

# 第一原理計算による 粒界脆化メカニズムの解明

First-principles Study on the Mechanism of Grain Boundary Embrittlement

山口正剛

Masatake Yamaguchi

(独) 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

## はじめに

量子力学の創始者の一人であるDirac (ディラック) は、1929年の論文において次のように述べている<sup>1)</sup>。「物理の大部分と化学のすべてを記述する方程式はすでに明らかになった。残る困難は、その方程式を如何にして解くかである。」その方程式とはシュレーディンガー方程式のことであり、これを解けば物質・材料の性質が導き出されるはずである。一方、哲学においては「あらゆるものがそこから演繹される出発点」のことを「第一原理 (first principles)」と呼ぶ。つまりシュレーディンガー方程式は「物質・材料科学の第一原理」と言えるので、この方程式を数値的に解く方法は、第一原理計算あるいは非経験的 (ab initio、アブイニシオ) 計算と呼ばれる。この計算には膨大な数値演算量が必要だが、計算機の演算能力は過去60年間にわたり10年で約100倍という驚異的なスピードで進歩し続けている。そのため計算手法の着実な進歩と相まって、2000年前後から粒界などの格子欠陥に対する精密な第一原理計算が、比較的計算時間のかかる金属においても可能になってきた。本解説では、長年の謎であった粒界脆化の原子・電子論的メカニズムの解明において、第一原理計算が果たしてきた役割とその経緯について述べる。

粒界脆化とは、溶質元素の粒界偏析により破壊エネルギーや破壊応力の大幅な低下を伴う粒界破壊が生じやすくなることを言う。1970年代にオージェ電子分光法によって粒界破壊表面の偏析元素を検出できるようになり、偏析元素は粒界面の2、3原子層以内に局在していること、どのような元素が粒界に偏析しやすく、その脆化・強化効果はどのぐらいか、ということはよく分かっている。例えば1993年の本協会誌における木村の西山賞受賞記念特別講演論文<sup>2)</sup>では、リン (P) と硫黄 (S) の粒界脆化効果や炭素 (C) とホウ素 (B) の粒界強化効果が高純度鉄を用いた実験によって定量的にかなり明らかにされている。しかし、なぜ元素によって偏析のしやすさ

や粒界脆化・強化効果の大きさが異なるのか、という点は実験的には明らかにする手段がなかった。

粒界脆化に関する電子論的研究は1980年頃から始まっており、様々な可能性が指摘されてきた。「粒界脆化の原因は溶質元素がもたらす原子間結合状態の変化にあるのではないか?」、と最初に指摘したのはLosch<sup>3)</sup>であり、それに続いて原子数個からなる金属-溶質元素クラスターの計算がいくつか行われた。そして粒界脆化の原因について、「金属から溶質元素への電子移動によって粒界を支える金属間結合が弱まるため」という説<sup>4)</sup>や、「偏析元素が粒界面内の原子間結合を強化することにより転位発生が阻害されて粒界が硬化するため」という説<sup>5)</sup>、さらには「偏析元素が格子を膨張させるために粒界を支える金属間結合が弱まるため」という説も提案された<sup>6)</sup>。しかしながらこれらの説は、金属-溶質元素間の結合の電子論的特徴を指摘するに留まっている。つまり、破壊エネルギー及び破壊応力の低下や延性脆性遷移温度 (Ductile-to-Brittle Transition Temperature = DBTT) の上昇など、粒界脆化という現象を記述するマクロな物理量の変化に対し、上記の電子論的特徴がどのように関係するのかを理論的な根拠に基づいて説明していないため、説得力に欠けているのである。

その一方で、マクロな粒界破壊現象とミクロな電子論をつなぐ理論的な関係は、すでに1980年の段階においてMcMahon (マクメーン) らのグループ (Jokl, Vitek, 亀田) によって指摘されていた<sup>7,8)</sup>。金属においては、脆性破壊するときもその破壊エネルギーの大部分はき裂進展に伴って生じる塑性変形のエネルギーが占めている。粒界破壊の場合、溶質元素の偏析量が増すにつれて破壊エネルギーの大幅な低下が起きるが、粒界面のわずかに2、3原子層以内に局在した偏析元素が転位の発生・運動に由来する塑性変形のエネルギーを大きく下げるとは考えにくい。そこで彼らは、「き裂進展に伴う塑性変形エネルギーは、粒界の原子間凝集エネルギー

ギーすなわち粒界凝集エネルギーに依存している」と考え、偏析元素が粒界凝集エネルギーを下げることによって塑性変形エネルギーも下がり破壊エネルギーが下がる、という説を提案した。ここで粒界凝集エネルギーとは、2つの破壊表面エネルギーと粒界エネルギーの差であり、the ideal work of fracture (理想破壊仕事) あるいはthe ideal work of interfacial separation (界面分離理想仕事) と呼ばれる。

RiceとWang<sup>9)</sup>は同様の考え方をさらに発展させ、1989年に粒界凝集エネルギーの偏析による変化が溶質元素の表面と粒界における偏析エネルギーの差によってもたらされることを熱力学的理論を用いて示した。つまり、粒界より表面でエネルギー的に安定になる元素は粒界凝集エネルギーを下げるので粒界脆化元素であり、その逆は粒界強化元素であるという、粒界脆化の物理・化学的起源を示した。Riceは溶質元素の偏析による粒界凝集エネルギーの変化分を表面・粒界偏析エネルギーの測定値から見積もり、それが実験で観測されるDBTTの変化と大まかには相関していることを示し、彼の理論に対する一つの実験的証拠を示している。(DBTTの上昇は、破壊応力の低下を反映していると考えられる。)しかし、実験データの不足によりうまく説明できていない部分もあった。

1994年にいち早く、Wu、Freeman、Olson<sup>10)</sup>は粒界凝集エネルギーが粒界脆化の鍵となる物理量であることを第一原理計算から示唆した。彼らは鉄(Fe)の粒界を用いて、脆化元素であるPは粒界よりも表面でエネルギー的に安定になるので粒界凝集エネルギーを低下させ、逆に強化元素であるBは表面よりも粒界で安定になるので粒界凝集エネルギーを増大させることを示した。しかしながら、偏析元素が粒界偏析した状態については確かな根拠もなく仮定した原子配置を用いていたため、その偏析状態の実現可能性が分からなかった。また、粒界凝集エネルギー自体を計算していなかったため、どのぐらい粒界凝集エネルギーが減少/増大するのかも分からなかった。それでもこの当時のスパコン(Cray-C90)を長時間使用した計算をしており、これが当時の限界だったと思われる。

筆者は2001年から上記のFreeman教授(米国ノースウエスタン大学)のもとに1年間留学する機会を得て、その頃から粒界脆化研究に取り組み始めた。そして原子力機構の大型計算機を利用することにより、2005年前後から詳細な計算ができはじめたことによって粒界脆化に対する理解が進んだ。その端緒として、硫黄(S)の偏析によるNi粒界強度の大幅な低下を2005年に世界で初めて示すことができ<sup>11)</sup>、ここ2、3年になってようやく、McMahonグループやRiceらの理論を支持する説得力のある証拠を示すことができるようになったと考えている<sup>12)</sup>。

以下では筆者が近年行ってきた第一原理計算による粒界脆化研究の概略を述べる。その詳細は、すでに出版された文献<sup>12,13)</sup>に記述したのでそちらを参照していただきたい。本解説では、粒界凝集エネルギーが粒界脆化にとって非常に重要な役割を果たしていることを、脆性破壊の破壊力学をベースとして理論的に説明するところに重点を置きたい。なぜなら、その点を理解しなければ計算結果の意味するところを理解できないからである。なお、粒界水素脆性については紙面の都合で省略したので文献<sup>14)</sup>を参照されたい。

## 2 粒界脆化の破壊力学

### 2.1 粒界凝集エネルギー ( $2\gamma_{int}$ ) と局所破壊応力、延性脆性遷移温度の関係

金属のような弾塑性体におけるき裂進展条件は、Griffith-Orowan-Irwinの破壊条件として知られているが、それを粒界破壊における微視き裂の進展に適用すると次のようになる。(モードI、平面歪み条件の場合)

$$(1 - \nu^2) (\sigma^*)^2 \pi a_c / E \geq 2\gamma_{int} + \gamma_p \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 $\nu$ はポアソン比、 $\sigma^*$ は微視き裂全体にかかる局所破壊応力、 $a_c$ は微視き裂半長( $\mu m$ のオーダー)、 $E$ はヤング率、 $2\gamma_{int}$ は2つの破壊表面の表面エネルギー $2\gamma_s$ から破壊前の粒界エネルギー $\gamma_{gb}$ を引いた粒界凝集エネルギー( $2\gamma_{int} = 2\gamma_s - \gamma_{gb}$ )、 $\gamma_p$ はき裂の進展に伴って生じる塑性変形のエネルギーである。左辺はき裂進展におけるエネルギー解放率( $J/m^2$ )を表し、右辺は破壊表面の形成とそれに伴う塑性変形に必要なエネルギー、すなわち破壊エネルギーを表す。 $\sigma^*$ が十分大きくなり、き裂進展に伴って解放される弾性エネルギーが、破壊エネルギーを上回る場合にき裂が進展する。ただし、この式が成り立つのは破壊に伴って生じる塑性変形領域がき裂のサイズに比べて十分小さいという小規模降伏条件が成り立つ場合である。

式(1)を実験データの解析に用いる場合、右辺の破壊エネルギーは塑性変形のエネルギーを繰り込んだ表面エネルギーすなわち「有効表面エネルギー」( $2\gamma_{eff} = 2\gamma_{int} + \gamma_p$ )として扱われる。塑性変形しないガラスのような物質の場合には $\gamma_p = 0$ だが、金属の破壊においては $\gamma_p$ の方が $2\gamma_{int}$ よりも10倍以上大きくなることが知られており、 $2\gamma_{int}$ は無視できると見なしても問題がない。そのため、多くの研究者は $\gamma_p$ を $2\gamma_{int}$ とは独立な物質パラメータと見なしてしまっている。

ところが上記の考え方では、粒界脆化による破壊応力低下を説明しようとするときに矛盾が生じる。リンや硫黄などの脆化元素が金属粒界に偏析して粒界破壊が生じる場合、偏

析量に応じて破壊応力及び破壊エネルギーが大きく減少するので、 $2\gamma_{eff}$ の大部分を占める $\gamma_p$ が減少しているはずである。しかし、粒界に偏析した脆化元素は粒界面のわずかに2、3原子層以内に局在しているため、粒界面における原子間凝集エネルギーである $2\gamma_{int}$ を大きく減少させることは考えられるが、 $\gamma_p$ を大きく減少させるとは考えにくい。なぜなら $\gamma_p$ は、き裂先端とその周辺で転位が発生・運動してもたらず塑性変形のエネルギーであるが、それを生み出す領域は粒界面の2、3原子層に比べればはるかに広いからである。(この領域の大きさは、NiCr鋼の粒界割れの場合で1-2 $\mu$ m以内と見積もられている)<sup>15)</sup>。一方、偏析元素の存在により粒界の原子面上にあるき裂先端からの転位発生が困難になる可能性もあるが、き裂先端の周辺に多数あると考えられる転位源からも転位は発生・運動しうる。そのため、き裂先端から転位が出にくくなったとしても、それはき裂先端を鈍化させないためには必要な条件かもしれないが、それだけで $\gamma_p$ を大きく減少させるとは考えにくい。

この矛盾を解く一つの考え方は、次のようなものである。金属粒界のき裂先端においては原子間結合の分離が生じるとともに、き裂先端とその周辺領域では応力状態に応じて転位の発生・運動が生じている。仮に粒界凝集エネルギー $2\gamma_{int}$ がゼロならば、転位の発生・運動が生じる以前に粒界の原子間結合が分離するので塑性変形エネルギー $\gamma_p$ はゼロになるはずである。そして $2\gamma_{int}$ が大きくなれば、き裂先端とその周辺にかかる応力が大きくなり、塑性変形量が増えて $\gamma_p$ も大きくなる。つまり、 $\gamma_p$ は $2\gamma_{int}$ に依存するはずであり、

$$\gamma_p = \gamma_p(2\gamma_{int}), \dots\dots\dots (2)$$

である。もちろん $\gamma_p$ は、材料の組織や硬さ、温度などにも依存するが、今は $2\gamma_{int}$ への依存のみを考えている。この依存関係に関しては、Jokl, Vitek, McMahonが理論モデルを提案しており<sup>7)</sup>、亀田がその解説を記している<sup>16)</sup>。そのモデルでは転位の運動速度が応力のn乗 ( $n=1-2$ ) に比例するとして、その他様々な仮定をした上で、粒界凝集エネルギーの変化が塑性変形エネルギーを変化させることを示している。このモデルの妥当性はあまり明らかではないが、実験的にも、粒界割れに付随する塑性変形量が粒界凝集エネルギーの減少に依存して小さくなることを示唆する結果がある。例えば小倉らはNiCr鋼のリン偏析による粒界割れについて、X線を用いた測定により、リン偏析量増加による塑性変形量の減少を示している<sup>15)</sup>。

以上のように粒界凝集エネルギーの減少は破壊応力の低下をもたらすが、それは同時に延性脆性遷移温度 (DBTT) の上昇をもたらすことが、極めて簡略化された考え方であっ

てあまり正しいとは言えないが、図1を用いて理解できる。通常、DBTTは図1に示されるように、温度の上昇に伴って、急激に低下する延性破壊応力 ( $\sigma_d$ ) あるいは降伏応力と、温度にあまり依存しない脆性破壊応力 ( $\sigma^*$ ) との交点として理解されている。ここで、粒界偏析によって粒界凝集エネルギーが低下するとそれは $\sigma^*$ の線を式 (1, 2) を通じて低下させ、 $\sigma_d$ の線との交点を高温側にシフトさせる。従って、粒界凝集エネルギーの減少はDBTTを上昇させるのである。

## 2.2 粒界凝集エネルギー ( $2\gamma_{int}$ ) と溶質元素の粒界・表面偏析エネルギーとの関係

粒内に固溶している溶質原子が拡散により粒界へ移動したときに系のエネルギーが低下すれば、その溶質原子は粒界にトラップされ、粒界偏析した状態になる。溶質原子1molあたりのエネルギー低下 (負の値) が粒界偏析エネルギー $\Delta E_{gb}^{seg}$  (kJ/mol) であり、偏析濃度が $\Gamma$  ( $m^{-2}$ ) の場合には、粒界エネルギー $\gamma_{gb}$ が $\Delta E_{gb}^{seg} \Gamma$  (J/m<sup>2</sup>) だけ下がったと見なすことができる。次に粒界が割れて2つの破壊表面が生じると、粒界偏析していた溶質原子は表面偏析した状態になる。このとき、溶質原子の粒内固溶状態から見たエネルギーの低下 (負の値) が表面偏析エネルギー $\Delta E_s^{seg}$  (kJ/mol) である。ある面積内で粒界偏析していた複数の溶質原子の1つ1つが2つの破壊表面のどちらかに偏析するにしても、全体では $\Delta E_s^{seg} \Gamma$  (J/m<sup>2</sup>) だけ表面エネルギー $2\gamma_s$ が低下すると見なすことができる。そこで、粒界偏析がある場合の $2\gamma_{int}$  (偏析がない場合は $2\gamma_{int}^0$ ) は、図2に示すように次の式で表わされる。

$$\begin{aligned} 2\gamma_{int} &= (2\gamma_s + \Delta E_s^{seg} \Gamma) - (\gamma_{gb} + \Delta E_{gb}^{seg} \Gamma) \\ &= 2\gamma_{int}^0 - (\Delta E_{gb}^{seg} - \Delta E_s^{seg}) \Gamma \dots\dots\dots (3) \end{aligned}$$

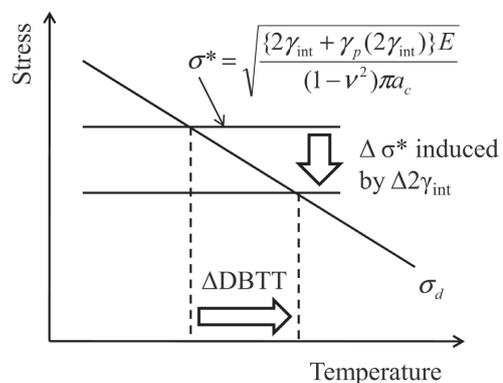


図1 粒界凝集エネルギーの低下 ( $\Delta 2\gamma_{int}$ ) が延性脆性遷移温度の上昇 ( $\Delta DBTT$ ) をもたらす様子  
 $\sigma^*$ は式(1)の脆性破壊の局所破壊応力、 $\sigma_d$ は延性破壊応力あるいは降伏応力。 $\sigma^*$ と $\sigma_d$ の交点が延性脆性遷移温度(DBTT)を表す

この式から、粒界偏析エネルギーよりも表面偏析エネルギーの方が(負の方向に)大きい元素、すなわち粒界よりも表面で安定化する元素は $2\gamma_{int}$ を低下させるので脆化効果を持ち、逆は強化元素、ということになる。

### 3 第一原理計算による粒界脆化のモデリング

#### 3.1 第一原理計算法

本研究では計算コードとして、ウィーン大学で開発されたVienna Ab initio Simulation Package (VASP、ヴァस्प) コード<sup>17,18)</sup>を用いている。このコードは平面波関数を波動関数の展開基底に用いるため、計算アルゴリズムがシンプルになり高速な計算が可能である。詳しいことは省略するが、PAW (Projector Augmented Wave) 法<sup>19)</sup>が組み込まれたことにより、全元素の取り扱いが可能となっている。

固体用の第一原理計算コードのほとんどは密度汎関数法に基づいた計算を行っているが、密度汎関数法とは「多電子系における電子同士の複雑な多体相互作用を、一つの電子とその他の電子の作る場との一体相互作用で近似する」ことで、計算量を大幅に減らす方法である。このように、第一原理とは言っても「近似」に基づいた計算であるため、例えば分子間力のような小さなエネルギーの相互作用やf電子系における非常に強い電子相関相互作用を正しく計算できないなどの弱点もある。しかしながら、金属中の欠陥構造やそのエネルギーについては、計算できる範囲内でほぼ正しい結果が得られると考えてよい。計算精度としては、0.1eV/atom (10kJ/mol) 程度のエネルギー差なら十分正確に計算できる。ただし、計算の結果出てくる全エネルギーは熱力学で言うところの内部エネルギー項のみであり、自由エネルギーではないことに注意されたい。

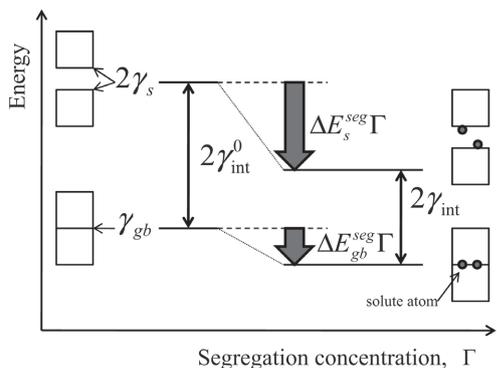


図2 粒界凝集エネルギー $-2\gamma_{int}(\geq 0)$ と溶質元素の粒界偏析エネルギー $-\Delta E_{gb}^{seg}(\leq 0)$ 、表面偏析エネルギー $-\Delta E_s^{seg}(\leq 0)$ 、偏析濃度 $\Gamma$ との関係

#### 3.2 粒界偏析と脆化のモデリング

結晶粒界とは、方位の違う結晶同士が接する界面であり、そこでは原子配置に乱れが生じている。しかしながら、その乱れは粒界面から高々2、3原子層以内に収まることは、偏析原子がその範囲内に収まるという実験事実からも理解できる。そのため、対称性が高いために粒界面に平行な方向の構造単位(ユニットセル)を小さくできる対応粒界ならば、現在では第一原理計算が十分可能なサイズのセル(数十原子/cell)内で粒界の構造を表すことができる。また、表面における原子配置の乱れも高々2、3原子層以内であるため、同様にして粒界破壊表面を扱うこともできる。

ランダム粒界の方が対応粒界よりもエネルギーが高いために壊れやすいと言われているが、通常はランダム粒界の方が対応粒界よりも数多く形成されていることも、壊れやすい理由の一つと考えられる。残念ながらランダム粒界は粒界面に平行な方向の構造単位を小さくすることができないので、第一原理から計算することはできない。そこで筆者の計算では、bcc Feに関しては図3に示すような $\Sigma 3(111)$ 対称傾角粒界を用いている。この $\Sigma 3(111)$ 粒界の粒界エネルギーは $1.52\text{J/m}^2$ であり、(111)表面エネルギー $2.69\text{J/m}^2$ の半分以上あり比較的高い。そのため、ランダム粒界ほど壊れやすくないがそれに次いで壊れやすい粒界と考えられる。そして、この $\Sigma 3(111)$ 粒界を用いた計算により脆化効果が現れれば、ランダム粒界ではもっと顕著に脆化効果が現れると推測している。

溶質原子がどのような原子配置で粒界偏析するかを、分子動力学的な計算を行って求めることは困難である。経験ポテンシャルを用いてさえ時間がかかりすぎる上に、そもそも信

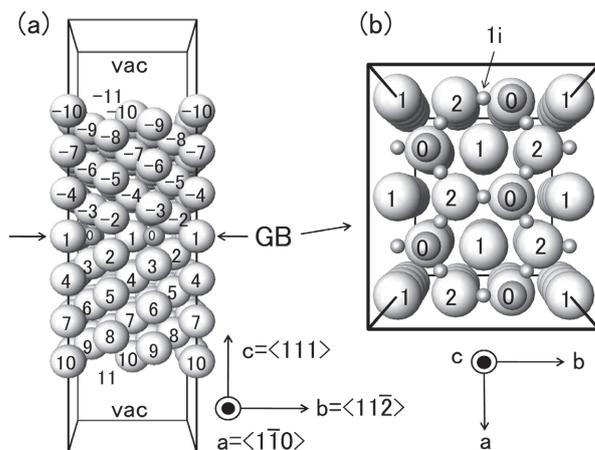


図3 bcc Fe  $\Sigma 3(111)$  対称傾角粒界と2つの(111)表面を含むセル (a) 側面図 (b) 粒界を割って上から見た図 球は原子、vacは真空領域、数字は原子層の違いを表す。サイト0は粒界空孔、サイト1iは格子間サイトを表す。粒界面の面積Aは $0.556\text{nm}^2$ に相当する

頼に足る経験ポテンシャルを作ることが容易ではない。そこで、次のような方法を用いた。(図4はその概念図)

- (i) 図3のような粒界を含むユニットセルを用意する。
- (ii) セル中の粒界近傍のあらゆる置換サイトあるいは格子間サイトにおいて溶質原子の偏析エネルギーを計算する。そして、偏析エネルギーの大きなサイトほど粒界偏析しやすいサイトと考える。
- (iii) 粒界偏析しやすいサイトから順々に複数個の溶質原子を置換(あるいは挿入)していく。その際、できるだけ多くの原子配置について偏析エネルギーを計算し、最も偏析エネルギーが大きくなるような原子配置を選びつつ、徐々に高濃度の粒界偏析状態を作っていく。
- (iv) 各濃度の粒界偏析状態において、引っ張り試験計算を行って粒界を割り、粒界凝集エネルギー ( $2\gamma_{int}$ ) を計算する。

つまり、様々な原子配置の粒界偏析状態を仮定して偏析エネルギーを計算し、エネルギーの安定化が最も大きい偏析原子配置が最終的に実現すると考えることで動力学的な計算を回避しつつ、偏析原子配置を決定した。そして最後に、その原子配置に対して引っ張り試験計算を行い粒界凝集エネルギー ( $2\gamma_{int}$ ) を計算した。

## 4 計算結果と考察: Fe 粒界に対する B, C, P, S の脆化・強化効果

この章では、木村による高純度鉄を用いた詳細な実験データ<sup>2)</sup>のある Fe-B, C, P, S 系についての計算結果を示す。各元素 (B, C, P, S) の bcc Fe  $\Sigma$  3 (111) 粒界に対する偏析エネルギーを計算すると、低濃度の偏析においてはどの元素に対しても 1.0eV/atom (約 100kJ/mol) 以上になった。平衡偏析のマククリーンモデルから考えると、1.0eV/atom 以上の偏析エネ

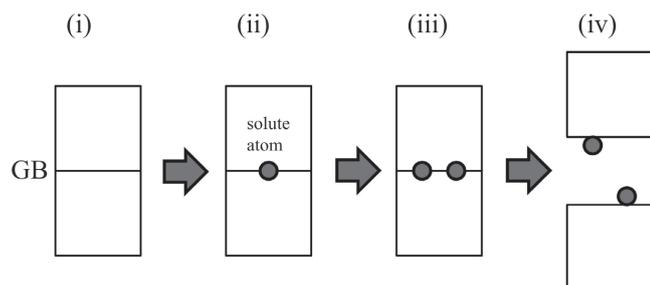


図4 粒界偏析と脆化を模擬した第一原理計算の手続き (i) - (iv) の説明は本文参照

ギーがあれば、1000K という高温においても 10appm の濃度があれば 60% 以上、100appm の濃度なら 90% 以上の確率で偏析できる。そのため実験的にも知られているように、これらの元素は非常に粒界偏析しやすいことが分かる。粒界においてどの原子サイトに偏析するかは各溶質元素や偏析濃度によっても異なるが、その点については文献<sup>12)</sup>を参照されたい。

前章で説明した方法により、bcc Fe  $\Sigma$  3 (111) 粒界の粒界凝集エネルギー ( $2\gamma_{int}$ ) が、溶質元素 (B, C, P, S) の偏析が増すにつれて変化する様子を計算した結果が図5である。図5において  $N_x=4$  というのはちょうど1原子層の偏析に対応しており、図3に示したセルにおいて面積  $A (= 0.556\text{nm}^2)$  内にある4つの同じ番号のサイト (サイト0等) がすべて偏析原子によって占められた状態を表す。このような1原子層の偏析までは粒界凝集エネルギーが単調に増大・減少している。その理由は、1原子層までは偏析濃度が低いために、偏析した原子が互いにある程度離れていて隣接していないからである。それ以上の濃度の偏析になると粒界凝集エネルギーの変化が単調ではなくなっている。それは、溶質原子同士が互いに隣接し反発相互作用が働いて偏析エネルギーの利得が減少していき、偏析しにくくなるためである。

図5から分かるように、偏析濃度の増大により S, P では粒界凝集エネルギー ( $2\gamma_{int}$ ) が減少していくが、Sの方が減少が速い。一方 B と C では、1原子層の偏析までは濃度の増大により粒界凝集エネルギーは増加するが、その増加は C よりも Bの方が速い。これらの結果は、S, P は脆化元素だがその効果は P よりも Sの方が大きいこと、B, C は強化元素だがその効果は C よりも Bの方が大きいこと、を示しており、木村の解析結果<sup>2)</sup>と一致する。偏析エネルギーの計算結果からは Sの方が P よりも偏析しやすく、Bの方が C よりも偏析しやすいことが分かっており、これも木村の結果と一致する。特

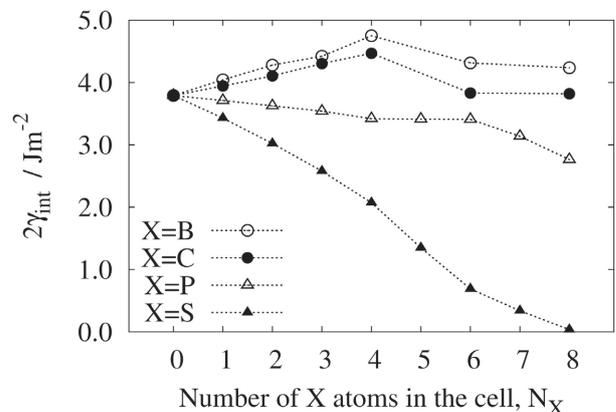


図5 溶質元素 (X=B, C, P, S) の偏析濃度変化に対する bcc Fe  $\Sigma$  3 (111) 粒界の粒界凝集エネルギー  $2\gamma_{int}$  の変化 横軸の  $N_x$  は、計算セル中の粒界面の面積  $A (= 0.556\text{nm}^2)$  内における溶質原子数 ( $N_x/A =$  偏析濃度  $\Gamma$ )

にSは他の元素と違い1原子層以上の高濃度の偏析も実現しやすいことが偏析エネルギーの計算から分かり、図5からは2原子層 ( $N_x=8$ ) まで偏析すれば粒界凝集エネルギーを一桁程度減少させることが分かった。これらの結果は、実験的によく知られるSの非常に強い粒界脆化効果を示唆している。

さらに、図5のデータの傾きである $\Delta 2\gamma_{int}$ と、実験によって得られた高純度鉄のDBTTの偏析による変化 ( $\Delta DBTT$ ) を比較したのが図6である。この図は、全体としてDBTTの変化が粒界凝集エネルギーの変化 ( $\Delta 2\gamma_{int}$ ) と非常に良く相関していることを示しており、粒界凝集エネルギーの変化が粒界脆化・強化効果の原因であるという、McMahonやRiceの理論<sup>7,9)</sup>を支持する一つの証拠を与えている。

結論として、粒界脆化の物理・化学的起源はRice<sup>9)</sup>が指摘したように「粒界偏析する溶質元素が粒界よりも表面で安定になる性質」にある。その性質を決定する要因の一つとしては、金属元素と溶質元素との原子半径差による格子歪みエネルギーがある。原子半径差が大きいと、溶質元素は固溶状態よりも格子歪みエネルギーを一部解放できる粒界で安定になり、さらに、歪みをすべて解放できる表面で最も安定になる。ヒュームローザリー則にもあるように、金属元素との原子半径差が大きい溶質元素は格子歪みエネルギーが大きいために固溶しにくい、それは粒界偏析しやすいことを意味するとともに、脆化元素になりやすいことを意味する。次にもう一つの要因としては、化学結合エネルギーがある。溶質元素に隣接する金属元素の数は、表面の方が粒界よりも少なくなるが、そのような少ない数の化学結合を好む場合には表面で安定になり、逆の場合は粒界で安定になる。例えば炭素は電子構造が半閉殻なので共有結合の手を多く持てることから、例外的に表面よりも粒界において安定になりうる。もちろん第一原理計算をしなければ正確なことは言えないが、上記の説明は理解の助けにはなるだろう。

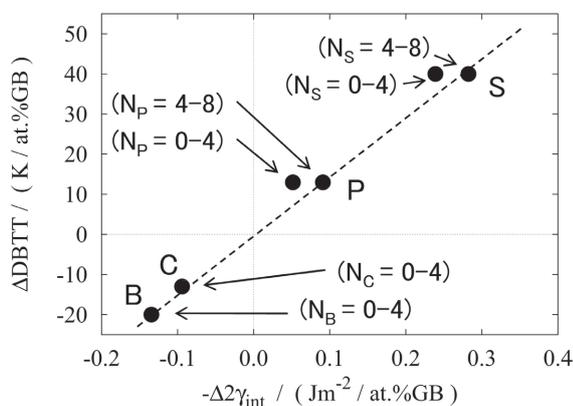


図6 溶質元素の偏析濃度増加に対する、計算で得られた粒界凝集エネルギーの変化 ( $\Delta 2\gamma_{int}$ ) と、高純度鉄において実験的に得られたDBTTの変化。  $N_x$ については図5と同様

## 5 おわりに

粒界脆化の原因は、粒界偏析する溶質元素が粒界よりも粒界破壊表面においてエネルギー的に安定になる性質を持つことにある。その性質が粒界凝集エネルギー ( $2\gamma_{int}$ ) を低下させ、き裂進展に伴って生じる塑性変形エネルギーも粒界凝集エネルギーに依存するので減少する。結果として、破壊エネルギー及び破壊応力の低下が生じ、粒界脆化が生じる。McMahonやRiceにより、そのような理論的シナリオはすでに1980年代に作られていたが、その証拠となるデータすなわち溶質元素の偏析による粒界凝集エネルギーの減少・増大を、実験で精度良く測定することも計算もできなかった。そのため粒界脆化メカニズムは理解が進まずに長い間謎とされてきたが、計算機と計算コードのたゆまぬ進歩により最近になってようやく計算が可能となり、その証拠となるデータがそろい始めたと言えるのではないだろうか。

以上のように基本的な粒界脆化メカニズムはかなりよく分かってきたように思われるが、様々な溶質元素の複合効果や偏析の粒界構造に対する依存性、き裂先端からの転位放出への偏析元素の影響など、よく分かっていないことはまだ多い。特に、き裂進展に伴う塑性変形エネルギーが粒界凝集エネルギーに依存するメカニズムは、ミクロとマクロをつなぐ重要な部分だが詳しいことは不明である。第一原理計算に基づきつつ、分子動力学法やマクロなモデル計算を活用したマルチスケールモデリングが、今後はよりいっそう必要とされるだろう。そのためにはモデリングの検証に役立つような基礎的な実験が必要であり、そのような実験研究が今後盛んになっていくことを期待したい。

### 参考文献

- 1) P.A.M.Dirac : Proc.R.Soc.Lond.A, 123 (1929) , 714.
- 2) 木村宏 : 鉄と鋼, 79 (1993) , N754.
- 3) W.Losch : Acta Metall., 27 (1979) , 1885.
- 4) R.P.Messmer and C.L.Briant : Acta Metall., 30 (1982) , 457.
- 5) S.Crampin, D.D.Vvedensky, J.M.MacLaren and M.E.Eberhart : Phys.Rev.B, 40 (1989) , 3413.
- 6) G.S.Painter and F.W.Averill : Phys.Rev.Lett., 58 (1987) , 234.
- 7) M.L.Jokl, V.Vitek, and C.J.McMahon : Acta Metall., 28 (1980) , 1479.
- 8) J.Kameda and C.J.McMahon. : Metall.Trans.A, 12 (1981) , 31.
- 9) J.R.Rice and J.S.Wang : Mater.Sci.Eng.A, 107 (1989) , 23.

- 10) R.Wu, A.J.Freeman, and G.B.Olson : Science, 265 (1994) , 376.
- 11) M.Yamaguchi, M.Shiga and H.Kaburaki : Science, 307 (2005) , 393.
- 12) 山口正剛 : 日本金属学会誌, 72 (2008) , 657.
- 13) M.Yamaguchi : accepted in Met.Mat.Trans.A, (2010)
- 14) M.Yamaguchi, K.Ebihara, M.Itakura, T.Kadoyoshi, T.Suzudo and H.Kaburaki : accepted in Metall.Mater. Trans.A, (2010)
- 15) 小倉次夫 : 日本金属学会会報, 22 (1983) , 145.
- 16) 亀田純 : 日本金属学会会報, 19 (1980) , 595.
- 17) G.Kresse and J.Hafner : Phys.Rev.B, 47 (1993) , R558.
- 18) G.Kresse and J.Furthmüller : Phys.Rev.B, 54 (1996) , 11169.
- 19) G.Kresse and D.Joubert : Phys.Rev.B, 59 (1999) , 1758.

(2010年8月30日受付)