

第一原理計算による鋼中炭化物の水素トラップ状態の解析

Analysis of Hydrogen Trap States by Carbonate in Steel with *ab-initio* Calculation

川 上 和 人*
Kazuto KAWAKAMI

抄 録

bcc-Fe中の炭化物による水素原子のトラップ状態を第一原理計算を基に解析した結果、以下のような実験結果と矛盾しない結果を得た。微小なTiC析出物の主要な水素トラップサイトは整合界面であり、VC析出物の主要なトラップサイトが炭素空孔であり、整合歪によるトラップエネルギーは小さいことを明らかにした。セメンタイト内部は弱いトラップサイトを有するが、準安定サイトを介した拡散経路を持ち、安定サイトからの最小拡散障壁が離脱の活性化エネルギーとなる。

Abstract

The analysis *ab-initio* calculations about the trap state of hydrogen atoms by the carbides in bcc-Fe were performed and showed following results. The main trap site of small TiC precipitate is coherent interface, that of the small VC precipitate is carbon vacancy and the strain fields around the precipitates have only small trap energy. The cementite has weak trap sites on the inside. The diffusion paths between them are through some semi-stable sites and the minimum potential barrier from the stable trap to the semi-stable site correspond to the activation energy of de-trap from cementite.

1. 緒 言

第一原理計算は、原子の種類とその三次元配置を入力するだけで、その形成エネルギーや安定構造等を得ることができる計算手法で、近年の計算機能力の著しい進歩と計算方法の進歩により、実験と共に原子レベルでの強力な解析ツールとして活用されている。本稿では、第一原理計算を鋼中の炭化物による水素の主要なトラップサイトとそのエネルギーの解析に活用した例を紹介する。

水素は鋼を脆化させる元素の一つであるが、他の脆化元素と異なり、通常の製造過程では鋼中に侵入しないため問題とはならないものの、溶接時に侵入して遅れ破壊を誘起したり、腐食環境下で侵入して脆化を引き起こす。特に980MPa級以上の高強度材料は水素脆化が顕著であるため、高強度材を安全に使用するには、破断に至らぬように水素を制御する必要がある。例えば溶接時に侵入した水素を後熱処理で鋼の外に逃がして、遅れ破壊を防ぐといった手法が用いられる。しかし高コストに繋がるため、不可避免地導入された水素を多くのトラップサイトに一時分散させ、粒界などの弱い個所に水素が集中しないようにして、

水素脆化を防ぐ取り組みが行われている。効果的にトラップサイトを活用するには、水素が対象とする欠陥のどこにどれくらいの強さでトラップされるかを明らかにすることが重要である。

しかし、鋼中の水素、特にbcc相においては、拡散が極めて速いことと固溶濃度が極めて低いこと、加えて実験装置中の水分がバックグラウンドノイズとなるために、水素がどこにどのような状態で存在するのかを実験的に決定することは困難であった。水素をチャージした試料を一定速度で昇温した際に放出される水素量を測定して得られる吸蔵水素の脱離挙動を解析する手法は、TDS (Thermal Desorption Spectrum: 熱脱離スペクトル) またはTDA (Thermal Desorption Analysis: 熱脱離解析) と呼ばれ、脱離の活性化エネルギーやトラップ量を知ることができ、水素トラップ状態の解析手法として活用されているものの、欠陥のどのトラップサイトに対応しているかを単独で決定することはできない。

析出強化に用いられるTiCやVC析出物は水素をトラップすることは知られており、強化と耐水素脆化の両立が期待されているが、そのトラップサイトが周囲の歪場、整合

* 先端技術研究所 数理科学研究部 主任研究員 理博 千葉県富津市新富20-1 〒293-8511

界面、非整合界面、内部の炭素空孔のどこか、そしてその深さはどれくらいか、はっきりしてはいなかった。セメントタイトもトラップサイトとして界面や内部の説があり、詳細は不明であった。転位や粒界などの複雑な欠陥での水素トラップ状態が第一原理計算によって解析できるようになると共に、最近になって、高井らが開発した低温TDS¹⁾による浅いトラップ状態の解析や高橋らの3DAP (3 Dimensional Atom Probe : 三次元アトムプローブ) による水素のトラップ位置の原子レベルの測定²⁾ができるようになった。そこで、原子レベルでの水素トラップ状態を第一原理計算に基づく解析を行い、実験結果と合わせて、解析した結果を紹介する。

2. 本 論

2.1 TiC, VC 炭化物の水素トラップ状態の解析³⁾

TiC, VC炭化物はNaCl型の結晶構造を持ち、bcc-Fe中に板状の微小整合析出物を形成する。TiC, VC炭化物の(001)面は金属原子と炭素原子がそれぞれ正方格子状に配列しており、bcc-Feの(001)面に正方格子状のFe原子の配列とほぼ同じであるため、正方格子が一致するように格子を歪ませた広い整合面が現れ、サイズが小さい時には図1に示すような板状に析出する。

TiC炭化物と母相のFeとの界面の安定状態を第一原理計算で計算した結果を図2に示す。計算はFe 5層とTiC 5層の周期境界条件で行い、界面に平行な正方格子の格子定数に対して、界面に垂直な方向の全相の大きさを形成エネルギーが最小となるようにした時の、形成エネルギーを格子定数に対してプロットした。この図から、母相界面のFe原子はTiC界面の炭素原子の直上に配置した方が最も安定であることが分かる。この結果はJungらの炭化物の計算結果⁴⁾と一致しており、微小析出物の観察結果とも一致している。板状析出物の側面は厚さ方向に対して整合にはならないため、その構造は複雑で詳細は不明であるが、炭化物界面の炭素がFe原子を好む傾向は側面でも同等で

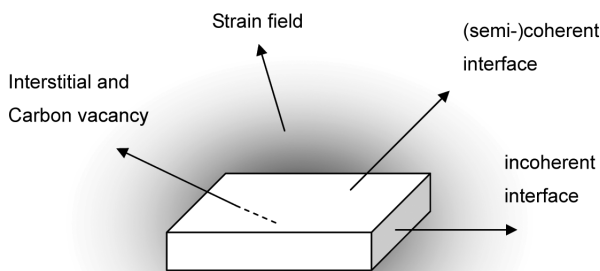


図1 MC炭化物の微小析出物の形状と水素トラップ位置
Shape of fine MC carbide and the trap site of hydrogen

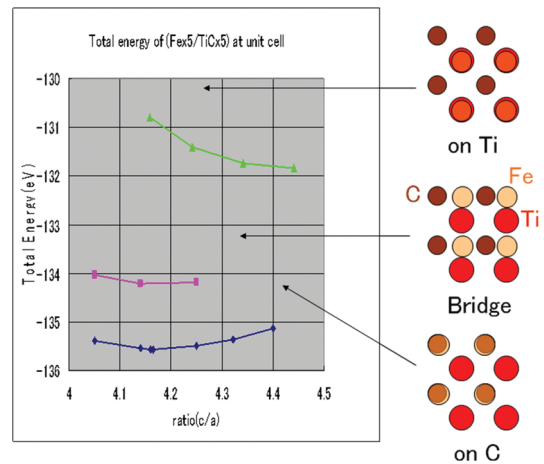


図2 TiC炭化物整合界面の界面エネルギーの格子定数依存性の相対比較
Lattice constant dependency of relative interface energy of TiC

あろうと予想される。

整合歪による水素トラップエネルギーを見積もるために、第一原理計算により格子間水素を含むbcc-Feの形成エネルギーの格子定数依存性を計算し、1%の体積膨張により、5 kJ/molのエネルギー利得があることを求めた。次に、板状の炭化物の周りの歪状態を見積もるために、FEM計算を行った。計算は母相のbcc-Fe中に空けた円板状の穴に、サイズの大きな円板状炭化物を埋め込んで行った。円板の円部分は整合面に相当し、穴の直径と炭化物の直径の比は炭化物と母相Feとの格子定数の比の $\sqrt{2}$ 倍とした。

一方、側面の比は、TEMの炭化物の層数と対応する母相Feの層数の観察結果から、1とした。これは、多くの空孔を吸収しながら炭化物が成長していることを表している。この計算により求めた炭化物周りの体積膨張の分布を図3に示す。周りの歪は炭化物の整合界面周辺部で最大値をとるが、格子定数差の大きいTiCであっても3%程度であ

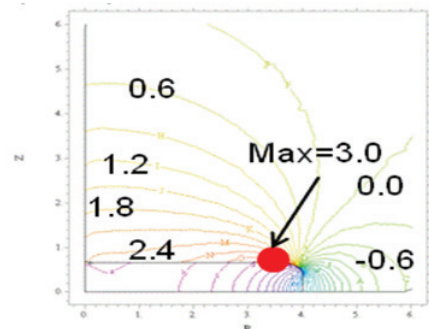


図3 TiC周りの体積歪分布
体積歪が最大となる点を●で示した
Distribution of volumetric strain around TiC precipitate
Red circle is the position of maximum strain.

り、整合歪によるトラップエネルギーは0.25%以下となり浅いことが分かる。また、炭化物があるサイズ以上になると、misfit転位が導入され、整合歪は解放されるため、整合歪によるトラップ能力は失われると考えられる。

炭化物/Fe界面と炭化物内部での水素トラップエネルギーを、水素原子を界面および炭化物内部に置き、第一原理計算で格子緩和させながら求めた最小の形成エネルギーを、格子間に水素を配置した場合と比較することにより求めた。その結果を表1にまとめた。炭素空孔は、TiCもVCも大きなトラップエネルギーを有することが分かる。しかし、TiCにはほとんど空孔がないため、TiC内の炭素空孔は有効なトラップサイトではない。一方、VCには多くの空孔が含まれているが、水素が母相のbcc-Fe中からVC内の炭素空孔に到達するには、拡散障壁として働く格子間サイトを移動することになるので、トラップサイトとして有効に働く炭素空孔は、VC界面近傍に存在する空孔であることが予想される。

整合界面において、水素は、図4に示すような3個のFe原子と1個の金属原子が作る四面体のほぼ中央に位置する。整合界面のトラップエネルギーはTiCとVCで異なり、VC界面がほとんどトラップサイトにならないのに対して、TiCはトラップサイトとなることが分かる。これは、界面での空間の大きさの違いと金属Tiが金属Vよりも多

表1 VC, TiC析出物の各トラップサイトのトラップエネルギーの一覧表

Trap energy of each site with VC, TiC precipitates

	VC	TiC
Coherent strain	<0.15	<0.3
Interstitial site	-1.1	-0.6
C vacancy	1.2	1.3
Coherent interface	-0.06	0.5

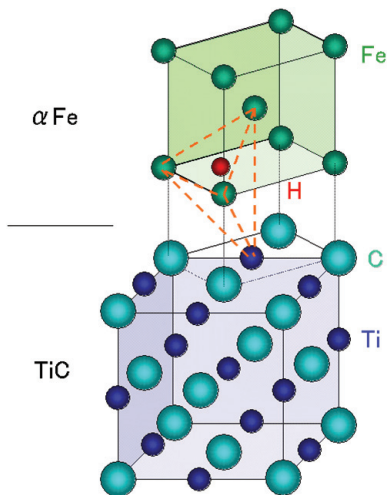


図4 TiC/Fe整合界面での水素トラップ位置
Hydrogen trap site at commensurate interface of TiC/Fe

くの水素を吸蔵すること、即ち水素との親和性の違いを反映していると考えられる。半整合界面は、Misfit転位が正方格子状に周期的に並ぶが、澤田らのNbC/Fe界面の第一原理計算⁹⁾によれば、Misfit転位上では界面のFe原子が炭化物中の炭素原子ではなく、金属原子と隣接するアンチフェーズの状態となり、界面間隔が少し大きくなる。同様の配列が、TiCやVCの半整合界面でも生じると考えられ、界面の水素は転位の少し空いた空間において炭素原子と結合してより安定化すると考えられる。

これらの計算結果は、TiCの主たるトラップサイトは整合界面や半整合界面、VCは整合界面近傍の炭素空孔あるいは半整合界面であることを示唆しているが、高橋らの3DAPの測定結果²⁾やWeiら⁶⁾の説と良く一致している。析出物側面は、析出物の厚み方向が非整合となる。その詳細な原子配置は不明であり、そこでの水素トラップ状態の解析は今後の課題である。

2.2 セメントタイトの水素トラップ状態の解析⁷⁾

セメントタイトも鋼の強度、延性を支配する要因の一つであり、水素との相互作用が古くから研究されている。層状のセメントタイトを多量に含むパーライト鋼のTDAでは、加工を受けない場合に一つの放出ピークを、加工を受けた試料ではより高温側に新たな放出ピークを持つことが知られている⁸⁾。高温側のピークは加工に伴うセメントタイト内部の欠陥に起因すると考えられているが、低温側の放出ピークがセメントタイト界面に起因するのか、セメントタイト内部に起因するのかは分かっていなかった。

まず、セメントタイト内部の水素トラップ状態を解析するために、水素原子1個をセメントタイトの単位セルに含む系について、第一原理計算を行い、水素の安定位置および準安定位置を求めた結果、炭素原子の周りはいずれも水素の不安定位置であるのに対し、図5に示すように周りにFe

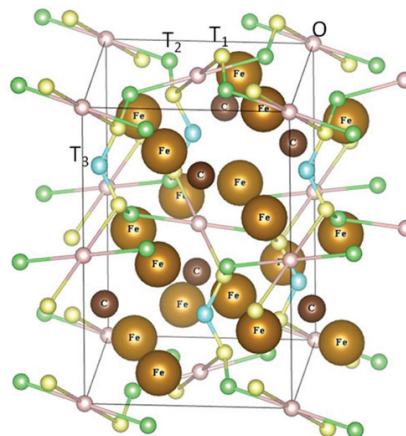


図5 セメントタイト中の水素の安定サイトO₁と3種類の準安定サイトT₁, T₂, T₃の配置図
Layout of the stable site O₁ and the semi-stable sites T₁, T₂, T₃ in cementite

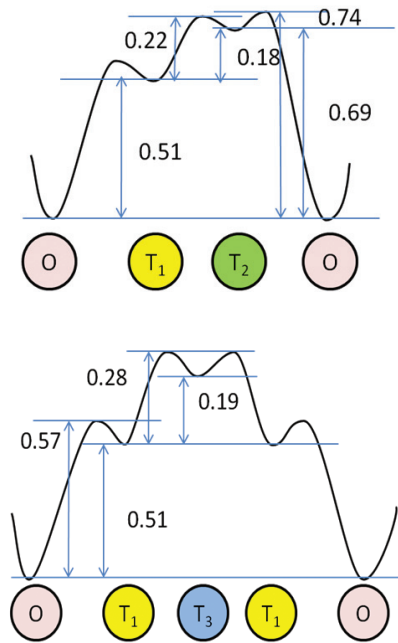


図6 水素拡散経路上のポテンシャル変化の模式図
Potential diagram of hydrogen along the diffusion paths

原子6個が隣接するOサイトが最も安定であり、周りにFe原子4個が隣接する3種類のTサイトが準安定サイトであることが分かった。セメンタイト中の水素は、隣接する安定サイトまたは準安定サイトの間を移動する。

図6には、その隣接サイト間を白線で結んで表示している。安定なOサイトから隣接するOサイトへの経路はO-T₁-T₂-OとO-T₁-T₃-T₁-Oの2種類がある。経路上の隣接する2つのサイト間を結ぶ異なる位置に水素原子を配置した数個の系の間を仮想的なばねで結んで鞍点を通る拡散経路を求めることのできるNudged Elastic Band法⁹⁾を第一原理計算に使用することにより、各サイト間の活性化エネルギーを求めた。その経路とポテンシャル障壁の模式図を図6に示した。最も安定なOサイトから隣接するサイトへの移動障壁はT₁への移動障壁が小さく、57kJ/molである。T₁→T₂などのTサイト間やTサイトからOサイトへの移動障壁はいずれも、O→T₁の移動障壁の半分以下であるため、O→T₁の移動障壁を乗り越える温度では、他の障壁は容易に乗り越えられるので、セメンタイト内の水素拡散の活性化エネルギーはO→T₁の移動障壁に相当すると考えられる。

次にbcc-Feとセメンタイト界面での水素トラップ状態を計算するために、パーライトで良く観察されるBagatytzkyの方位関係⁸⁾を満たすように計算の単位セル中の結晶方位を設定した。bcc-Feとセメンタイトの格子定数は大きく異なるため、前述の炭化物と異なり、非整合界面となる。周期境界条件を用いる通常の固体の第一原理計算は、整合では計算できないので、bcc-Feの界面に水平な格

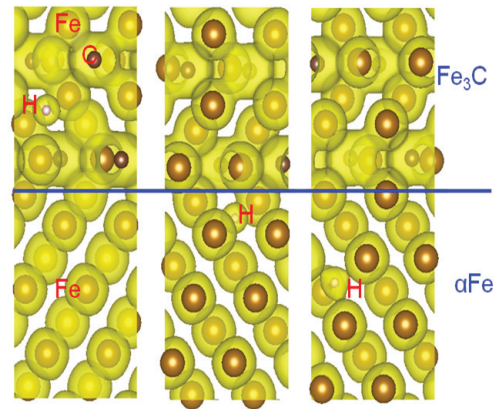


図7 セメンタイト/Fe界面を含む系での水素の位置
左:半透明の黄色は等電子濃度面を示す
Position of hydrogen trap site
Left : in cementite, center : at interface, right : in ferrite

子定数をセメンタイトに合わせて、セメンタイトの単位セル1層に鉄6層を重ねた単位セルを採用し、界面に垂直な方向のセルの長さは形成エネルギーが最小になるように調整した。このセルのセメンタイト中のOサイト、界面およびFeの格子間サイトに水素をそれぞれ置き、格子緩和させて形成エネルギーを計算した。

その結果得られた電子濃度分布を図7に示す。これらの構造の形成エネルギー差から、Fe中の格子間位置の水素とセメンタイト中のOサイトおよび界面位置の水素とのエネルギー差を見積もるが、Feの格子を大きく歪ませているため、その歪による影響を補正した結果、Oサイトが29kJ/mol、界面が35kJ/molのトラップエネルギーを持つことが分かった。

これらの解析結果から、セメンタイト内部と界面は共にトラップサイトであるが、TDS解析で得られている60kJ/molの脱離エネルギー¹⁾は、セメンタイト内部の拡散障壁起因であると考えられる。界面は、転位や粒界のトラップエネルギーと同程度であり、実験的な分離は困難だと思われる。また、非整合界面は様々な構造を取りうるため、さらに解析を進める必要がある。

3. 結 言

炭化物による水素のトラップ状態を第一原理計算を中心に求め、実験結果と対応する結果を得、各炭化物の主たるトラップサイトを明らかにすることができた。半整合や非整合界面のトラップエネルギーを計算で求めるには、より大規模な計算が必要であり、本研究で無視した水素原子核の量子効果の評価には、合金元素間ポテンシャルを求め、量子効果まで拡張した分子動力学法を用いるなど、更に手法を改善する必要がある。今後、計算技術のハードウェア、ソフトウェア両面での更なる進歩と共に、原子スケールでの実験解析技術の進歩と相まって、鉄鋼材料分野にお

いても、計算科学と解析科学はナノスケールで現象を説明する重要なツールとして活用されよう。

参考文献

- 1) Takai, K.: SCAS News. 2009-II, 3 (2009)
- 2) Takahashi, J., Kawakami, K., Kobayashi, Y., Tarui, T.: Scripta Mater. 63, 261 (2011)
- 3) Kawakami, K., Matsumiya, T.: Submitted to ISIJ Int.
- 4) Jung, W. S., Chung, S. H.: Modelling and Simulation in Material Science and Engineering. 18, 075008 (2010)
- 5) 澤田英明:TSUBAME共同利用 成果報告書. 2009
- 6) Wei, F. G., Tsuzaki, K.: Metall, Mater. Trans. 37A, 331 (2006)
- 7) Kawakami, K., Matsumiya, T.: Submitted to ISIJ Int.
- 8) Hong, G. W., Lee, J. Y.: Journal of Material Science. 18, 271 (1983)
- 9) Zhou, D. S., Shiflet, G. J.: Metall. Mater. Trans. 23A, 1259 (1992)



川上和人 Kazuto KAWAKAMI
先端技術研究所 数理科学研究部
主任研究員 理博
千葉県富津市新富 20-1 〒293-8511