

(論文)

Fe粒界におけるPと遷移金属元素の共偏析に関する第一原理計算

森田晋也*¹

First-principles Calculations on Co-segregation of P and Transition Metal Elements at Fe Grain Boundaries

Shinya MORITA

要旨

FeΣ3(111)粒界モデルを用いた第一原理計算により、鉄鋼材料中に含まれるPの粒界偏析や粒界脆化(ぜいか)に及ぼす遷移金属元素Cr, Mn, Moの影響を調べた。共偏析したCr, Mn, MoはFe粒界にてPと斥力相互作用を示し、P原子との距離が短いほど斥力相互作用は強くなることが分かった。Pの粒界偏析エネルギーと比べて相互作用は小さいため、Pの偏析挙動に与える影響は小さい。しかしながら、Moは粒界に偏析すると粒界結合エネルギーを増加させることから、Pによる粒界脆化を抑制する効果が期待される。

Abstract

The first-principles (ab-initio) calculations based on the FeΣ3(111) grain boundary model have been used to study the effects of transition metal elements, Cr, Mn, and Mo, on the grain-boundary co-segregation and of P contained in the steel and on the grain-boundary embrittlement. It has been found that Cr, Mn, and Mo indicate repulsive interactions with P at the grain boundaries of Fe and that the shorter the distance to the P atom, the stronger the repulsive interactions become. The interactions have turned out to be small relative to the grain-boundary segregation energy of P, causing only a small effect on the segregation behavior of P. However, Mo, when segregated on the grain boundaries, increases the binding energy of the grain boundaries, and is expected to suppress the grain-boundary embrittlement due to P.

検索用キーワード

第一原理計算, 粒界偏析, 粒界共偏析, 粒界脆化

ま え が き = 鉄鋼材料において結晶粒界は脆性(ぜいせい)破壊を起こしやすい。とくに、PやSなどの不純物元素が結晶粒界に偏析することによって粒界が脆化し、材料強度や延性の低下を引き起こすことはよく知られている。粒界偏析が原因の脆化現象として、低合金鋼の低温焼戻し脆性¹⁾やNi鋼材のS偏析による粒界割れ²⁾、溶接における高温割れ³⁾などがある。粒界偏析の制御はさまざまな機械構造材料において重要な課題である。

粒界脆化を抑制するには鋼中のPやSなどの粒界脆化元素を極限まで低減するだけでなく、鋼中添加元素の影響も考慮する必要がある。例えば、MnはPと親和性が高く共偏析を促進する。また、CrやMoは、炭化物形成によってCの粒界偏析量の減少をもたらしてP偏析を助長する。このように、合金元素はさまざまな要因によってPの粒界偏析に影響を及ぼす。

一定量のMoは粒界強化作用があり、粒界脆性遷移温度を低下させることが報告されている^{4)~7)}。複数元素が粒界に偏析する場合、安定なサイト(原子位置)を奪い合うサイトコンペティションや原子間相互作用によって粒界偏析量に影響を与えることが考えられる。しかし実際には、鋼中のPやS、遷移金属元素は炭化物や合金化合物を形成し、粒界偏析に寄与する固溶量に影響を与える。このため、原子間相互作用がPやSなどの脆化元素

の粒界偏析に及ぼす影響を定量的に考察することは難しい。

いっぽう、第一原理計算を用いることによって原子間の相互作用を解析することができ、粒界共偏析に関するメカニズムの考察が可能となる。したがって、今後の高強度材料開発の指針が得られると考えられる。第一原理計算による粒界偏析に関する研究は鉄鋼材料においても行われており、粒界偏析エネルギーや粒界結合エネルギーなどの指標を用いることによって偏析傾向や粒界強度への影響が考察されている^{8)~10)}。例えば、山口らはbcc鉄のΣ3(111)粒界をモデルにPなどの軽元素の粒界偏析を調べており、粒界凝集エネルギーが延性脆性遷移温度と相関することを明らかにしている⁸⁾。

しかしながら、実材料を想定した遷移金属元素との共偏析まで考慮した報告はない。そこで本稿では、鉄鋼材料の強化などの目的で広く用いられる遷移金属元素Cr, Mn, MoがPの粒界偏析に与える影響や粒界強度に対する影響を第一原理計算を用いて調べた。

1. 計算方法

第一原理計算を用いて結晶粒界を計算するにあたり、対称性のよいbcc-FeΣ3(111)粒界モデル(原子数76個)を用いた。粒界モデルを図1に示す。中心部が粒界で

*¹ 技術開発本部 応用物理研究所

あり、上下表面側は真空層を設け、3軸いずれも周期境界条件である。本モデルにて計算した粒界エネルギーは 1.23 J/m^2 であり、ランダム粒界に近い $\Sigma 27(552)$ 粒界エネルギー 1.48 J/m^2 ¹¹⁾に近い。このことから、 $\Sigma 3$ 粒界における粒界偏析傾向は他のランダム粒界にも適用可能と思われる。

粒界偏析サイトは図中に示す0~3番とし、この位置に添加元素P, Cr, Mn, Moを配置した。共偏析計算時はサイト0~3にそれぞれPと遷移金属元素X(以下、Cr, Mn, Moのいずれかの元素をXという)を1個ずつ配置し、合計 $4 \times 4 = 16$ とおりの配置で計算を行った。添加元素の粒界偏析エネルギーは粒界偏析時と粒内固溶時のエネルギー差に相当するため、式(1)から算出した。

$$E_{\text{seg}}^{\text{gb}}[X] = E_{\text{gb}}[\text{Fe-X}] + E_{\text{bk}}[\text{Fe}] - \{E_{\text{gb}}[\text{Fe}] + E_{\text{bk}}[\text{Fe-X}] + \mu_{\text{Fe}}\} \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 $E_{\text{gb}}[\text{Fe-X}]$, $E_{\text{bk}}[\text{Fe-X}]$, $E_{\text{bk}}[\text{Fe}]$, $E_{\text{gb}}[\text{Fe}]$ はそれぞれX原子が粒界偏析した時のFe粒界、X原子が粒内に固溶した時の鉄の結晶、純鉄結晶、純鉄Fe粒界の全エネルギーである。 μ_{Fe} はFe原子数を補正するための化学ポテンシャル項である。

P, X原子が共偏析したときのP-X原子間相互作用エネルギー $E_{\text{int}}[P, X]$ と粒界共偏析エネルギー $E_{\text{coseg}}[P, X]$ をそれぞれ式(2), (3)に定義する。

$$E_{\text{int}}[P, X] = E_{\text{gb}}[\text{Fe-P-X}] + E_{\text{gb}}[\text{Fe}] - \{E_{\text{gb}}[\text{Fe-P}] + E_{\text{gb}}[\text{Fe-X}]\} \dots \dots \dots (2)$$

$$E_{\text{coseg}}[P, X] = E_{\text{gb}}[\text{Fe-P-X}] + 2E_{\text{bk}}[\text{Fe}] - \{E_{\text{gb}}[\text{Fe}] + E_{\text{bk}}[\text{Fe-P}] + E_{\text{bk}}[\text{Fe-X}]\} \dots \dots \dots (3)$$

ここで、 $E_{\text{gb}}[\text{Fe-P-X}]$ はP, X原子を粒界に配置した時のFe粒界の全エネルギーであり、 $E_{\text{int}}[P, X]$ はP, X原子が粒界に共偏析した時と単独偏析した時とのエネルギー差である。また、 $E_{\text{coseg}}[P, X]$ はP, X原子が粒界に共偏析した時と粒内固溶時とのエネルギー差であり、 $E_{\text{coseg}}[P, X]$ が最小になるP, X原子配置が最もとりうる可能性のある原子配置である。

粒界強度に相当する粒界結合エネルギーは粒界エネルギー、表面エネルギーおよび粒界面積Sを用いて式(4)で表される。

$$E_{\text{bind}} = (2E_{\text{surf}} - E_{\text{gb}}) / S \dots \dots \dots (4)$$

第一原理計算は密度汎関数法に基づくVienna Ab initio Simulation Package (VASP) コード¹²⁾を用い、原子間ポテンシャルにはPerdew-Burke-Ernzerhof (PBE)型のProjector-Augmented-Wave (PAW)ポテンシャル¹³⁾を使用した。平面波基底関数のカットオフエネルギーは280 eVとし、図1の粒界モデルにおけるk点メッシュはMonkhorst Packの $3 \times 4 \times 1$ とした。また、収束性向上のために0.2 eV幅のMethfessel-Paxtonのsmearing法¹⁴⁾を用いた。構造最適化計算については合金原子を配置した後に全原子を緩和し、収束条件を原子間力 0.02 eV/\AA 以下とした。

2. 計算結果および考察

2.1 単独偏析時の粒界偏析エネルギー

各元素の粒界偏析のしやすさを調べるために、P, Cr, Mn, Moの単独偏析時の粒界偏析エネルギーを計算した。その結果を図2(a)~(d)に示す。値が低いほど偏析しやすいことを示している。Pは粒界偏析エネルギーが最も低く、偏析エネルギーはサイト0および2でそれぞれ -1.0 eV/atom および -1.15 eV/atom であった。CrやMnもPと同様にサイト2が最も安定であり、偏析エネルギーはそれぞれ -0.19 eV/atom および -0.32 eV/atom であった。これらのなかでMoのみがサイト1が最も安定であり、偏析エネルギーは -0.41 eV/atom であった。

結晶粒界では粒内とは異なった原子配置をとる。このため、原子1個が占める空間の体積に相当するポロノイ体積がFe結晶粒内と異なっており、粒界偏析エネルギーはポロノイ体積に強く依存することが知られている⁹⁾。偏析サイトにおける合金元素のポロノイ体積と偏析エネルギーとの関係を図3に示す。グラフ中の数字は偏析サイトの番号を示す。純鉄粒界におけるポロノイ体積は、サイト0, 1, 2, 3でそれぞれ $10.2, 13.1, 11.1, 12.3 \text{ \AA}^3$ である。

鉄結晶粒内のポロノイ体積が $11.1 \sim 11.3 \text{ \AA}^3$ のP, Cr, Mnはサイト2、ポロノイ体積が 11.7 \AA^3 のMoはサイト1が最も安定であり、添加元素と同程度のポロノイ体積をもつサイトに入りやすい。とくに、母材のFeと原子半径差が大きいPおよびMoは、粒界ではさまざまな原子体積が許容される粒界のほうが安定であるため、粒界偏析エネルギーは低くなる。

2.2 共偏析時の粒界偏析エネルギー

つぎにPおよびXを同時に粒界に配置し、粒界におけるP-X相互作用エネルギーや共偏析エネルギーを原子配置ごとに調べた。その結果を図4(a)~(c)に示す。(a)~(c)はP原子配置に対してプロットしており、図中の数字はX原子のサイト番号である。グラフ横軸の共偏析エネルギーが低いほど粒界共偏析における原子配置の実現確率が高いことを示している。単独での偏析エネルギーの低いPが、サイト0や2に配置したときに共偏析エネルギーが低くなる傾向にある。多くのプロットは相互作用エネルギーが正であるグラフの第一象限に位置して

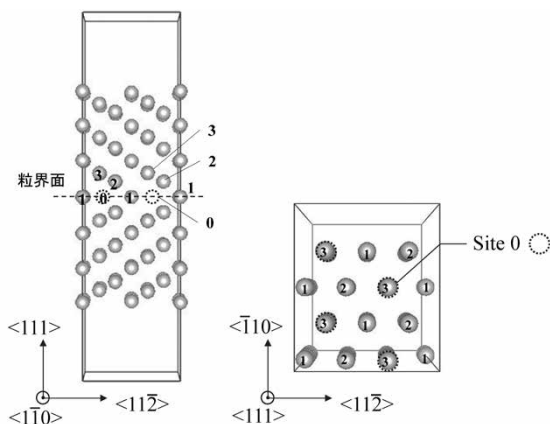


図1 第一原理計算に用いたbcc-Fe $\Sigma 3(111)$ 粒界モデル
Fig.1 bcc-Fe $\Sigma 3(111)$ grain boundary model

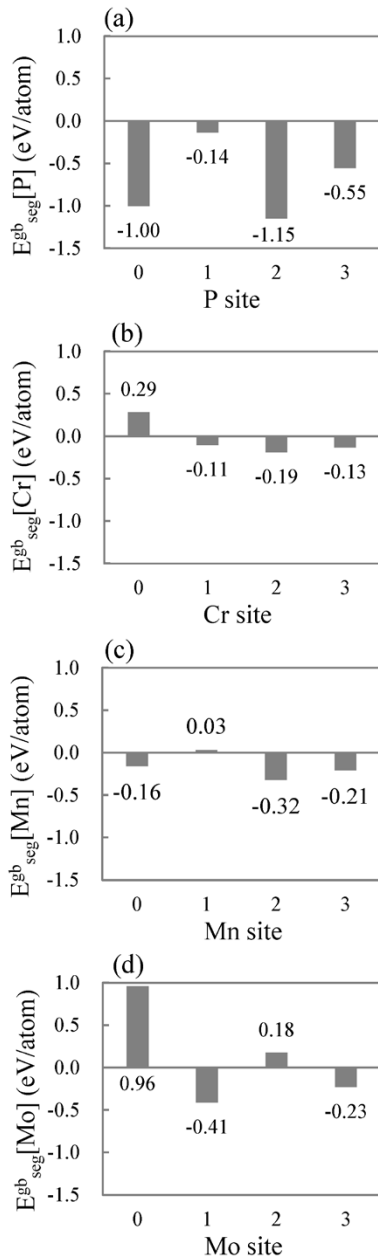


図2 FeΣ3(111)粒界における粒界偏析エネルギーの計算結果 ((a)P, (b)Cr, (c)Mn, (d)Mo)
 Fig.2 Calculation results of grain boundary segregation energy at Fe grain boundary ((a)P, (b)Cr, (c)Mn, (d)Mo)

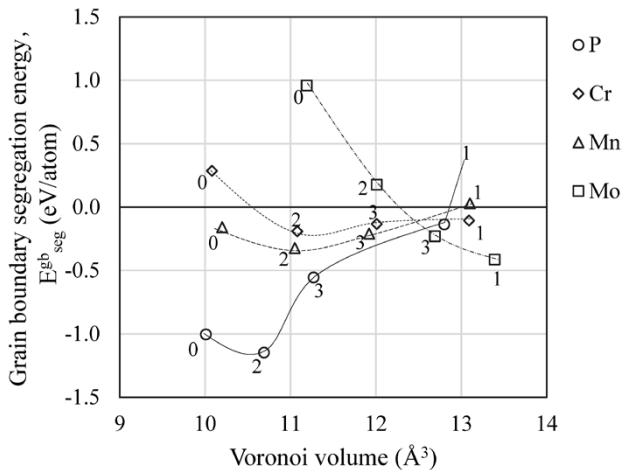


図3 添加元素の粒界偏析エネルギーとポロノイ体積の関係
 Fig.3 Relationship between grain boundary segregation energy and Voronoi volume

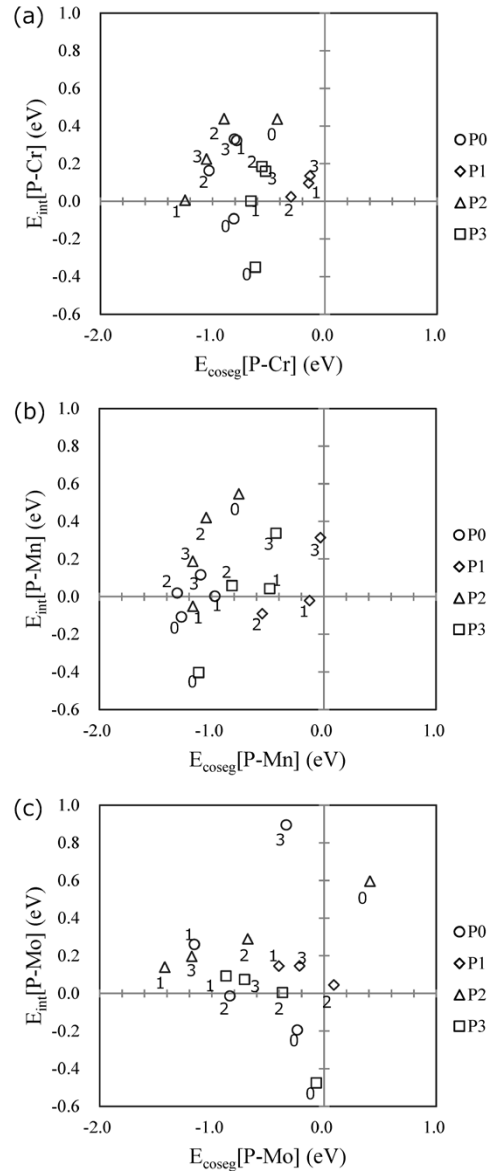


図4 Fe粒界におけるP, X[X=(a)Cr, (b)Mn, (c)Mo]原子の共偏析エネルギー (E_{int}) と相互作用エネルギー (E_{coseg}) との関係
 Fig.4 Relationship between co-segregation energy and interaction energy with P and X [X=(a)Cr, (b)Mn, (c)Mo] atoms at Fe grain boundary

おり、全体としてPとの間に斥力相互作用が働く。相互作用エネルギーは $-0.5 \sim +1.0$ eV/atomの範囲で大きくばらついており、PおよびX原子の配置の影響が大きいと考えられる。元素種の違いについては、Mnは共偏析エネルギーが低いP0-Mn0 (P, Mnをそれぞれサイト0に配置)、P3-Mn0の配置で相互作用エネルギーが負になっており、Cr, Moに比べて斥力相互作用は弱い。

同様に、bcc-Fe結晶粒内でのP-X原子間相互作用を第一原理計算から算出した結果、PとCr, Mn, Mo間の相互作用エネルギーはそれぞれ -0.06 , -0.24 , $+0.02$ eVであった。結晶中でMnはPと引力相互作用が働いており、Cr, Moに比べて斥力相互作用は弱いため、粒界においてもこの傾向を引き継いでいるものと考えられる。

2.3 粒界偏析エネルギーのポロノイ体積依存性

共偏析時におけるPおよびX原子の粒界偏析エネルギーとポロノイ体積との関係を調べた結果を図5 (a)~(f)に示す。図5 (a)と(d), (b)と(e), および(c)と

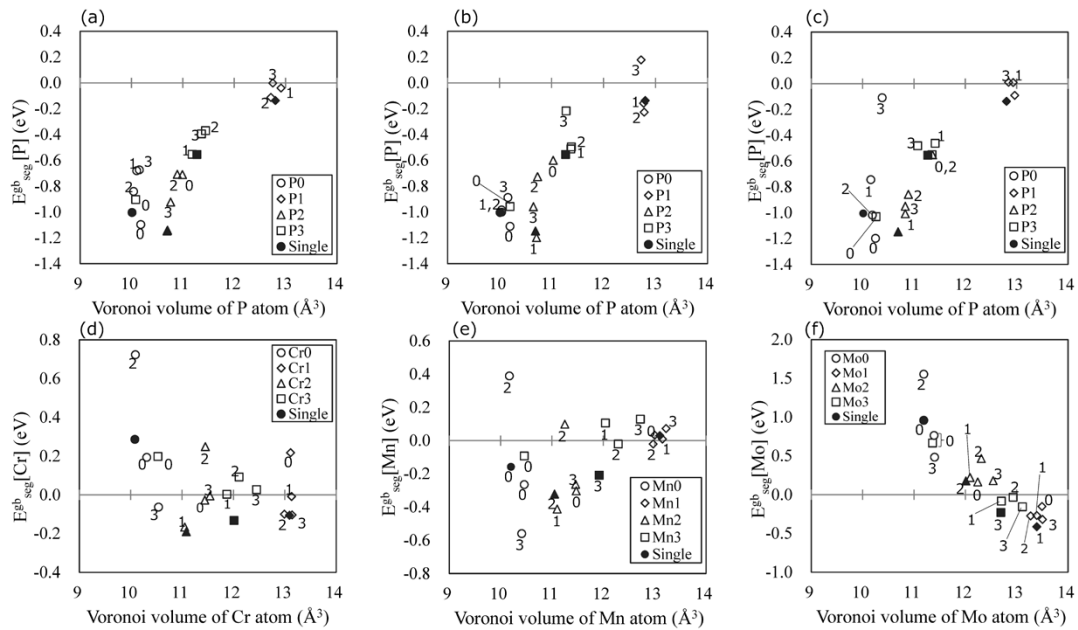


図5 P, X (X=Cr,Mn,Mo) 共偏析時の粒界偏析エネルギーとボロノイ体積との関係 X=Cr (a, d), Mn (b, e), Mo (c, f)
 Fig.5 Relationship between grain boundary segregation energy and Voronoi volume of segregation atoms during P,X cosegregation. (X=Cr (a, d), Mn (b, e), Mo (c, f))

(f) はそれぞれ、PとX原子が共偏析したときの結果である。上段の図 (a)~(c) はP原子、下段の図 (d)~(f) はX原子に対する偏析エネルギーとボロノイ体積の関係である。黒塗りのプロットは単独偏析時を示し、図中の数値は相手原子のサイトを示す。Pについては、ばらつきがあるものの粒界偏析エネルギーはPのボロノイ体積に依存しており、共偏析時も単独の場合と同様に10.5~11.0 Å³付近で最小値をとる傾向にある。いっぽう、CrおよびMnはPほど強いボロノイ体積依存性は見られず、Pとの相互作用の影響を強く受けていると考えられる。

原子配置の影響について細かくみていく。図5 (a)~(c)より、Pをサイト0に配置した(図中の表記P0)場合、P0-X0ではX原子の配置によりボロノイ体積が増加するため、Pの粒界偏析エネルギーは単独時より低下している。いっぽう、P0-X1およびP0-X2ではPの偏析エネルギーは微増する傾向にあり、P0-X3ではCr, Moの場合、Pの偏析エネルギーは大きく増加する。

図6 (a), (b) はそれぞれP0-X1, P0-X3配置の粒界構造を示す。P0-X1は原子間距離は2.52~2.57 Åであるのに対し、P0-X3は2.21~2.31 Åと後者のほうが短い。Fe粒内で隣接するP, X原子の最近接距離は2.49~2.58 Åであり、P0-X3配置はこれと比べても短い。このためP原子に与えるひずみは大きく、強い斥力が生じる。とくに原子半径の大きいMoは影響が大きい。Pをサイト2に配置したときも同様であり、P2-X1の原子間距離が2.57~2.76 Åであるのに対してP2-X2は2.2~2.35 Åと小さく、後者のほうがPの偏析エネルギーは増加する。

図7はPをサイト0, 2に配置したときのP-X原子間相互作用エネルギーと原子間距離の関係である。原子間距離が短い2.2 Å付近では斥力が強く、Mnでは2.6 Å, Cr, Moは2.8 Å付近で相互作用エネルギーがゼロになることが分かる。このように相互作用エネルギーはP-X原子間距離に相関し、図7からもCr, MoはMnより斥力相互

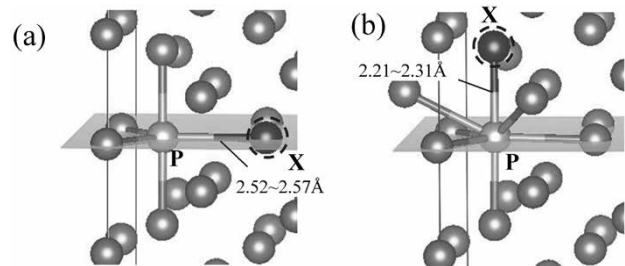


図6 原子配置が (a)P0-X1, (b)P0-X3の場合における粒界構造
 Fig.6 Grain boundary structure in case of (a)P0-X1 and (b)P0-X3 atomic configuration

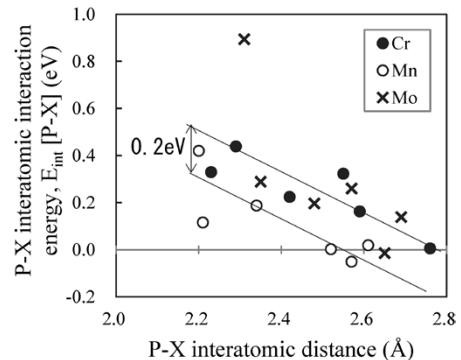


図7 粒界におけるP-X原子間相互作用エネルギーと原子間距離との関係
 Fig.7 Relationship between P-X interatomic interaction energy and interatomic distance at grain boundary

作用が0.2 eVほど強いことが分かる。

2.4 粒界偏析元素による粒界強化・脆化の効果

粒界強度における合金元素の影響を調べるために、粒界結合エネルギー変化を計算した結果を表1に示す。粒界結合エネルギーは表面偏析と粒界偏析エネルギーの差分に依存するため、これらも記載している。Pは粒界偏析エネルギーより表面偏析エネルギーのほうが低い(表面偏析のほうが安定)。このため、粒界結合エネルギーの符号が負になっており、経験的にも知られているよう

表1 P, Cr, Mn, Moの表面偏析, 粒界偏析エネルギーおよび粒界結合エネルギー

Table 1 Surface segregation energies, grain boundary segregation energies, and grain boundary binding energies of P, Cr, Mn and Mo

Atom	E_{seg}^{sf} (eV/atom)	E_{seg}^{gb} (eV/atom)	ΔE_{bind}^{gb} (J/m ²)
P	-1.50	-1.15	-0.10
Cr	-0.09	-0.19	0.03
Mn	-0.02	-0.32	0.09
Mo	0.11	-0.41	0.15

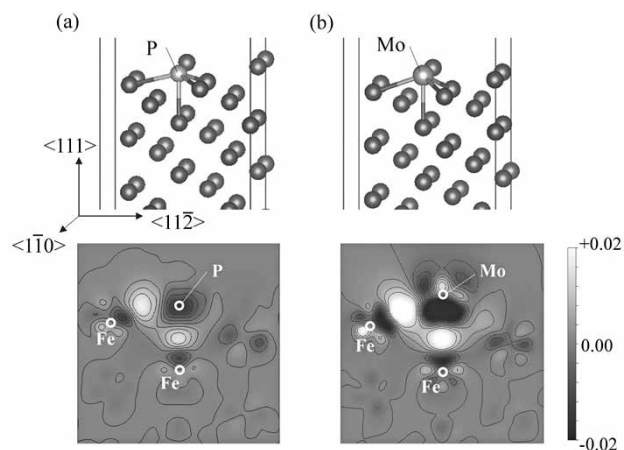


図8 (a) Pおよび (b) Moが偏析した時のFe (111) 表面構造と差電荷密度分布

Fig. 8 Fe (111) surface structure and differential charge density distribution during (a) P and (b) Mo segregation

に粒界脆化作用を示す。いっぽう, Cr, Mn, Moはいずれも正で粒界強化作用をもち, Moは粒界偏析しやすく強化効果が最も大きい。一般に粒界偏析しやすい元素はPのように表面偏析エネルギーも低くなるが, Moはこれにあてはまらず符号は正である。

表面偏析エネルギーの影響を調べるために, 表面偏析時の差電荷密度分布 (PおよびMoを表面に配置したことによる電荷密度変化) を解析した結果を図8に示す。差電荷密度は表面に配置されたPおよびMoは4個のFe原子と結合しているが, 表面側は未結合手となっている。Moはこの部分にも差電荷密度を確認できるが, P

には見られない。この違いは, Pは3s, 3p電子が価電子帯を構成するのに対して, Moは4d電子であることに起因するものと考えられる。d電子はs電子やp電子よりもバンド幅が狭く電子雲の異方性が強い。このため, 反発した電子は不安定な未結合手側にも分布し, 表面偏析エネルギーが高くなったと考えられる。

むすび= 第一原理計算を用い, FeΣ3(111)粒界におけるPの粒界偏析に及ぼす遷移金属元素Cr, Mn, Moの影響を粒界相互作用の観点から考察した。いずれの元素も粒界偏析傾向を示し, 粒界偏析エネルギーは偏析サイトのポロノイ体積と原子半径の関係に依存することが分かった。

Cr, Mn, Moは粒界においてPと斥力相互作用を示し, 原子間相互作用の観点においてはPの粒界偏析量を減ずる効果が期待される。また, 3元素の中でもMoは粒界偏析によって粒界結合エネルギーを増加させ, Pによる粒界脆化を抑制する効果が期待できることが分かった。

いっぽう, 実材料では粒界性格や粒界析出物の形成, 偏析量に影響を及ぼす炭化物, 析出物形成による固溶量変化などさまざまな現象を考慮する必要がある。これらの影響を詳細に調べたうえで偏析量の予測を行うことが今後の課題であると考えている。

参考文献

- 1) 村上賀國ほか. 日本金属学会会報. 1981, Vol.20, No.9, p.784-793.
- 2) 村上順一郎ほか. 鉄と鋼. 1987, Vol.73, No.1, p.191-198.
- 3) 松田福久. 溶接学会誌. 1967, Vol.36, No.9, p.973-986.
- 4) 亀田 純. 日本金属学会会報. 1980, Vol.19, No.8, p.595-603.
- 5) J. Yu et al. Met.Trans.A. 1980, Vol.11A, p.291-300.
- 6) J. Wu et al. Mat.Character. 2008, Vol.59, p.261-265.
- 7) M. Carcia-Mazarío. J.Nuc.Mat. 2007, Vol.360, p.293-303.
- 8) 山口正剛. 日本金属学会誌. 2008, Vol.72, No.9, p.657-666.
- 9) J. Wang et al. Acta.Mat. 2016, Vol.115, p.259-268.
- 10) Y-J. Hu et al. Comp.Mat.Sci. 2020, Vol.171, p.109271.
- 11) 中島英治ほか. 鉄と鋼. 2000, Vol.86, No.5, p.357-362.
- 12) G. Kresse et al. Phys.Rev.B. 1994, Vol.49, p.14251-14269.
- 13) G. Kresse et al. Phys. Rev. B. 1999, Vol.59, p.1758-1775.
- 14) M. Methfessel et al. Phys. Rev. B. 1989, Vol.40, p.3616-3621.