している。図 7 (b) から、 -0.50 eV 以下の偏析エネルギーを持つサイトのほとんどは配位数が 6、すなわち八面体サイトに属していることが

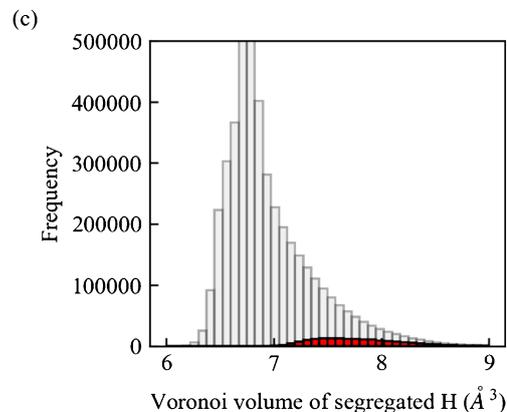
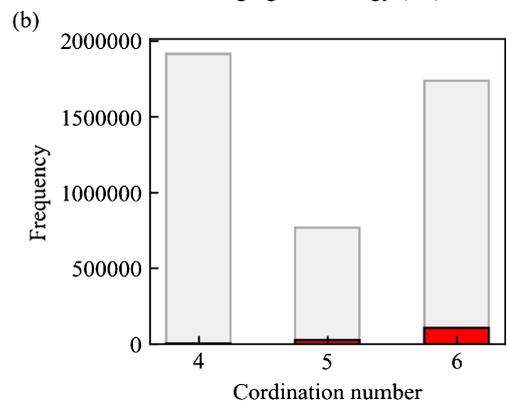
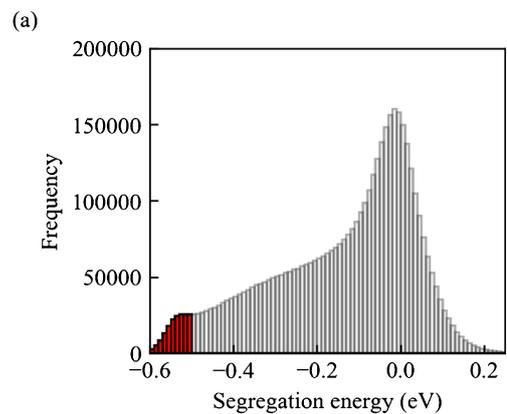


図 7 ナノ多結晶粒界モデルの各粒界中心から 5.0 Å (0.50 nm) 以内における、各サイトに存在する水素の (a) 偏析エネルギー、(b) 配位数および (c) Voronoi 体積についてのヒストグラム。 -0.50 eV 以下の偏析エネルギーを持つサイトについてはそれぞれのヒストグラムにてハイライトして示す⁽⁴⁵⁾。(オンラインカラー)

わかる。また図 7(c)の結果から -0.50 eV 以下の偏析エネルギーを持つサイトは、Voronoi 体積が 7.0 \AA^3 以上のサイトに存在していることがわかる。これらの結果から、 α -Fe 多結晶粒界における水素の主要な偏析サイトは、Voronoi 体積が 7.0 \AA^3 以上である八面体サイトであることがわかった。ただし、鉄鋼材料には一般に C が含まれ、水素と同様に八面体サイトに偏析することが想定されるため、これらのサイトは C に占有され、水素が偏析できない可能性がある。水素と炭素の競合偏析の調査は今後の課題である。

次に偏析エネルギーと局所原子環境の関係について解析するとともに、水素の主要な偏析サイトの局所原子環境を明確にする。図 8 (a)には四面体サイトおよび八面体サイトに偏析した水素ごとに、偏析エネルギーと構造緩和後の水素の Voronoi 体積の関係を示した。四面体サイト、八面体サイトのいずれの場合も偏析エネルギーと Voronoi 体積はよく相関しており、Voronoi 体積が大きいくほど偏析エネルギーが負に大きくなる傾向にある。その依存性を見ると、特に Voronoi 体積が 7.5 \AA^3 未満の領域について、八面体サイト

に偏析した水素の偏析エネルギーの方が、四面体サイトにおけるそれよりも Voronoi 体積に対する依存性が強いことがわかる。結果として、図 7(b)に示したように偏析エネルギーが -0.50 eV 以下のサイトは、そのほとんどが八面体サイトに偏析した水素によってもたらされている。

偏析エネルギーの Voronoi 体積に対する依存性が粒界近傍のどのような結晶構造の変化に起因するのかを議論するため、図 8(b)には、八面体サイトに偏析した水素ごとに、偏析エネルギーと構造緩和後の水素の Voronoi 体積の関係に加えて、 α -Fe に等方的あるいは単軸の歪みを与えた結晶構造の八面体サイトに水素を配置した場合のエネルギー変化も示している。ここでエネルギーの基準は、偏析エネルギーと同じであり、無歪みの α -Fe において四面体サイトに水素を配置した場合のエネルギーである。偏析エネルギーの Voronoi 体積依存性は、特に Voronoi 体積が 6.5 \AA^3 から 7.0 \AA^3 を超える領域、すなわち偏析エネルギーでは -0.50 eV 程度までの領域において、八面体サイトの短軸方向に一軸の引張歪みを加えた場合のエネルギー変化(図 8 中三角のプロット)とよく対応している。この結果は、粒界の八面体サイトにおける偏析エネルギーが主として短軸方向に一軸に歪んだ結晶構造によってもたらされていることを示している。この結晶構造は、bcc 構造が粒界中心近傍で弾性的に歪んだことによって生じる、あるいは異なる結晶粒間の非整合性によって生じる可能性がある。一方で、Voronoi 体積がこれより大きい領域では偏析エネルギーの Voronoi 体積に対する依存性は緩やかになり、八面体サイトの短軸方向に一軸の引張歪みを加えた場合のエネルギー変化からの乖離が生じている。これは Voronoi 体積が特に大きい値を持つ偏析サイトを粒界近傍で形成するためには、短軸方向に一軸に歪んだだけでなく、その他の軸方向に対する歪み成分も必要となることを示している。そしてこの領域における他の軸方向に対する歪みは水素の安定性に大きな影響を与えないことを意味している。

以上のように、 α -Fe 多結晶における水素の主要な偏析サイトは、Voronoi 体積が 7.0 \AA^3 の八面体サイトであり、その偏析エネルギーは主として短軸方向に一軸に歪んだ結晶構造によってもたらされていることがわかった。このように、ナノ多結晶粒界モデルを用いた解析手法は、多結晶粒界における溶質元素の偏析傾向の予測のみならず、その偏析のメカニズムの原子レベルでの理解においても有用である。

4. 第一原理計算を用いた γ -Fe における粒界偏析予測⁽⁵³⁾

前節までで述べた計算は α -Fe における粒界偏析についてである。一方、1 章で述べた高強度鋼における Mo の粒界偏析は、高温の fcc 構造の γ -Fe の状態で生じ、それが急冷により、維持されたものである⁽⁷⁾。また赤熱脆性は γ -Fe の温度域で生じ、 γ -Fe 粒界の割れを伴う⁽¹⁰⁾⁻⁽¹²⁾。このように、粒界偏析の制御においては、 α -Fe に加えて、 γ -Fe における粒界偏析を理解することが必要である。しかしながら、 γ -Fe は高温における安定相であるため、溶質元素の粒界偏析

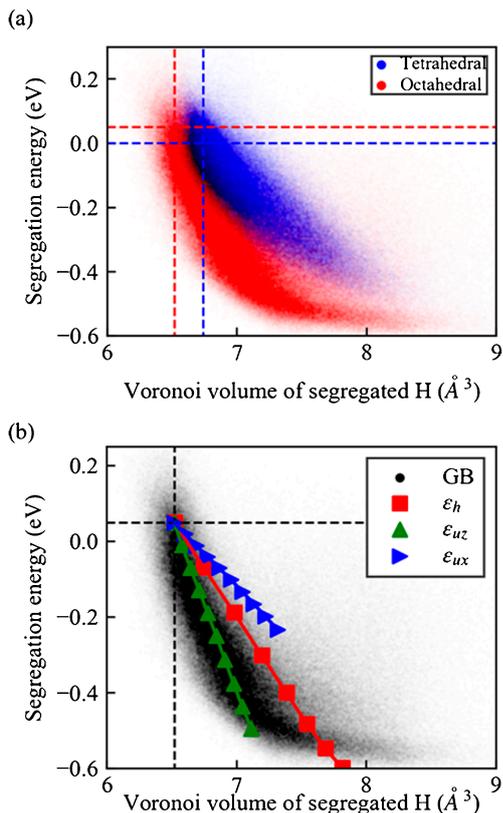


図 8 ナノ多結晶粒界モデルにおける水素の偏析エネルギーと構造緩和後の水素の Voronoi 体積の関係。(a)は全てのサイトについて示している。破線は、粒内のそれぞれのサイトの偏析エネルギーと Voronoi 体積を示している。(b)には α -Fe に歪みを与えた結晶構造の侵入型サイトに水素を配置した場合のエネルギー変化と Voronoi 体積の関係も併せて示している。四角は等方的な歪みを加えた場合のエネルギー変化。三角、右向き三角は、それぞれ八面体サイトに存在する水素からみた短軸方向、長軸方向に一軸の歪みを加えた場合のエネルギー変化。エネルギーの基準はいずれも、無歪み α -Fe において四面体サイトに水素を配置した場合のエネルギーである。(オンラインカラー)

傾向についても、ほとんど知見がない⁽¹⁸⁾。また粒界偏析が生じる温度域で γ -Feは常磁性であるため、第一原理計算における常磁性の取り扱いの難しさから、研究例はほとんどない。そのため、当然ながら第一原理計算に基づいて構築された信頼性の高い原子間ポテンシャルも存在しない。

そこで著者らは常磁性 γ -Feにおける粒界偏析を第一原理計算で系統的に調査するための磁気状態および粒界モデルのデータセットを提案し、それらを用いて鉄鋼材料で一般的に用いられる9種の遷移金属合金元素(Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Nb, Mo)の粒界偏析傾向を調査した⁽⁵³⁾。以下でその内容について述べる。

γ -Fe粒内中の溶質元素の計算においては special quasi-random structures (SQSs)⁽⁵⁴⁾に基づいて各Fe原子に正負の磁気モーメントを割り当てる磁気構造の有効性が示されている⁽⁵⁵⁾。一方で、SQSのアルゴリズムを完全結晶ではない粒界に直接適用することはできない。そこで、常磁性 γ -Fe粒内および常磁性 γ -Fe粒界の磁気状態を模擬するため[001]軸方向の antiferromagnetic double layer (AFMD)⁽⁵⁶⁾⁽⁵⁷⁾の磁気構造を用いた。AFMDの磁気構造は colinear な磁気構造を持つ γ -Feにおいてエネルギー的に最も安定であることが示されている⁽⁵⁸⁾。またAFMD磁気構造の γ -Feの格子定数は常磁性 γ -Feの格子定数に近い⁽⁵⁸⁾。またAFMD磁気構造の γ -Fe中における溶質原子の電子状態はSQSを用いた磁気構造のそれに近いことが知られている⁽⁵⁹⁾。さらに最近の研究ではAFMD構造の γ -Feの弾性的な性質は常磁性 γ -Feのそれに最も近いことが示されている⁽⁶⁰⁾。このように、AFMDの γ -Feは常磁性 γ -Feのよい近似になることが期待される。

粒界モデルは[001]軸対称傾角粒界を含む原子構造モデルを用いた。粒界近傍では磁気体積効果により磁気モーメントが粒界中心からの距離に依存して変化するが、[001]軸対称傾角粒界を選択することで、対称性の観点から粒界モデルのトータルの磁気モーメントをゼロにすることができる。粒界モデルは偏析エネルギーに関する計算精度と計算コストを考慮し、以下のように選択・作成した。粒界モデルは粒界に対し垂直な方向の周期境界条件の制限を取り除くためスラブモデルで構築した。そのうえで、表面の影響を無視できるようにスラブモデルの原子層の厚みを20.0 Å (2.00 nm)、真空層の厚みを10.0 Å (1.00 nm)とした。[001]軸方向のセルサイズをAFMD磁気構造の γ -Feのユニットセルサイズである7.08 Å (0.708 nm)とした。[001]軸に垂直で粒界平面に対して平行な軸のセルサイズも周期境界条件による溶質元素間の相互作用を低減するため7.08 Å (0.708 nm)以上としたうえで、300未満の原子数で構築可能なすべての対称傾角粒界を含む粒界モデルを探索した。

その結果、図9および表2に示す9つの粒界モデルが得られた。9つの粒界モデルの傾角、 Σ 値、粒界エネルギーを表2に示す。傾角では18.9°から77.3°、 Σ 値では5から41、粒界エネルギーは0.81 J/m²から1.33 J/m²の範囲と多様な粒界モデルが得られた。図9には今回解析対象とする各粒界モデルの粒界中心から2.5 Å (0.25 nm)未満の距離にある領域を点線で示している。以下ではこの領域に含まれるサイ

トを粒界サイトと呼ぶ。

Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Nb, Moについて非等価なすべての粒界サイトの偏析エネルギーを計算した。また各粒界における各合金元素の粒界偏析傾向を評価するため、得られた各サイトの偏析エネルギーを用いて、各粒界モデルにおけるそれぞれのサイトの偏析エネルギーを反映した平均的な偏析エネルギー、すなわち有効偏析エネルギー⁽⁶¹⁾を算出した。この時、[001]軸対称傾角粒界を用いることで、[001]軸方向のAFMDの磁気状態を課した際の対称性が高いため、表2に示すように非等価なサイトを著しく低減し、計算コストを削減することができる。

各粒界モデルにおける遷移金属合金元素の有効偏析エネルギーを図10に示す。最初に本計算の妥当性を検証するため、各粒界モデルにおける有効偏析エネルギーと実験結果の一般粒界における偏析エネルギーを比較する。上述したように γ -Feにおける粒界偏析のデータはほとんどないが、直接比較可能なデータはTakahashiらが3次元アトムプローブを用いて調査した旧 γ 粒界におけるMoおよびMnの偏析エネルギーがある⁽⁶²⁾。それによれば、Moの偏析エネルギーは950°Cにおいて-0.28 eVであり、Mnは粒界偏析しないことを示している。今回計算した粒界モデルにおけるMoの有効偏析エネルギーは、-0.35 eVから-0.18 eVの範囲であり、Takahashiらの実験結果とよく対応している。Mnについても今回計算したいずれの粒界モデルにおいても小さな正の偏析エネルギーであり、実験結果と良く対応している。この結果は用いた計算手法の妥当性を示している。その上で、各元素の偏析傾向をみると、Ti, Cu, Nb, Moはいずれの粒界においても負の有効偏析エネルギーを示し、粒界偏析する傾向を持つことがわかった。そしてこれらの元素について有効偏析エネルギーの絶対値の大小関係は、いずれの粒界モデルについても変わらず、Cu < Mo < Ti < Nbの順に大きかった。一方でV, Ni, Coについては有効偏析エネルギーが正となる粒界と負となる粒界がある。CrとMnについてはいずれの粒界においても正の有効偏析エネルギーを示し、特にCrは計算した元素の中で最も正に大きい有効偏析エネルギーを示すことがわかった。

以上のように、第一原理計算を活用することで、信頼できる原子間ポテンシャルが存在せず、実験的な知見が十分でない系において、溶質元素の粒界偏析傾向を調査することができる。なお著者らは粒界偏析だけでなく、AFMDを仮定した γ -Fe粒界に関する第一原理引張計算を用いて、Zn, SnおよびCuが常磁性 γ -Feの粒界強度に与える影響を調査し、実験結果を定性的に再現できるとともに、その影響の電子論的な起源を明らかにしている⁽⁶³⁾⁽⁶⁴⁾。興味ある方は文献を参照されたい。

5. 終わりに

前章までで述べたように、高精度な原子間ポテンシャルを用いることで、偏析エネルギーの原子サイト依存性や、粒界性格に応じた偏析量を再現することができ、実験と比較可能な計算結果が得られる。今回紹介した系では、実験と比較的

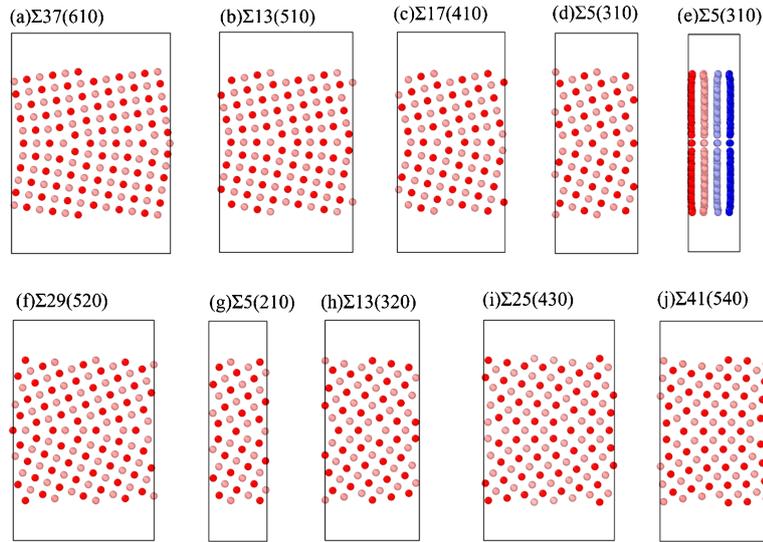


図9 粒界モデルの粒界性格および原子構造. 粒界の中心から 2.5 \AA (0.25 nm) 以内の領域は点線で示す. 各原子の色は $[001]$ 軸方向の座標を表す. (e) は $[130]$ 方向からみた $\Sigma 5(310)$ 粒界モデルの原子構造⁽⁶³⁾. (オンラインカラー)

表2 $\gamma\text{-Fe}$ 粒界モデルの粒界性格, 結晶方位差, 原子数, 非等価粒界サイト数, セルサイズおよび粒界エネルギー⁽⁶³⁾.

	Misorientation angles (degrees)	Number of atoms in grain boundary model	Number of inequivalent grain boundary sites	Cell dimensions (\AA)	Grain boundary energy (J/m^2)
$\Sigma 37(610)$	18.9	276	11	$21.53 \times 7.08 \times 30.00$	1.07
$\Sigma 13(510)$	22.6	224	9	$18.05 \times 7.08 \times 30.00$	1.13
$\Sigma 17(410)$	28.1	180	7	$14.60 \times 7.08 \times 30.00$	1.20
$\Sigma 5(310)$	36.9	144	5	$11.19 \times 7.08 \times 30.00$	1.24
$\Sigma 29(520)$	43.6	240	9	$19.06 \times 7.08 \times 30.00$	1.29
$\Sigma 5(210)$	53.1	100	4	$7.92 \times 7.08 \times 30.00$	1.33
$\Sigma 13(320)$	67.4	160	6	$12.76 \times 7.08 \times 30.00$	1.08
$\Sigma 25(430)$	73.7	228	9	$17.70 \times 7.08 \times 30.00$	0.91
$\Sigma 41(540)$	77.3	288	12	$22.67 \times 7.08 \times 30.00$	0.81

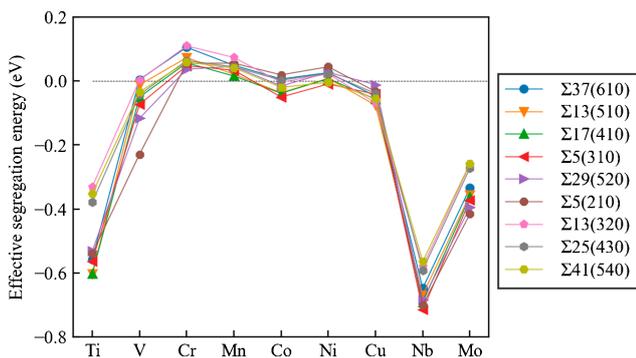


図10 遷移金属合金元素の有効偏析エネルギーとその粒界性格依存性⁽⁵³⁾. (オンラインカラー)

よい一致が得られたが, 比較に用いた実験結果は, Mn, Cr についてはオージェ電子分光法, 水素については昇温脱離試験の結果との比較であり, 測定の誤差が比較的大きい実験結果である可能性がある. 今後, 3次元アトムプローブや透過型電子顕微鏡で得られた結果と比較することによる妥当性の

検証が期待される.

計算の観点では, 粒界偏析の解析に適用可能な原子間ポテンシャルは一部の二元系に限定されており, 三元系以上においては全くないといってよい. 最近になって, Feのニューラルネットワーク原子間ポテンシャルが構築され⁽⁶⁵⁾, 本研究で用いたようなEAMやMEAMよりもはるかに高い精度で第一原理計算の結果を再現できることが示されている⁽⁶⁶⁾⁽⁶⁷⁾. またFe-Hの二元系のニューラルネットワーク原子間ポテンシャルも構築され, 二元系でも非常に高い精度のポテンシャルが得られることが示されている⁽⁶⁸⁾. 今後高精度な原子間ポテンシャルの開発が進めば, 計算科学を活用することで粒界偏析制御において重要な知見が得られるようになることが期待される.

文 献

- (1) H. Kimura: Tetsu-to-Hagané, **79**(1993), N754-N760.
- (2) C. McMahon Jr and L. Marchut: J. Vac. Sci. Technol., **15**(1978), 450.

