

遅れ破壊の予測に向けた粒界空孔濃度と強度の時間発展評価

京都先端科学大学 工学部 電気機械システム工学科工学科

松本 龍介

1. はじめに

水素によって金属材料の強度が低下する水素脆化現象の一つに、高強度鋼が一定荷重下で突然破壊する遅れ破壊（一定荷重下で時間遅れを伴って生じる脆性破壊）がある。この遅れ破壊は鋼材の強度が高いほど顕著に生じるため、車両等において超高強度鋼の広範な採用が厳しく制限されている。申請者らは、水素と原子空孔の重畳作用によって粒界強度が時間遅れを伴って大きく低下することをこれまでに見出した¹⁾。

本研究では粒界への空孔集積と強度定価の関係を詳細に評価することを通して、遅れ破壊の高精度な予測や、耐遅れ破壊特性に優れた鋼の開発に資することを目的とした。

2. 研究の方法

本研究では、原子モデルシミュレーションを用いて、bcc 鉄中の粒界-空孔-水素相互作用を明らかにする。計算には、フリーソフトウェアパッケージ LAMMPS (Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator)²⁾を用い、解析結果の可視化には OVITO³⁾を用いた。原子間の相互作用は、Wen らが 2021 年に開発した原子埋め込み法ポテンシャルにより表現した⁴⁾。

直方体の計算セル内の中央に意図した結晶方位差の粒界ができるように二つの結晶を接合した。ここでは、 $\Sigma 19(116)$, $\Sigma 9(114)$, $\Sigma 11(113)$, $\Sigma 3(111)$, $\Sigma 17(223)$ の 5 種類の粒界を対象とした。粒界を作成した後、共役勾配法を用いて、系のエネルギーが最小になるように原子配置を最適化することで安定な構造を得た。水素拡散は空孔拡散に比べて非常に速い。そこで、粒界の水素濃度は、空孔に比べて非常に短い時間で熱平衡に達すると考えられる。その後、空孔が粒界に結合する度に、水素濃度や配置が追従して変化すると考えられる。この前提の下で、以下の手順で水素と空孔を粒界に導入して行き、粒界水素濃度と粒界凝集エネルギーの変化を空孔濃度の関数として評価した（図 1）。

- (1) 水素導入位置の決定：粒界近傍は原子構造が乱れているため、ボロノイ多面体解析に基づく方法⁵⁾により、水素が侵入し得るサイトを抽出する。
- (2) 水素の導入：(1)で抽出したサイトごとに水素を 1 個導入して構造緩和を行うことで、全サイトでの粒界と水素の相互作用エネルギー（トラップエネルギー）を評価する。
- (3) 水素導入位置の決定：(2)の評価に基づき、トラップエネルギーが最大の位置を 1 個目の水素の導入位置とする。
- (4) 平衡濃度までの水素導入：最大トラップエネルギーが 0.4 eV 以下になるまで、(1)から(3)の手順を繰り返す。0.4 eV は典型的な高圧水素ガス環境で水素の占有率が急激に低下するトラップエネルギーに対応する。

- (5) 空孔の導入 : (4)で得た構造から、鉄原子を一つずつ消去する（空孔を導入する）計算を行う。そして、空孔の形成エネルギーが最小となる鉄原子を決定し、最初の空孔位置とする。
- (6) 空孔濃度と水素濃度の関係取得 : (1)から(5)の手順を、粒界での空孔濃度が 7.45 1/nm^2 になるまで繰り返す。
- (7) 粒界凝集エネルギーの評価 : 水素と空孔を導入した原子モデルにおいて、粒界面で構造を分割することで、粒界面で割るのに必要なエネルギー（粒界凝集エネルギー）を評価する。

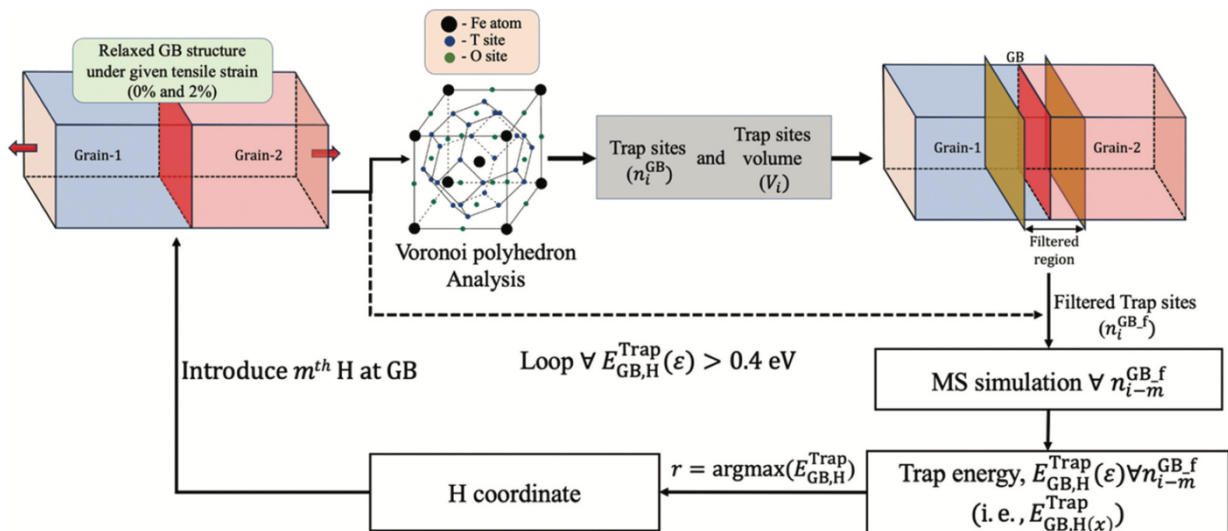


図 1. 粒界への水素と空孔の導入手順⁶⁾

3. 解析結果と考察

図 2 に空孔を導入する前の粒界に水素を導入していった際の水素トラップエネルギーの変化を示す。ここでは、 $\Sigma 19(116)$ 粒界と $\Sigma 9(114)$ 粒界に対する結果を示しているが、全ての粒界で類似の変化が見られた。水素トラップエネルギーは、最初が最も高く 0.6 eV 程度であり、水素数が増えると段階的に低下する。これは、粒界の対称構造と周期性のために幾何学的に等価なサイトが存在し、それらが順番に水素に占有されていくためである。また、水素は粒界面（対称面）から 2 原子面程度の狭い範囲にのみトラップされるのがわかる。 0.4 eV の閾値トラップエネルギーでは、 $13\text{-}20 \text{ atoms/nm}^2$ 程度の粒界水素濃度が得られた。

図 3 に引き続き、空孔の導入と平衡濃度の水素の導入を繰り返した場合の水素トラップエネルギーの変化を示している。 $\Sigma 3(111)$ 粒界では、34 個目の水素導入（粒界水素濃度 $\sim 13 \text{ atoms/nm}^2$ ）で水素トラップエネルギーが閾値とした 0.4 eV 以下になるが、1 個目の空孔を導入すると、再びトラップエネルギーが 0.6 eV 程度まで回復し、さらに 4 個の水素を導入した時点で再びトラップエネルギーが 0.4 eV 以下となった。これらの水素は、空孔導入で形成された隙間に侵入した。以降、空孔を導入する度にトラップエネルギーが同様の変化を示し、空孔を導入する度に 2-5 個の水素が導入された。

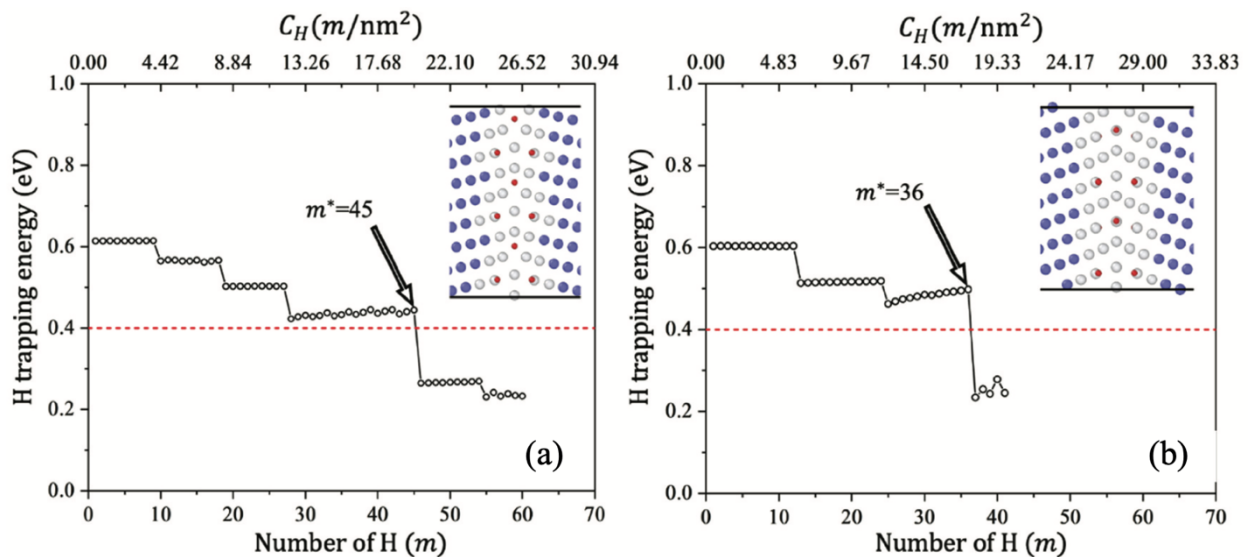


図 2. 空孔導入前の粒界における水素数とトラップエネルギーの関係、および、水素導入位置（各図の右上）（(a) $\Sigma 19(116)$ 粒界, (b) $\Sigma 9(114)$ 粒界）⁶⁾

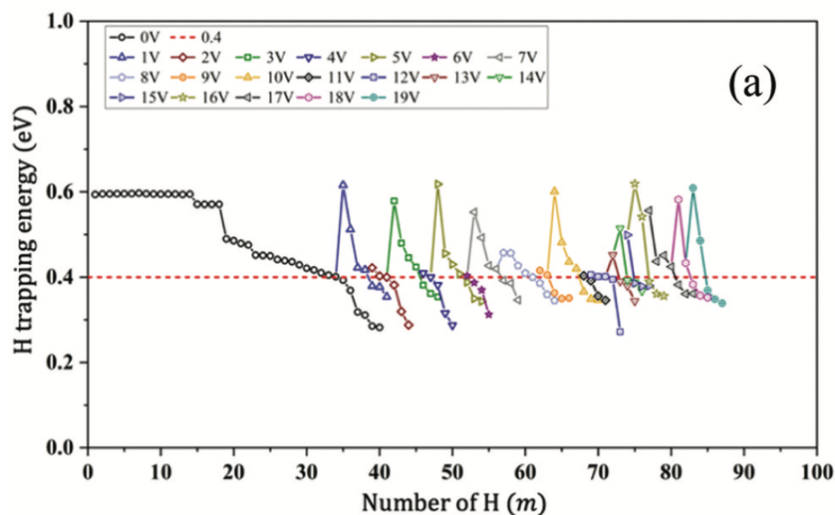


図 3. $\Sigma 3(111)$ 粒界における空孔導入に伴う水素トラップエネルギーの変化⁶⁾

図 4 に水素と空孔導入による粒界凝集エネルギーの変化をまとめる．水素のみを導入した場合の粒界凝集エネルギーは、最も低下率の小さかった $\Sigma 3(111)$ 粒界では 15%程度、最も低下率の大きかった最大でも 35%程度であった（図中の棒グラフの一番左）．同様の計算を 2%のひずみを加えて行った場合にも大きな変化はなかった（棒グラフの左から 2 番目）．一方、7.45 $1/\text{nm}^2$ まで空孔を導入した場合にはどの粒界でも 70%程度の低下が見られた（棒グラフの左から 3 番目）．さらに、2%のひずみ下では 75%から 90%することがわかった（棒グラフの一番右）．ひずみ下で水素と空孔を導入した場合に、より凝集エネルギーが低下した原因は、空孔が凝集してポイド状になったことが原因と考えられる．つまり、水素環境に材料が長時間保持されると、時間が経つほど粒界に空孔が移動して水素濃度が上昇し、それに伴い粒界凝集エネルギーが顕著に低下することが示された．また、応力がかかっていると、粒界凝集エネルギーがより大きく低下することがわかった．

最後に以下の時間依存の McLean の式⁷⁾を用いて、水素および空孔濃度がここでの閾値に達するまでの時間を見積もった。

$$t^* = \frac{9\alpha^2 d^2}{16FD}$$

ここで、 α はバルク中と粒界での水素あるいは空孔の濃度比で決まるパラメータ、 d は粒界厚さ (~0.5 nm)、 D は水素または空孔の拡散係数である。 F は構造で決まる係数であり粒界では 4 である。300 K では、水素の拡散係数は $1.27 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ ⁸⁾、空孔の拡散係数は $1.4 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$ ⁹⁾ である。これらの結果から、水素に対して 0.65 s、空孔に対して $9.92 \times 10^5 \text{ s}$ (~11 days) を得た。実際には水素と空孔の拡散はお互いに影響を及ぼす。特に水素によって空孔の拡散係数が非常に小さくなることが示されている¹⁰⁾。したがって、厳密な評価は難しいが、空孔の拡散に要する時間は上記よりも大きくなり、遅れ破壊の時間オーダーになると考えられる。

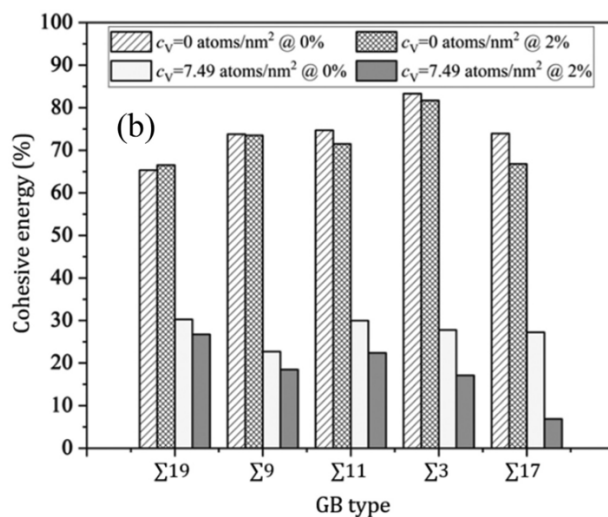


図 4. 粒界凝集エネルギーの変化⁶⁾

4. まとめ

本研究では、遅れ破壊の高精度な予測や、耐遅れ破壊特性に優れた鋼の開発に資することを目的として、粒界への水素と空孔の集積挙動と粒界凝集エネルギーの低下との関係を、原子レベルシミュレーションにより評価した。

粒界に空孔が移動することで、粒界での水素トラップ能が回復し、より多くの水素がトラップされること、それに伴い粒界凝集エネルギーがより低下することがわかった。つまり、水素環境に材料が長時間保持されると、時間が経つほど粒界に空孔が移動して水素濃度が上昇し、それに伴い粒界凝集エネルギーが低下すると言える。また、応力がかかっていると、粒界凝集エネルギーがより大きく低下することがわかった。さらに、粒界への水素と空孔の拡散時間を見積もり、水素は秒オーダーで平衡濃度に達する一方で、空孔は~10日よりも長いオーダーになることがわかった。したがって、空孔の拡散時間は遅れ破壊のオーダーに一致することがわかった。本研究によって、粒界への空孔拡散が遅れ破壊の一つの重要な要素になっていることが示唆され、それを制御することが遅れ破壊問題の解決につながる可能性が示された。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、公益財団法人天野工業技術研究所から多大なご支援を頂きました。ここに記して謝意を示します。

参考文献

- 1) 藤本一郎, 岡山竜也, 松本龍介, “マルテンサイト鋼の遅れ破壊特性に及ぼす粒界炭素濃度の影響”, 材料, **73-2**, (2024), pp. 109-114. (Republished in English: I. Fujimoto, T. Okayama, R. Matsumoto, Effect of carbon density at grain boundary on delayed fracture properties of martensitic steels, *Mater. Trans.*, **65-8**, (2024), pp. 928-933.)
- 2) A.P. Thompson, H.M. Aktulga, R. Berger, D.S. Bolintineanu, W.M. Brown, P. S. Crozier, P.J. in 't Veld, A. Kohlmeyer, S.G. Moore, T.D. Nguyen, R. Shan, M. J. Stevens, J. Tranchida, C. Trott, S.J. Plimpton, LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales, *Comput. Phys. Commun.*, **271**, (2022), 108171.
- 3) A. Stukowski, Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO -the open visualization tool, *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.*, **18**, (2010), 015012.
- 4) M. Wen, A new interatomic potential describing Fe-H and H-H interactions in bcc iron, *Comput. Mater. Sci.*, **197**, (2021), 110640.
- 5) S. Taketomi, R. Matsumoto, N. Miyazaki, Atomistic study of hydrogen distribution and diffusion around a $\{112\}\langle 111\rangle$ edge dislocation in alpha iron, *Acta Mater.*, **56**, (2008) 3761–3769.
- 6) M. Vijendran and R. Matsumoto, Interplay between vacancy-induced hydrogen segregation and stress-induced vacancy redistribution causing embrittlement of alpha-iron, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **26-1**, (2025), 2459060.
- 7) D. McLean D, A. Maradudin, Grain boundaries in metals, *Phys. Today*, **11-7**, (1958), 35-36.
- 8) J.P. Hirth, Effects of hydrogen on the properties of iron and steel, *Metall. Trans. A*, **11-6**, (1980), 861-890.
- 9) N.I. Papanicolaou NI, H. Chamati, Diffusion of a vacancy on Fe (100): a molecular- dynamics study, *Comp. Mater. Sci.*, **44-4**, (200), 1366–1370.
- 10) 松本龍介, 西口直, 武富紳也, 宮崎則幸, 水素が α 鉄中の空孔の生成と拡散挙動に及ぼす影響の第一原理計算：水素助長ひずみ誘起空孔機構に関する考察, 材料, **63-2**, (2014), pp.182-187.