

# 鉄中の固溶水素および炭素原子の 拡散ダイナミクス

Diffusion Dynamics of Hydrogen and Carbon in Iron

尾方成信

大阪大学  
基礎工学研究科 教授

Shigenobu Ogata

## 1 はじめに

鉄は種々の元素を固溶添加することによってその機械的性質を大きく変化させることが知られている<sup>1)</sup>。固溶元素には、結晶格子位置の鉄原子と入れ替わり固溶する置換型と、結晶格子間位置に固溶して比較的自由に移動することができる侵入型とがある。これらは、機械的特性に大きな影響を与える場合が多く、例えば、数原子パーセントの添加で、降伏応力が数十パーセント変化することもめずらしくない。これまでも固溶元素が材料の機械的特性に与える影響についての研究は数多く実施され、実際にそこで得られた数々の貴重な知見が今日の材料開発を支えている。しかしながら、そのメカニズムの原理原則からの根本的解明に関しては、まだ端緒についたばかりである。これには、原子や電子レベルでの観察や理論解析が不可欠であるが、それが可能になり始めたのはごく最近のことである。

本稿では、工学的にも重要な侵入型の固溶元素である、水素と炭素の鉄中拡散ダイナミクスに関して、理論解析で明らかになった点について述べる。置換型と侵入型との大きな違いは、前述のように、前者に比べ後者は比較的速く結晶内部を拡散移動することができることである。侵入型元素の影響がマクロスケールでの機械的特性として最も顕著にあらわれるのは、その移動の典型的な時間スケールが、材料の変形や内部欠陥構造発展の典型的な時間スケールと重なりを持つような場合である。この場合、固溶元素の材料の機械的特性への影響は、平均固溶濃度から線形的に予想される影響よりも一層増幅されることが多い。これは、材料の機械的特性を支配している、転位、ボイド、き裂、表面、粒界、析出物界面などの格子欠陥部や応力集中部に固溶元素が選択的に集積し、格子欠陥の構造やその時間発展を大きく変化させることに起

因している。侵入型固溶元素の導入によって、系に新たな時定数が導入されたと言うこともできる。その効果は、例えば、ひずみ時効、延性脆性遷移、遅れ破壊、変形応力のひずみ速度依存性などの時間（もしくは速度）依存の現象としてあらわれてくる。これらの現象の根本理解へ向けた第一段階として、固溶原子の結晶格子中の拡散移動のダイナミクスを明らかにすることが必要である。

そのための手段として、近年発達著しい原子レベルの各種実験観察法や原子シミュレーション解析があげられる。しかし、個々の原子のダイナミクスを知るという観点では前者はまだ十分ではなく、現段階では、原子の運動を直接扱うことのできる原子シミュレーション解析が有効である。原子シミュレーション解析では、個々の原子のダイナミクスだけでなく、直接、エネルギー論的な情報が得られるのも大きな利点である。以降、我々がこれまでに実施してきた原子シミュレーションによる鉄中の水素と炭素のダイナミクスの解析を紹介する。

## 2 固溶水素の拡散ダイナミクスの原子論

### 2.1 完全結晶中の拡散挙動

鉄中の水素の移動・拡散現象は、遅れ破壊や水素脆化の問題を解決するために古くより研究されてきたが<sup>2,3)</sup>、水素原子が鉄中でどのように振る舞い拡散するのかや、水素原子と欠陥とがどのように相互作用するのかの原子論的詳細については、直接原子運動を観察することが困難なことから、これまで十分に明らかにされていかなかった。我々は、有限温度における金属中の水素の移動・拡散過程を原子シミュレーションを用いて、原子運動を詳細に追跡することで、それを明らか

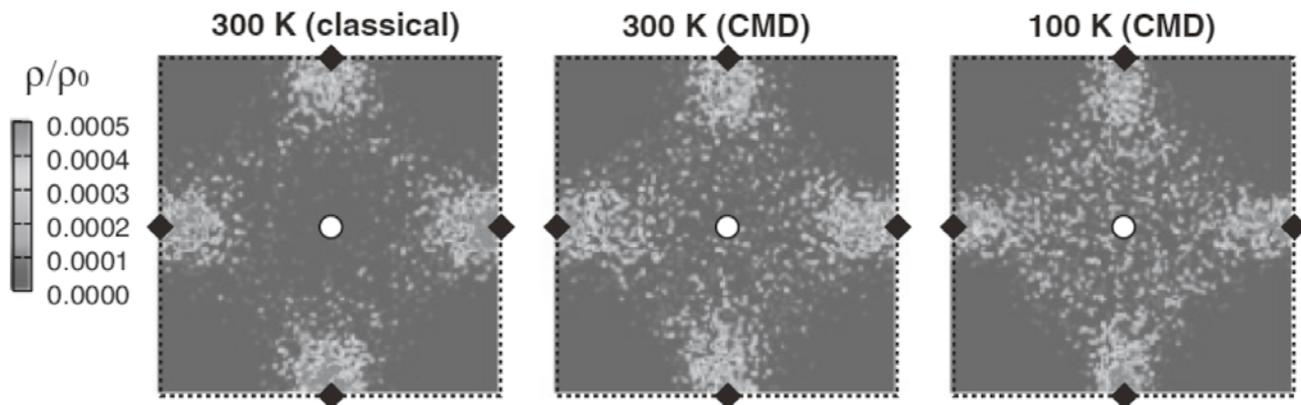


Fig.1 (This figure is taken from Ref. 6). Copyright (2011) by the American Physical Society.) Positions of H atoms, as obtained from the classical MD and CMD calculations. The trajectories for the H atom are folded on the (001) plane of the bcc unit cell. The open circles and solid diamonds represent the O-sites and T-sites, respectively.

にすることを試みた。手法には、量子力学の経路積分法<sup>4)</sup>に基づいて粒子運動の時間発展を追跡する経路積分セントロイド分子動力学法 (CMD法)<sup>5)</sup>を用いることとした。CMD法では軽量水素の振る舞いに現れる量子効果の影響を陽に考慮することができ、量子効果が鉄中水素の拡散過程に及ぼす影響を評価することができる<sup>6)</sup>。鉄のモデルにはBCC結晶構造を持つ $\alpha$ -Feを考える。本シミュレーションにおいて最も重要であるのが、水素と鉄の原子間の相互作用モデルの信頼性である。第一原理電子状態計算で原子間相互作用を求めつつ経路積分分子動力学法を実施する方法を用いれば、欠陥付近の完全結晶から大きく逸脱した状況下でも信頼性の高い計算を実施することができる。しかしながら、現時点では計算量の点で現実的ではないため、ここでは、第一原理電子状態計算によって求められたBCC鉄中水素の最小エネルギー拡散経路と、それに沿ったポテンシャルエネルギー変化が再現されるように、鉄-水素相互作用関数を決定してそれを用いている。本シミュレーションでは水素原子だけでなく、鉄原子のダイナミクスも同時に計算しているが、後者は水素に比べて質量が大きいため、古典粒子として取り扱っている。

Fig.1にはCMD法で計算した0.3ns間、300KでのBCC鉄完全結晶中の水素原子の存在確率分布を示す。水素原子は古典粒子近似よりもさらに広い存在確率分布を持ち、主に鉄BCC結晶のTサイトと呼ばれる四面体位置を中心に存在していることがわかる。なお、100K程度の低温では、必ずしもTサイトに強く局在しているわけではなく、比較的一様に存在するようになることもわかる。様々な温度で、水素原子位置の0.3 ns間の時間発展解析結果を基に水素原子の平均二乗変位を求め、アインシュタインの関係式から水素原子の拡散係数を計算した結果をFig.2に示す。図中には、比較のため古典論に基づく分子動力学法による結果についても合わせて

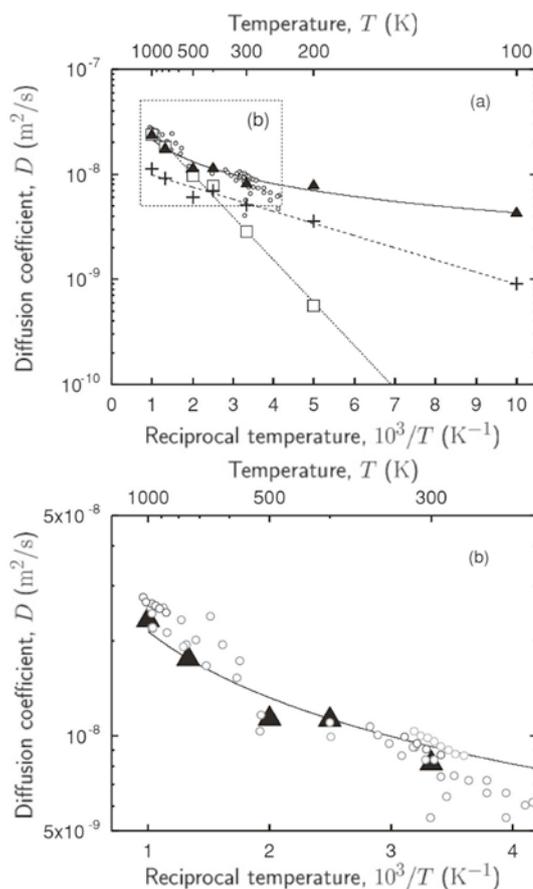


Fig.2 (This figure is taken from Ref. 6). Copyright (2011) by the American Physical Society.) Diffusion coefficients of H in iron in the temperature range 100–1000 K. The solid triangles and open squares represent the CMD and classical MD results for our potential, respectively. Open circles and cross symbols represent experimental data and the classical MD results with zero-point energy correction, respectively.

プロットしている。古典論との比較からわかるように、特に室温以下の低温領域においては量子効果が顕著であり、古典論に基づく解析ではこの温度域で拡散係数を過大評価することがわかる。これから、低温での水素拡散ダイナミクスを正確に評価するためには、量子効果を考慮した解析が不可欠と言える。また、量子効果を考慮した場合の拡散係数の定量値、およびFig.2の傾きから求められる有効活性化エネルギーも実験データと良い一致を示している。

## 2.2 転位と水素の相互作用および転位芯における水素拡散

水素は転位や粒界などの格子欠陥と相互作用し、それらの欠陥に捕捉されることが知られている<sup>3)</sup>。ここでは、鉄の塑性変形特性を最も支配しているらせん転位と水素との相互

作用、およびらせん転位付近での水素の振る舞いをCMD解析した例<sup>7)</sup>を紹介する。Fig.3に、300Kでの0.3ns間の水素原子の軌跡を示す。Fig.3 (a) は、(-110) すべり面上のらせん転位芯付近での水素原子の軌跡を3面図で示している。Fig.3 (b) は、同じ時間の完全結晶中の拡散挙動を示している。これらの比較より、水素はらせん転位にトラップされ転位芯付近に拘束されるだけでなく、転位線に沿う方向の運動も強く制限されていることがわかる。なお、実際の系には複数の水素が存在し、転位線に沿った方向への水素の濃度勾配が存在する場合がある。その場合には、それが駆動力となり、転位にトラップされた水素が転位線に沿って移動する、いわゆるパイプ拡散をすることが予想されるが、あくまで転位に沿う方向の原子拡散係数は完全結晶中にくらべて低い。その理由は、転位芯の原子構造からある程度予測できる。これについては後述する。本稿では省略するが、刃状転位の場合についても同様の解析を行い、水素が転位芯にトラップされ、転位線に沿う方向の拡散係数は完全結晶中に比べて低いことを確かめている。また、転位芯内部において高速に拡散できる方向があり、その方向は転位線方向ではなく、転位線方向から傾きを持っていることもわかっている。

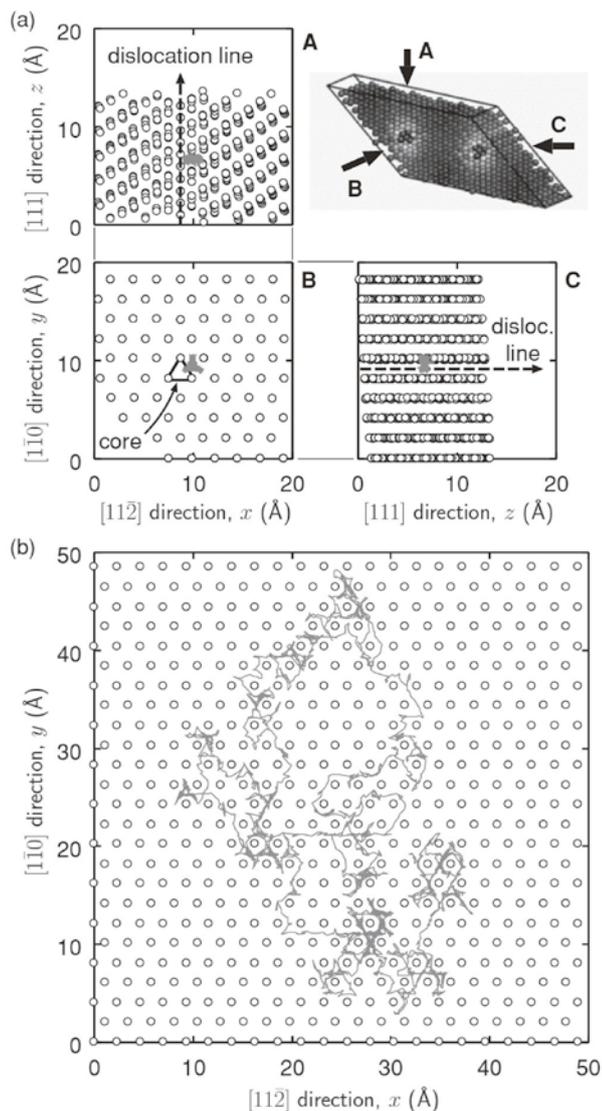


Fig.3 (This figure is taken from Ref. 7). Copyright (2011) by the American Physical Society.) Trajectories of a H atom: (a) trajectories around the screw dislocation and (b) trajectories in the regular  $\alpha$ -Fe lattice for 0.3 ns at 300 K.

## 3 固溶炭素の拡散ダイナミクスの原子論

### 3.1 完全結晶中の拡散挙動

炭素は、 $\alpha$ -Fe BCC完全結晶格子中において、Oサイトと呼ばれる八面体位置に主として存在し、結晶格子中の拡散は隣接するOサイト間で起こることが知られている<sup>8)</sup>。室温における炭素の拡散係数は $10^{-16} \text{cm}^2/\text{s}$ 程度であり、これは1回のOサイト間ジャンプに要する平均時間が0.1 s程度であることを意味する。したがって、ナノ秒程度の時間しか扱えない通常の分子動力学法を用いて、鉄中炭素の拡散現象を直接解析することは難しい。そこで我々は、我々が開発した加速分子動力学法adaptive boost法 (AB法)<sup>9)</sup>を用いて、鉄中炭素の拡散ダイナミクスの解析を試みた。このAB法では、分子動力学法の中で、オリジナルの自由エネルギー曲面をより平坦にするような人工付加エネルギーを効率良く自動算出し、それをオリジナルのエネルギー曲面に加えることにより、熱活性化過程の有効活性化エネルギー障壁を人為的に低くし、現象の加速を期待する手法である。加えた付加エネルギーから、統計力学に基づいて現象の加速率を求めることができ、現象発現の実所要時間を算出できる。AB法を用いて算出したBCC鉄完全結晶中の炭素の拡散係数の温度依存性をFig.4に示す。なお、原子間相互作用にはLauら<sup>10)</sup>の関数形を用いている。また、200 K から 600 K までの比較的低温では、AB

法を用い、600 Kから800Kの比較的高温では、高速拡散が期待できるため通常の分子動力学法を用いている。水素の場合と同様、アインシュタインの関係式より拡散係数を算出している。600 Kでは、AB法での時間スケール変換が正しいかを確認するために、通常の分子動力学法でも拡散係数を求めて比較している。600Kでの両者の結果が一致を示しており、AB法での時間が正しく実時間に変換されていることがわかる。また、同時にプロットしている実験値との比較から、拡散係数は定量的にも妥当な値が得られていることがわかる。さらには、拡散係数が非常に小さい低温温度域でも、現象が正しく加速され、定量的に妥当な拡散係数が得られていることも特筆すべき点である。

### 3.2 転位と炭素との相互作用および転位芯における炭素拡散

転位と炭素との相互作用や転位芯における炭素拡散を定量的に明らかにすることは鉄鋼材料の機械的特性を理解する上で極めて重要である。一般的に、転位付近に炭素が集まることでいわゆるコットレル雰囲気を形成し、それが転位の運動を抑制することで、例えばひずみ時効のように炭素の拡散時間に強く依存する現象が発生することが知られている<sup>8)</sup>。しかしながら、具体的な炭素の振る舞いについては、原子レベルでは明らかになっていない。ここでは、 $\alpha$ -Fe中の(-110)すべり面上の刃状転位と炭素との相互作用、刃状転位芯での炭素の振る舞いをAB法を用いて解析した結果<sup>9)</sup>を紹介する。Fig.5には、刃状転位がほとんど移動しないような境界条件の下で行ったAB法による転位芯での炭素の拡散挙動の解析

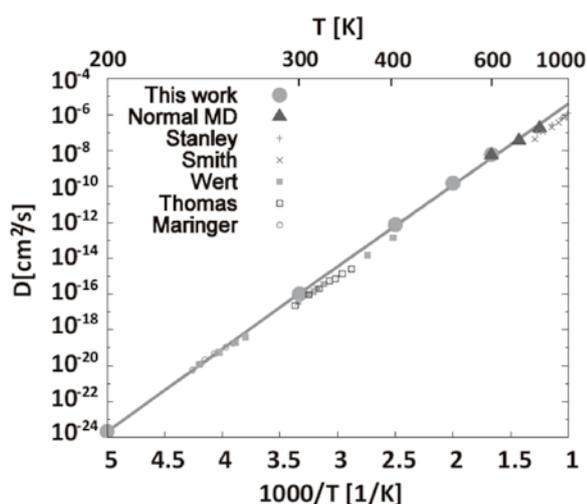


Fig.4 (This figure is taken from Ref. 9). Copyright (2012) by the American Physical Society.) Temperature dependence of C diffusivity in  $\alpha$ -Fe. Solid circles and solid triangles indicate the diffusivity calculated by the adaptive-boost method and conventional MD method, respectively. The line was calculated from these plots by using the least-squares method. Other plots indicate experimental values.

結果を示す。なお、炭素と刃状転位の相互作用エネルギーは0.96 eV程度であり、両者には強い引力相互作用が働いている。図より、炭素は転位線方向ではなく、それと角度をもった[11-2]方向に主として高速に拡散することがわかる。しかしながら、もしこの方向に継続的に移動した場合、転位芯からの距離が次第に離れていくことになるため、エネルギー的に次第に不利になっていく。よって、ある程度離れたところでは、そこからさらに転位芯から離れる方向に移動するよりも、転位線方向に移動する方がエネルギー的に有利となり、その段階で転位線方向への拡散が選択されると考える。即ち、転位線方向に沿っては、原子レベルで見れば、ジグザグの拡散経路となっていることが予測される。しかし、これは転位の動きがほぼ拘束されている条件下での考察である。転位は、多数の炭素によって装飾されて動きがほぼ拘束されている場合もあれば、モビリティの高い刃状転位の場合では、ある程度自由に動ける状況もまた想定できる。我々は、

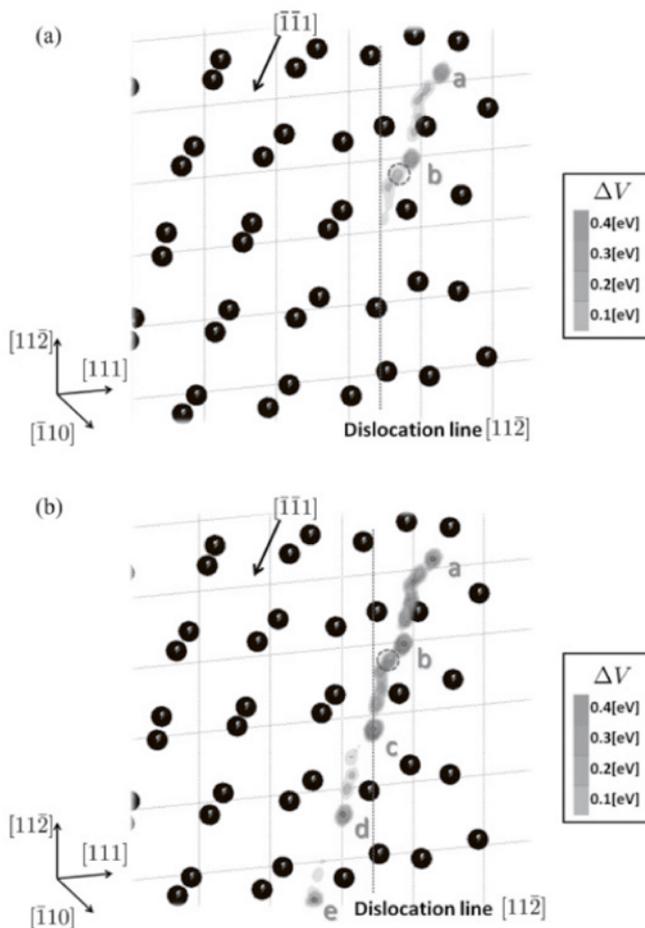


Fig.5 (This figure is taken from Ref. 9). Copyright (2012) by the American Physical Society.) C diffusion path in edge dislocation core. Black clouds indicate the positions of the Fe atoms. The vertical dotted line and dashed circle indicate the dislocation line and the initial position of the C atom, respectively. The labels a - e indicate the long-stay sites.

転位の動きを拘束しない解析も実施して、転位が炭素の拡散と同調して動くことで、容易に転位線方向の拡散が実現されることを明らかにしている<sup>11)</sup>。また、本稿では省略するが、炭素原子のらせん転位芯での拡散についても解析を行っており、らせん転位も炭素をトラップすることを確かめるとともに、やはり転位線方向には水素同様、高速拡散が期待できないことを明らかにしている。なお、らせん転位はモビリティが低く、刃状転位の場合のような同調運動は見られない。

## 4 BCC結晶中(-110)面上転位芯における侵入型原子の高速拡散チャンネル

以上では、水素と炭素のBCC結晶中の刃状転位、らせん転位芯内での拡散ダイナミクスについて議論した。これらの固溶元素の転位芯での振る舞いで共通して言えることは、刃状転位の場合、高速な拡散方向が転位線方向からずれて傾いていること、らせん転位の場合、転位線方向には少なくとも高速には拡散しないことである。これらの現象を総合的に理解するために、我々はFig.6に示すBCC結晶中の転位芯の原子

構造に着目した。図には刃状、らせん、混合転位の原子構造の模式図を示しているが、どの場合においても[11-1]方向に比較的広い幅を持つ破線で示した拡散チャンネルが存在していることがわかる。実はこの方向はこれらの転位に共通のバーガスベクトル方向に対して共役な、共役バーガスベクトル方向となっている。これまでの刃状転位芯中の水素、炭素の分子動力学法による解析での比較的高速な拡散方向はこの方向と一致している。また、らせん転位芯で転位線方向への拡散が起こりにくいことも、転位線方向に拡散チャンネルが存在していないことから理解できる。概念的には[11-1]方向の直線混合転位が存在すれば、非常に高速な拡散が転位線に沿って期待できる。しかし、このような転位は通常安定ではなく、一般的にこのような拡散を実現するのは困難であると考えられる。もちろん、この解析は単なる原子の幾何構造に対するものであり、定量的に拡散が生じやすいかどうかについては、個々の拡散原子種と母材との組み合わせにおいて、転位芯での原子間結合についての情報を加味して考える必要がある。しかし、近年我々が実施した第一原理計算の結果で、鉄を母材とした場合の、水素、ホウ素、水素、窒素の拡散についてこのことが成り立つことがわかっている。

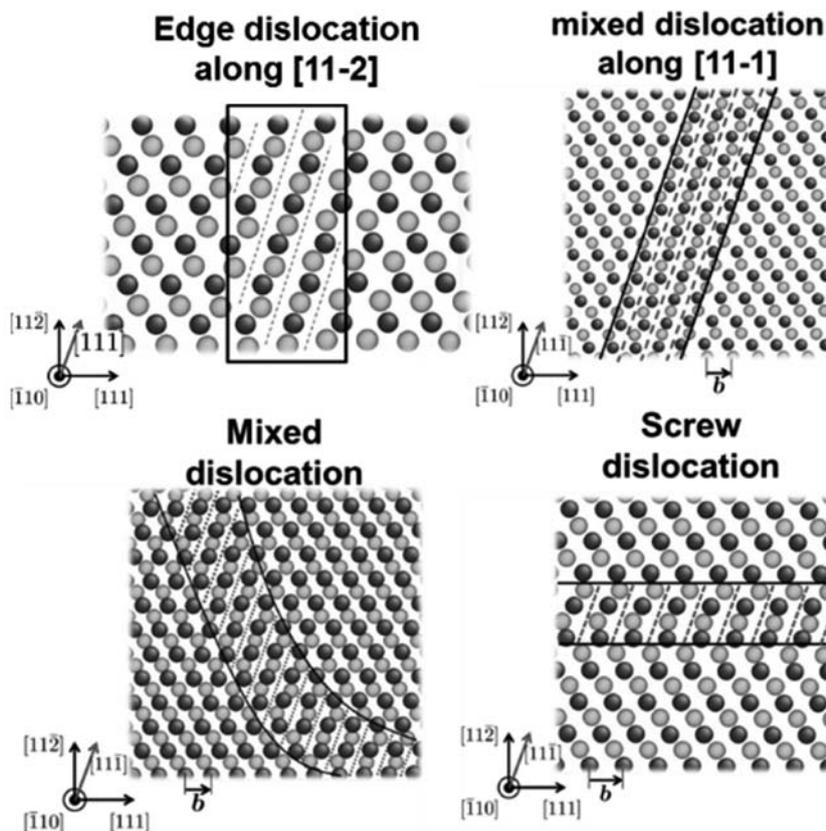


Fig.6 (This figure is taken from Ref. 11). The conjugate diffusion avenue in various types of dislocation cores. Dots indicate the atoms on Nth and N+1th (-110) planes. Dashed lines indicate the conjugate diffusion avenue in the dislocation core, a channel as wide as possible ([11-1] is one of the two widest avenues on a plane) and as tall as possible (a full(-111) interplanar spacing) in a BCC crystal.

## 5 おわりに

水素と炭素の鉄中の拡散および転位芯付近での拡散現象についての原子シミュレーションを紹介した。これらの結果を材料のマクロな機械的特性の理解につなげるためには、ここで得られた知見を利用した粗視化解析を実施することが必要である。例えば、連続場の固溶原子の拡散方程式と転位運動の支配方程式を同時に連成して解くようなモデル化が考えられる。

ここで紹介した解析はすべて無負荷状態で行ったものである。応力の印加によって転位に駆動力が作用するなかで、転位と固溶元素がどのように時間発展するかは、機械的特性を議論する上で不可欠な情報であり、今後の重要な解析対象である。また、複数の固溶元素拡散および格子欠陥の同時解析による多体効果も、場合によっては無視できない可能性があり、必要に応じて考慮する必要がある。

本稿では侵入型固溶元素に対する解析のみを紹介したが、置換型固溶元素についての解析も望まれる。近年、我々は置換型の固溶元素が材料の機械的特性に与える影響の解析<sup>12)</sup>も始めており、マクロな降伏応力の予測に成功している。

何れにしても、固溶元素に関する原子レベルの解析はまだ端緒に着いたばかりである。今後の発展によって、例えば、固溶元素と母材の組み合わせからマクロな機械的特性を予測できるようなマルチスケールな解析の枠組みが確立できれば、未来の鉄鋼材料開発に大きく寄与できるものと考えられる。

### 謝辞

共同で研究を実施した、大阪大学 君塚肇氏、石井明男氏、マサチューセッツ工科大学 Ju Li氏に謝意を表します。また、研究の一部は、JST 産学共創基礎基盤研究「ヘテロ構造

制御」、文部科学省「元素戦略プロジェクト研究拠点形成型 (ESISM)」、科学研究費補助金基盤研究A (23246025)、挑戦的萌芽研究 (25630013) の援助を受けて実施しました。ここに謝意を表します。

### 参考文献

- 1) 谷野満, 鈴木茂: 鉄鋼材料の科学, 内田老鶴圃, (2001)
- 2) 深井有, 田中一英, 内田裕久: 水素と金属, 内田老鶴圃, (1998)
- 3) 南雲道彦: 水素脆性の基礎, 内田老鶴圃, (2008)
- 4) R.P.Feynman and A.R.Hibbs: Quantum Mechanics and Path Integrals, McGraw-Hill, New York, (1965)
- 5) J.Cao and G.A.Voth: J.Chem.Phys., 99 (1993), 10070; 101 (1994), 6168.
- 6) H.Kimizuka, H.Mori and S.Ogata: Phys.Rev.B, 83 (2011), 094110.
- 7) H.Kimizuka and S.Ogata: Phys.Rev.B, 84 (2011), 024116.
- 8) 小岩昌宏, 中島英雄: 材料における拡散, 内田老鶴圃, (2009)
- 9) A.Ishii, S.Ogata, H.Kimizuka and J.Li: Phys.Rev.B, 85 (2012), 064303.
- 10) T.T.Lau, C.J.Först, X.Lin, J.D.Gale, S.Yip and K.J.Van Vleet: Phys.Rev.Lett., 98 (2007), 215501.
- 11) A.Ishii, J.Li and S.Ogata: PLoSONE, (2013), e60586.
- 12) 譯田真人, 君塚肇, 尾方成信: 日本金属学会誌, 77 (2013), 409.

(2014年7月17日受付)