

# $\alpha$ -Fe中におけるBと遷移金属元素との原子間相互作用の 第一原理計算

## —Ti添加極低炭素冷間圧延鋼板の再結晶挙動に及ぼすBの影響—

### First-principles Calculation of Interaction between Boron Atom and Transition Metal Elements in $\alpha$ -Fe —Effect of Boron on Recrystallization Behavior in Ti Added Ultra-low Carbon Cold-rolled Steel Sheets—

澤 田 英 明\*  
Hideaki SAWADA

芳 賀 純  
Jun HAGA

潮 田 浩 作  
Kohsaku USHIODA

#### 抄 録

Ti添加極低炭素冷間圧延鋼板にBを添加すると、B原子とTi原子との引力相互作用により再結晶が強く抑制されると考えられている。 $\alpha$ -Feの(111) $\Sigma$ 3[1 $\bar{1}$ 0]対称傾角粒界におけるB-Ti原子間の相互作用エネルギーを第一原理計算によって見積り、Bによる再結晶抑制機構を検証した。試行した粒界の原子サイトの殆どでB原子とTi原子の間に引力相互作用が得られた。Bを添加すると、B-Ti原子間引力相互作用により再結晶核の界面にBとTiが共偏析し、Tiのsolute drag効果により再結晶核の成長が抑制されると考えられる。B原子と遷移金属元素との相互作用は遷移金属元素のポロノイ体積とスピンの向きで説明でき、Tiの他に、Mn、Cu、NbがBと共存する場合には、再結晶が大きく遅延すると推測される。

#### Abstract

The attractive interaction between B and Ti atoms is supposed to strongly suppress the recrystallization by the B addition in the Ti added interstitial atom free steel sheets. In this study the suppression mechanism of recrystallization by the B addition was evaluated by the interaction energies between B and Ti atoms at the (111) $\Sigma$ 3[1 $\bar{1}$ 0] symmetrical tilt grain boundary in  $\alpha$ -Fe estimated by the first-principles calculation. The attractive interaction between B and Ti atoms was obtained for most of the examined atomic sites in the grain boundary. The solute drag effect of Ti was concluded to suppress the growth of recrystallized grain because of the co-segregation of B and Ti at the interface between recrystallized and unrecrystallized grain due to the attractive interaction between B and Ti atoms. The interaction between B atom and transition metal elements was explained by voronoi volume of transition metal elements and the spin alignment, which can lead the retardation of recrystallization for the Mn, Cu and Nb addition.

#### 1. 緒 言

IF (Interstitial atom Free) 鋼板は主に自動車の内外板パネルに使われる鋼板で、優れた深絞り性を有する。その深絞り性向上のためには、板面方位{111}へ配向した再結晶集合組織を形成することが必要である。{111}方位への集積を高めるためには、固溶状態の侵入型元素、つまり、固溶Cや固溶Nの低減が有効であることが分かっており、IF鋼板では、TiやNbを添加してCやNをTiC、TiN、NbCなどの析出物として固定している。しかし、CやNといった

侵入型元素は粒界に偏析しやすく、粒界を強化し粒界脆化を妨げる役割があるが、IF鋼板では粒界に固溶C、Nが存在しないため、二次加工脆化と呼ばれる粒界脆化が生じやすい弊害がある。

その二次加工脆性を防止するためにBの添加を行っているのが一般的な対策である。種々の元素の粒界偏析エンタルピーは固溶度と相関があり、CやNよりもBの固溶度が1桁程度低いことから、Bは粒界偏析しやすい元素と考えられている。添加されたBは粒界偏析し、B原子自身が結晶粒界を強化する、若しくは、粒界脆化を引き起こすと

\* 先端技術研究所 基盤メタラジー研究部 主幹研究員 博士(工学) 兵庫県尼崎市扶桑町1-8 〒660-0891

考えられている P と site competition することによって、二次加工脆性を抑制することに成功している。一方、B 添加によって深絞り性は逆に劣化することが分かっている。これは、B 添加によって、再結晶温度が上昇し、{111} 再結晶集合組織の形成が妨げられることに起因していると考えられている。つまり、二次加工脆化を防止しながら、深絞り性の改善を図るためには、B 添加による再結晶抑制機構を明確にすることが必要である。

芳賀らは、二水準の Ti 添加量に対し B 添加量を 1ppm から 14ppm まで変化させた極低炭素冷間圧延鋼板（以下、冷延鋼板）を 650°C で等温焼鈍し、その再結晶挙動を光学顕微鏡によって調べた<sup>2)</sup>。B 添加による IF 鋼板の再結晶挙動（Ti 添加量が 0.025mass%（固溶 Ti 量 0.005mass%）と 0.051mass%（固溶 Ti 量 0.030mass%）での最大再結晶粒径の焼鈍時間依存性）を図 1 に示す。固溶 Ti 量が 0.005mass% と少ない時には、最大再結晶粒径は B 量にあまり依存せず、B による再結晶核の成長抑制は小さい。一方、固溶 Ti 量が 0.030mass% と多い時には、B 量が増えるほど最大再結晶粒径が小さくなっており、B によって再結晶核の成長が強く抑制されることを示している。

この現象のメカニズムとして、以下の仮説が提案されている。界面の易動度 ( $M$ ) は、純鉄においては鉄の粒界拡散係数 ( $D_{Fe}^{gb}$ ) を用いて、

$$M = D_{Fe}^{gb} / \lambda RT \quad (1)$$

で表わされる<sup>3)</sup>。ここで  $\lambda$  は粒界厚さ、 $R$  はガス定数、 $T$  は絶対温度である。界面に溶質元素が偏析すると、溶質元素の solute drag 効果により易動度は低下すると考えられる<sup>4)</sup>。易動度の低下限界は、界面の偏析サイトが溶質元素で飽和して溶質元素の体拡散が界面移動を律速する場合に相当し、その際の易動度 ( $M'$ ) は、(1)式において鉄の粒界拡散係数を溶質元素の体拡散係数 ( $D_i^v$ ) に置き換え、

$$M' = D_i^v / \lambda RT \quad (2)$$

で表わされる<sup>4)</sup>。B は非常に粒界偏析しやすい元素であり、Ti 添加極低炭素冷間圧延鋼板では熱間圧延鋼板（以下、熱延鋼板）の段階で粒界に偏析していることが知られている<sup>5)</sup>。

また、B は拡散係数が大きいいため、再結晶開始後は再結晶核と加工マトリックスの界面に偏析すると考えられる。しかし、図 2 に示すように、再結晶核が形成され成長する 650°C における B の体拡散係数<sup>6)</sup>は鉄の粒界拡散係数<sup>7)</sup>よりも大きく、B が単独で界面に偏析しても易動度は低下しないと推定される。B 添加による核成長抑制を、その Ti 量依存性を含めて合理的に説明するためには、易動度に対する Ti の影響を考慮する必要がある。650°C における Ti の体拡散係数<sup>8)</sup>は、Fe の粒界拡散係数に比べて 4 桁程度低いことから、再結晶核界面へ Ti が偏析すれば界面の易動度が低下し、核成長が抑制されることが予想される。Ti の拡散は遅いが、B 原子と Ti 原子の間に引力相互作用が働くと仮定すれば、B が偏析した再結晶核界面の移動に伴い、粒

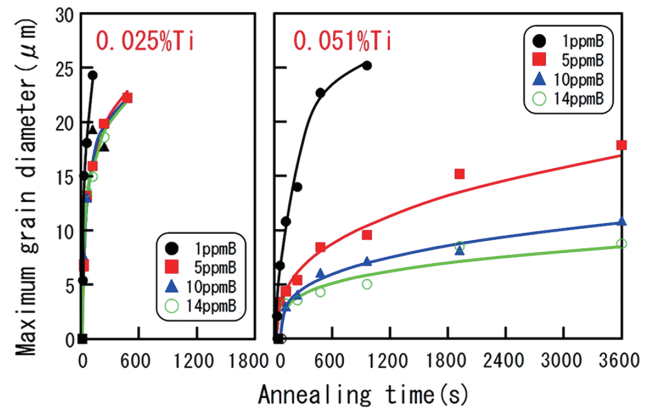


図 1 最大再結晶粒径の 650°C での焼鈍時間依存性 (0.025wt%Ti= 固溶 Ti 量 0.005wt%, 0.051wt%Ti= 固溶 Ti 量 0.030wt% に相当) Changes in maximum grain diameter in relation to annealing time at 650°C Ti content: a) 0.025 wt%, b) 0.051 wt%

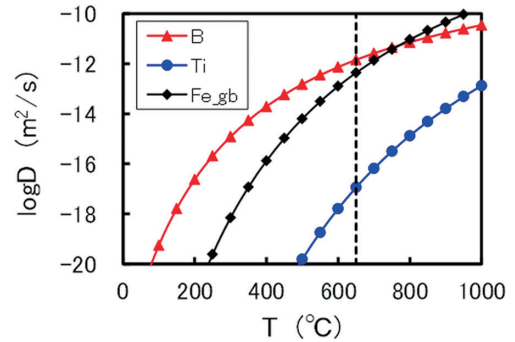


図 2  $\alpha$ -Fe 中における B, Ti の体拡散係数と, Fe の粒界拡散係数 Bulk diffusion constant of B and Ti and grain boundary diffusion constant of Fe in  $\alpha$ -Fe

内に固溶していた Ti が界面に堆積していく (sweep 効果) ことにより、Ti の界面偏析が生じ、B 量とともに再結晶核成長が抑制されると考えられる。

但し、この仮説は検証されておらず、仮説の鍵となる界面内における B 原子と Ti 原子の間の引力相互作用について、第一原理計算を用いて調べることを試みた。

## 2. 計算手法

結晶粒界の計算を行うに当たっては、特定の粒界を選択する必要があり、本研究では、(111) $\Sigma$ 3[1 $\bar{1}$ 0] 粒界を用いて計算を実施した。[110] 傾角対称粒界に対して粒界エネルギーの misorientation 角依存性を古典分子動力学法で Johnson ポテンシャルを用いて計算された結果<sup>9)</sup>によれば、(111) $\Sigma$ 3 粒界のエネルギーは 1.23J/m<sup>2</sup> であり、他の大傾角粒界と同等の高いエネルギーを持っていることが分かる。また、その粒界エネルギーは、高指数を持ち、ランダム粒界に近いと考えられる (552) $\Sigma$ 27 粒界のエネルギー 1.48J/m<sup>2</sup> にも近く、鉄鋼材料中の一般的な粒界と考えることができる。

第一原理計算では周期境界条件を用いたユニットセルを作製する必要があるが、(111) $\Sigma$ 3[1 $\bar{1}$ 0] 粒界は 76 原子で構成することが可能である<sup>10)</sup>。第一原理計算で扱える原子数は、京コンピュータ等の大型スーパーコンピュータを使わないのであれば、現時点では数 100 原子程度が上限であるので、(111) $\Sigma$ 3[1 $\bar{1}$ 0] 粒界は計算可能な粒界と言える。この (111) $\Sigma$ 3[1 $\bar{1}$ 0] 粒界の粒界構造を図 3 に示す。赤色の線で示した単一構造ユニットで構成された粒界と考えることができ、この粒界のエネルギーが高いのは、構造ユニットが高いエネルギーを持っていることを示している。尚、図 3 の [1 $\bar{1}$ 0] 方向にこの単位が 2 重に重なった構造となっていることで、ユニットセルの原子数が 76 個になっている。また、[111] 方向の両端には真空領域を設け、粒界近傍での膨張収縮が自由にできるようにした。

粒界直上から何層程度までを粒界層としてみなすことが可能かを考えるために、(111) $\Sigma$ 3[1 $\bar{1}$ 0] 粒界のユニットセル中の各原子のボロノイ体積を図 4 に示した。ボロノイ体積とは、各原子間に引いた垂直二等分面で分割される領域の体積であり、それぞれの原子が結晶中で占める体積と考えることができる。図 4 から粒界直上から第 3~6 層粒内に入った原子列のボロノイ体積は、バルク中のボロノイ体積とほぼ同等であることが分かる。つまり、この粒界を含むユニットセルが、粒界近傍の原子体積の変化を表現できるだけでなく、粒内の状態をうまく再現していることが分かる。尚、粒界直上位置の原子と、粒界直上から 2 層粒内に入った位

置の原子はバルク中の原子に比べて大きなボロノイ体積を持っているが、粒界直上から 1 層粒内に入った位置の原子はバルク中の原子と同等のボロノイ体積を持っているのが、この粒界の特徴である。本研究では、粒界直上から 3 層粒内に入った原子層までを粒界層と呼び、粒界層への偏析を粒界偏析とした。

第一原理計算には、密度汎関数理論に基づく Projector-Augmented-Wave (PAW) 法<sup>11,12)</sup>を採用した Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) を用いた<sup>13,14)</sup>。交換相関エネルギーには Perdew-Burke-Ernunzwerhof (PBE) による一般化勾配近似を使用した<sup>15)</sup>。波動関数のカットオフエネルギーは 320eV とした。占有状態の積算は、逆格子点を Monkhorst Pack<sup>16)</sup> のスキームで  $1 \times 4 \times 4$  とし、幅を 0.2eV とした Methfessel-Paxton Smearing 法<sup>17)</sup>で行った。電子状態の収束においては、電子系の自己無撞着解を得るための繰り返し計算で、全エネルギーとバンドエネルギーの連続する 2 ステップ間のエネルギー差の閾値を  $1 \times 10^{-4}$ eV とした。また、構造最適化における各原子に働く力の閾値を 0.02 eV/Å とした。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 Ti および B 原子の粒界偏析エネルギー

図 5 に、本研究で検討した B 原子および Ti 原子の配置を示す。B 原子の位置は、粒界層の site 1 (図 5a)、site 2' (図

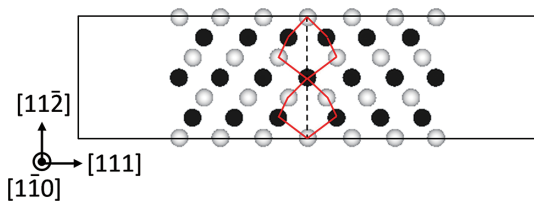


図 3 第一原理計算のための (111) $\Sigma$ 3[1 $\bar{1}$ 0] 粒界構造モデル  
白丸と黒丸の原子は、[1 $\bar{1}$ 0] 方向の座標が異なる。  
Atomic structure model of (111) $\Sigma$ 3[1 $\bar{1}$ 0] symmetrical tilt grain boundary for the first-principles calculation  
White and black circles denote different coordinates in [1 $\bar{1}$ 0].

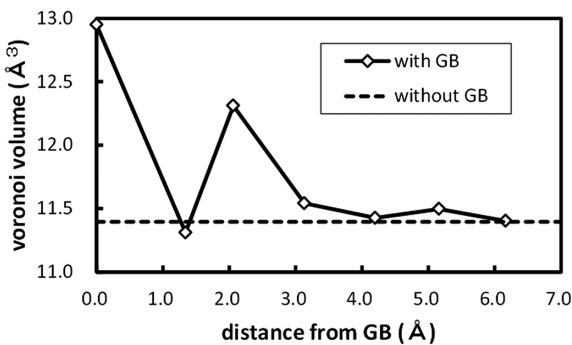


図 4 粒界近傍の Fe 原子のボロノイ体積  
Voronoi volume of Fe atoms in relation to the distance from the (111) $\Sigma$ 3[1 $\bar{1}$ 0] symmetrical tilt grain boundary

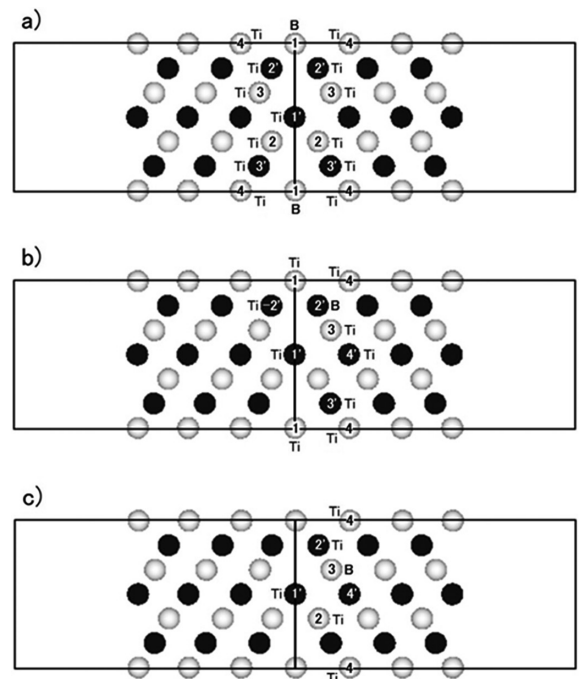


図 5 第一原理計算で試行した (111) $\Sigma$ 3[1 $\bar{1}$ 0] 粒界中の B 原子と Ti 原子の位置  
B 原子の位置は、a) site 1, b) site 2', c) site 3  
Sites of B and Ti atoms in the (111) $\Sigma$ 3[1 $\bar{1}$ 0] symmetrical tilt grain boundary region examined in the first-principles calculation  
Site of B atom: a) Site 1, b) Site 2', c) Site 3



5b)), site 3 (図 5c)) の 3 か所とした。Ti 原子の位置は、粒界層内であって各 B 原子に近接する位置とした。同図中に同じ記号で示される位置は互いに等価な位置である。 $\alpha$ -Fe における B の固溶形態については、侵入型に固溶するという実験結果<sup>18)</sup>と置換型に固溶するという実験結果<sup>19)</sup>の双方が報告されている。第一原理計算による検証例としては、Bialon ら<sup>20)</sup>が  $\alpha$ -Fe (バルク) のエネルギー計算を行い、置換型位置は侵入型の四面体格子間位置に比べて 0.81 eV、八面体格子間位置に比べて 0.07 eV 安定であることを報告している。本研究では、Bialon らの結果にしたがい、粒内および粒界において B は置換型位置に固溶すると考えた。

ユニットセルに Ti 原子 1 個を単独で配置する場合の Ti 原子の粒界偏析エネルギー ( $\Delta E_{Ti}^0$ ) および、B 原子 1 個を単独で配置する場合の B 原子の粒界偏析エネルギー ( $\Delta E_B^0$ ) を下記式から求めた。

$$\Delta E_{Ti}^0 = E^{sb}[\text{Fe}_{75}\text{Ti}] + E^l[\text{Fe}_{76}] - E^{sb}[\text{Fe}_{76}] - E^l[\text{Fe}_{75}\text{Ti}] \quad (3)$$

$$\Delta E_B^0 = E^{sb}[\text{Fe}_{75}\text{B}] + E^l[\text{Fe}_{76}] - E^{sb}[\text{Fe}_{76}] - E^l[\text{Fe}_{75}\text{B}] \quad (4)$$

ここで、 $E^{sb}$  は粒界を含み括弧内の原子で構成されるユニットセルの全エネルギー、 $E^l$  は粒界を含まず括弧内の原子で構成されるユニットセルの全エネルギーである。 $\text{Fe}_{76}$  はユニットセルが Fe 原子 76 個からなること、 $\text{Fe}_{75}\text{Ti}$  および  $\text{Fe}_{75}\text{B}$  は Fe 原子の一つが Ti 原子または B 原子で置換されていることを表す。また、粒界層に B 原子 1 個を含むユニットセルに Ti 原子 1 個を配置する場合の Ti 原子の粒界偏析エネルギー ( $\Delta E_{Ti}^B$ )、および粒界層に Ti 原子 1 個を含むユニットセルに B 原子 1 個を配置する場合の B 原子の粒界偏析エネルギー ( $\Delta E_B^Ti$ ) を下記式から求めた。

$$\Delta E_{Ti}^B = E^{sb}[\text{Fe}_{74}\text{TiB}] + E^l[\text{Fe}_{76}] - E^{sb}[\text{Fe}_{75}\text{B}] - E^l[\text{Fe}_{75}\text{Ti}] \quad (5)$$

$$\Delta E_B^Ti = E^{sb}[\text{Fe}_{74}\text{TiB}] + E^l[\text{Fe}_{76}] - E^{sb}[\text{Fe}_{75}\text{Ti}] - E^l[\text{Fe}_{75}\text{B}] \quad (6)$$

$\text{Fe}_{74}\text{TiB}$  はユニットセルの二つの Fe 原子が Ti 原子と B 原子で置換されていることを表す。

図 6 a) に Ti 原子の粒界偏析エネルギーと Ti 原子が占めるポロノイ体積の関係を示す。同図中の添字は図 5 に示した各位置に Ti 原子を配置したことを表す。Ti 原子が単独で存在する場合、Ti 原子の粒界偏析エネルギー ( $\Delta E_{Ti}^0$ ) は site 2' を除いて負の値をとり、Ti 原子は粒界偏析傾向を示す。 $\Delta E_{Ti}^0$  の最低値は site 1 における  $-0.48 \text{ eV}$  である。Ti 原子は原子半径が Fe 原子よりも大きく、site 1 や site 3 のようなポロノイ体積が大きなサイトに偏析し易い。粒界偏析エネルギー ( $\Delta E_{Ti}^0$ ) は Ti 原子のポロノイ体積 ( $V_{Ti}$ ) との相関が高く、 $\Delta E_{Ti}^0$  は  $V_{Ti}$  が大きくなるほど低下する。

粒界中に Ti 原子が B 原子と共存する場合も、粒界偏析エネルギー ( $\Delta E_{Ti}^B$ ) は  $V_{Ti}$  が大きいほど低く、Ti 原子の粒界偏析エネルギーは B 原子の有無によらず  $V_{Ti}$  に対しほぼ同じ値をとる。したがって、Ti 原子の近傍位置に B 原子を配置することにより  $V_{Ti}$  が大きくなれば、Ti 原子の粒界偏析エネルギーが低下し、Ti の粒界偏析が促進されると考えら

れる。B 原子が site 1 にあり Ti 原子が site 2 または site 2' にある場合は  $\Delta E_{Ti}^B$  が特異的に低い値となるが、これは後述するように、Ti 原子の配置による B 原子のポロノイ体積変化 (収縮) が大きい位置関係にあることによる。

粒界中に B 原子が単独で存在する場合、B 原子の粒界偏析エネルギー ( $\Delta E_B^0$ ) は site 1 で  $0.39 \text{ eV}$ 、site 2' で  $-1.85 \text{ eV}$ 、site 3 で  $-1.49 \text{ eV}$  であり、これらの値は山口<sup>10)</sup>の計算結果とよく一致する。Liu ら<sup>21)</sup>による実験値  $-1.04 \text{ eV}$  ( $100 \text{ kJ/mol}$ ) とは乖離するが、非常に強い粒界偏析傾向を示す点で本計算結果は実験結果と符合する。固溶度の小さい元素については計算値が実験値とある程度乖離することが知られており<sup>22)</sup>、本計算結果はその範囲内と解釈できる。

図 6 b) に示すように、 $\Delta E_B^0$  は概ね B 原子のポロノイ体積 ( $V_B$ ) が小さくなるほど低下する傾向を示す。この傾向は B 原子が Ti 原子と共存する場合においても同様である。同

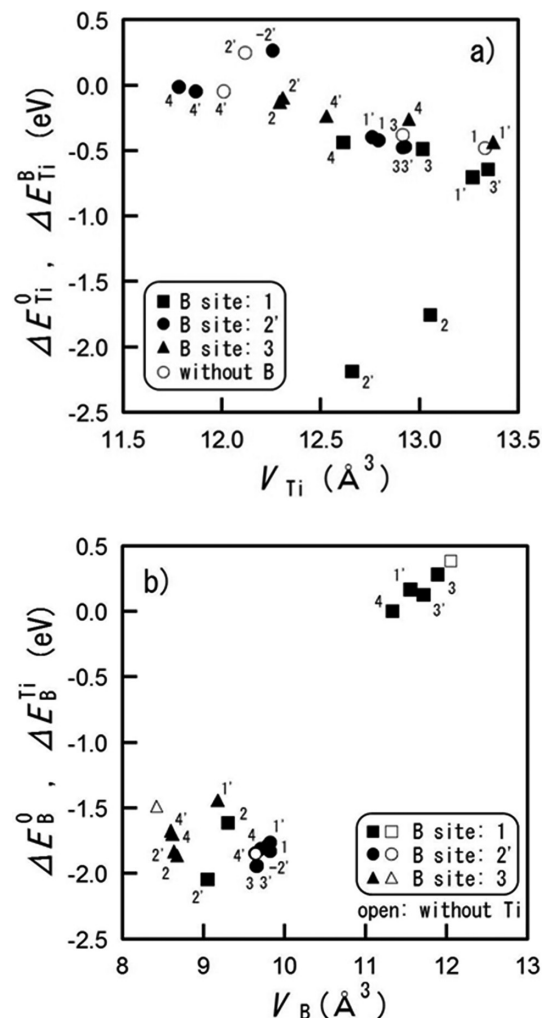


図 6 粒界偏析エネルギーとポロノイ体積との相関  
 a) 粒界偏析エネルギー  $\Delta E_{Ti}^0$ ,  $\Delta E_{Ti}^B$  と Ti 原子のポロノイ体積  $V_{Ti}$   
 b) 粒界偏析エネルギー  $\Delta E_B^0$ ,  $\Delta E_B^Ti$  と B 原子のポロノイ体積  $V_B$   
 図中の数字は Ti サイトを示す。  
 Relationship between grain boundary segregation energy and voronoi volume of Ti and B atoms  
 a)  $\Delta E_{Ti}^0$  and  $\Delta E_{Ti}^B$  vs.  $V_{Ti}$  and b)  $\Delta E_B^0$  and  $\Delta E_B^Ti$  vs.  $V_B$   
 Small numbers denote Ti sites.

じサイトにある B 原子に着目すると、Ti 原子の位置に応じて変化する  $V_B$  が小さくなるほど  $\Delta E_{B,Ti}^{int}$  が低下することが分かる。

### 3.2 粒界における B-Ti 原子間の相互作用エネルギー

粒界における B 原子と Ti 原子間の相互作用エネルギー ( $\Delta E_{B,Ti}^{int}$ ) は、粒界中に B 原子と Ti 原子が近接して存在する場合と個別に (無限遠離れて) 存在する場合のエネルギー差として定義され、下記式から求められる。

$$\Delta E_{B,Ti}^{int} = E^{sb}[\text{Fe}_{74}\text{TiB}] + E^{sb}[\text{Fe}_{76}] - E^{sb}[\text{Fe}_{75}\text{B}] - E^{sb}[\text{Fe}_{75}\text{Ti}] \quad (7)$$

一方、(5) 式と(3) 式を用いて  $\Delta E_{Ti}^B$  と  $\Delta E_{Ti}^0$  の差をとると  $\Delta E_{B,Ti}^{int}$  は  $\Delta E_{Ti}^B - \Delta E_{Ti}^0$  と同一であり、粒界中に Ti 原子と B 原子が共存する場合と Ti 原子が単独で存在する場合の Ti 原子の粒界偏析エネルギーの差が B-Ti 原子間の相互作用エネルギーに相当する。

図 7 に(7)式から求めた  $\Delta E_{B,Ti}^{int}$  と  $\Delta V_{Ti}$  および  $\Delta V_B$  の関係を示す。 $\Delta V_{Ti}$  および  $\Delta V_B$  は、粒界中に Ti 原子と B 原子が共存する場合と各原子が単独で存在する場合の Ti 原子または B 原子のポロノイ体積の変化量である。 $\Delta E_{B,Ti}^{int}$  は  $-2.44 \sim 0.08 \text{ eV}$  の範囲をとり、本研究で検討した多くのサイトにおいて B-Ti 原子間には引力相互作用が働く。また  $\Delta E_{B,Ti}^{int}$  は  $\Delta V_{Ti}$  の増加または  $\Delta V_B$  の減少に伴い低下する傾向を示す。 $\Delta E_{B,Ti}^{int}$  を Ti 原子のポロノイ体積の増加量 ( $\Delta V_{Ti}$ ) と B 原子のポロノイ体積の減少量 ( $-\Delta V_B$ ) の和で整理すると、図 7c) のように  $\Delta E_{B,Ti}^{int}$  は  $\Delta V_{Ti} - \Delta V_B$  と良い相関を示す。すなわち、粒界中で Ti 原子と B 原子が近接した際に、Ti 原子のポロノイ体積が増加 (膨張) し B 原子のポロノイ体積が減少 (収縮) する位置関係にあるほど B-Ti 原子間の引力相互作用が強くなると考えられる。

B 原子が site 1 にあり Ti 原子が site 2 や site 2' にあるような、各原子が単独で偏析しにくいサイトに位置する場合に  $\Delta V_{Ti}$  と  $-\Delta V_B$  が大きく、引力相互作用が強くなる傾向にある。一方、B 原子が site 2' にあり Ti 原子が site 1 や site 1' にあるような、各原子が単独で偏析し易い位置にある場合は  $\Delta V_{Ti}$  と  $-\Delta V_B$  が小さく、相互作用は小さい。

粒界に B 原子と Ti 原子が近接して存在する場合と粒内に個別に存在する場合のエネルギー差を共偏析エネルギー ( $\Delta E_{B,Ti}^{co}$ ) と定義し、共偏析エネルギーを下記式

$$\Delta E_{B,Ti}^{co} = E^{sb}[\text{Fe}_{74}\text{TiB}] + 2 \times E^l[\text{Fe}_{76}] - E^l[\text{Fe}_{75}\text{B}] - E^l[\text{Fe}_{75}\text{Ti}] - E^{sb}[\text{Fe}_{76}] \quad (8)$$

から求めると、B 原子が site 2' で Ti 原子が site 3 に位置する場合に  $\Delta E_{B,Ti}^{co}$  は最低値 ( $-2.33 \text{ eV}$ ) をとり、この配置が B 原子と Ti 原子が共偏析するときの最安定位置となる。最安定位置における B-Ti 原子間の相互作用エネルギーは  $-0.10 \text{ eV}$  であり、このエネルギーの大きさは、 $\alpha$ -Fe における C 原子と Cr 原子間の相互作用エネルギー ( $-0.11 \text{ eV}$ )<sup>23)</sup> と同

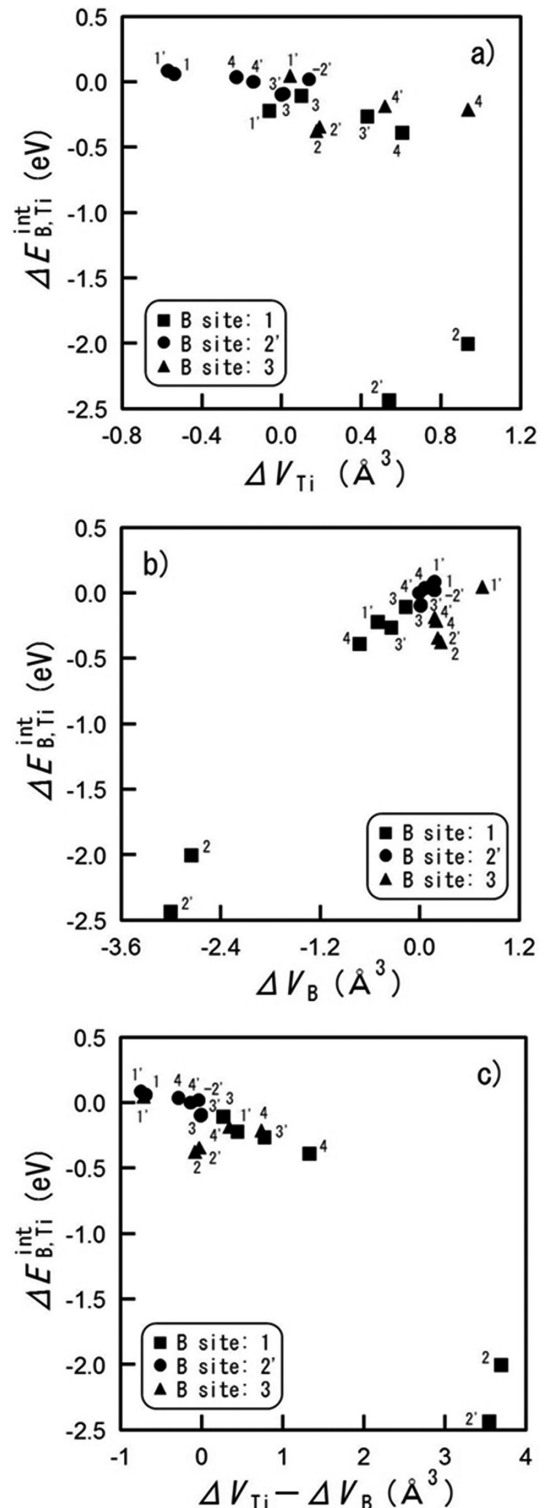


図 7 B と Ti の相互作用エネルギーと共偏析によるポロノイ体積の変化

- a) 相互作用エネルギー  $\Delta E_{B,Ti}^{int}$  と Ti 原子のポロノイ体積変化  $\Delta V_{Ti}$
- b) 相互作用エネルギー  $\Delta E_{B,Ti}^{int}$  と B 原子のポロノイ体積変化  $\Delta V_B$
- c) 相互作用エネルギー  $\Delta E_{B,Ti}^{int}$  と Ti 原子のポロノイ体積の増加量 ( $\Delta V_{Ti}$ ) と B 原子のポロノイ体積の減少量 ( $-\Delta V_B$ ) の和

Relationship between interaction energy of B and Ti atoms and the change in voronoi volume by co-segregation

- a)  $\Delta E_{B,Ti}^{int}$  vs.  $\Delta V_{Ti}$ , b)  $\Delta E_{B,Ti}^{int}$  vs.  $\Delta V_B$  and c)  $\Delta E_{B,Ti}^{int}$  vs.  $\Delta V_{Ti} - \Delta V_B$

Small numbers denote Ti sites.

程度である。

低炭素鋼板に Cr を添加すると {111} 再結晶集合組織の発達が抑制されることが知られており、この原因は、C 原子と Cr 原子間の引力相互作用によって Cr-C ダイポール(原子対)が形成され、回復の抑制を通じて再結晶核の方位選択性が弱められるためと考えられている<sup>24)</sup>。本研究で計算したのは粒界中での相互作用であるが、-0.10 eV の相互作用エネルギーであれば再結晶挙動に影響を及ぼし得ると思われる。B 原子と Ti 原子の最安定位置は、各原子が単独で比較的偏析しやすい位置であり、相互作用エネルギーは図 7 に示した中でさほど低くはない。本研究では粒界中に B 原子および Ti 原子を 2 個以上配置した場合の計算は行っていないが、B と Ti の粒界偏析量が増し、各原子が最安定位置以外のサイトを占めるようになれば、平均的な相互作用エネルギーはさらに低く見積られる可能性がある。

以上の考察より、これまでに提案されていた、B-Ti 原子間相互作用に基づく B の再結晶抑制機構は妥当であり、B による再結晶核成長の抑制は、B 原子と Ti 原子の間の引力相互作用を通じて再結晶核界面への Ti の偏析量が増加し、Ti の solute drag 効果により界面の易動度が低下したことに起因すると考えることができる。

### 3.3 バルク中での遷移金属元素と B 原子との相互作用

前節では、粒界において B 原子と Ti 原子の間に引力相互作用が働くことを示した。ところで、 $\alpha$ -Fe のバルク中においても、第一近接位置で引力相互作用が働くことが分かっている<sup>25)</sup>。つまり、粒界での引力相互作用はバルク中での第一近接位置での相互作用からもたらされていると考えることができる。そこで、B 原子と Ti 原子の引力相互作用の物理的起源をより深く調べることで、他の遷移金属元素で Ti 原子と同様な影響を及ぼす可能性のある元素を探査することを目的に、他の遷移金属元素と B 原子の間の第一近接位置での相互作用エネルギーを調べた。バルク中での相互作用エネルギーの計算を第一原理計算で行うに当たっては、(9)式を用いた。

$$\Delta E = E'[\text{Fe}_{n-2}\text{MB}] + E'[\text{Fe}_n] - E'[\text{Fe}_{n-1}\text{B}] - E'[\text{Fe}_{n-1}\text{M}] \quad (9)$$

ここで、 $E'$  は括弧内のユニットセルの全エネルギー、M は遷移金属元素である。B は、粒界での計算と同様に、置換型に固溶すると考えた。 $n$  は計算に用いたユニットセルに含まれる原子の数である。実際の計算では、周期的境界条件を用いているため、 $n$  が小さすぎると隣接するユニットセルに含まれる置換型原子の間に相互作用が働くこととなり、相互作用エネルギーを正確に見積もることができない。本研究では  $n=128$  として計算を実施した。尚、 $E'[\text{Fe}_{n-2}\text{MB}]$  における M と B の位置関係は第一近接である。

(9)式によって計算された遷移金属元素 M 原子と B 原子の相互作用エネルギーを図 8 に示した。(9)式の定義から Fe 原子の相互作用エネルギーはゼロであるが、3d の遷移

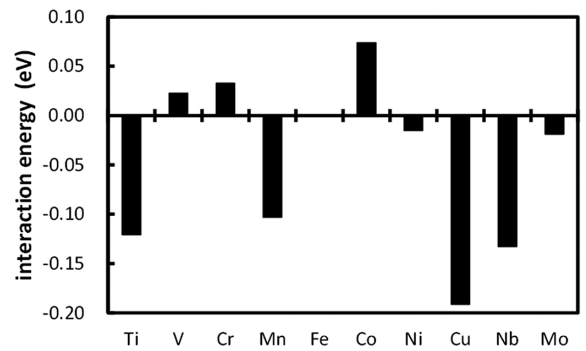


図 8 遷移金属元素 M 原子と B 原子の相互作用エネルギー  
Interaction energy between transition metal element M and B atom

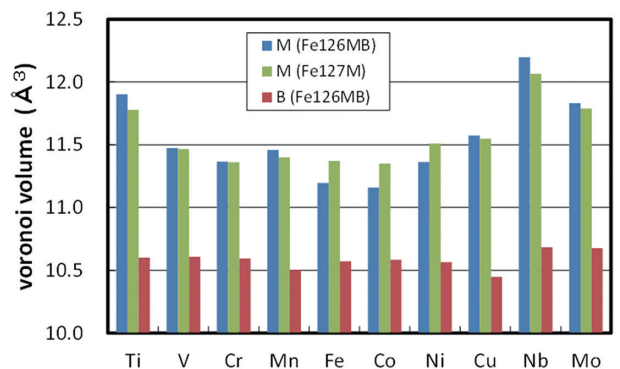


図 9 遷移金属元素 M 原子と B 原子のボロノイ体積  
Voronoi volume of transition metal element M and B atom

金属元素においては、Mn 原子を除いて、周期律表で Fe 原子から離れている元素ほど引力的な相互作用を持つことが分かる。

図 9 にはそれぞれの元素が占めるボロノイ体積を示した。M( $\text{Fe}_{126}\text{MB}$ ) はユニットセル  $\text{Fe}_{126}\text{MB}$  で計算した時の M 原子のボロノイ体積、M( $\text{Fe}_{127}\text{M}$ ) は B を含まないユニットセル  $\text{Fe}_{127}\text{M}$  で計算した時の M 原子のボロノイ体積であるが、両者に若干の差異はあるものの傾向はほぼ同じであり、B 原子の存在によって第一近接の遷移金属元素のボロノイ体積が大きく変化することはない。これは、前節で示した、粒界近傍に B 原子と Ti 原子が偏析した時に、Ti 原子のボロノイ体積が B 原子と Ti 原子の配置によって大きく変化することとは異なっているが、(111) $\Sigma$ 3[1 $\bar{1}$ 0] 粒界は、粒界構造ユニットが大きな空間を保有して高いエネルギーとなっているためと考えられる。また、B( $\text{Fe}_{126}\text{MB}$ ) はユニットセル  $\text{Fe}_{126}\text{MB}$  で計算した時の B 原子のボロノイ体積であるが、この値は 3d 遷移金属元素については Mn 原子と Cu 原子を除いて殆ど変化せず、4d 遷移金属元素の Nb 原子と Mo 原子については Fe 原子と比較して 1%程度大きくなる。

図 9 で示した遷移金属元素 M のボロノイ体積(M( $\text{Fe}_{126}\text{MB}$ )) に対して M 原子と B 原子の相互作用エネルギーをプロットしたのが図 10 である。図 10 では、3d 遷移金属元素で、原子番号が Fe よりも小さい元素を赤で、原子番号が Fe よりも大きい元素を青で、4d 遷移金属元素を緑でプロットし



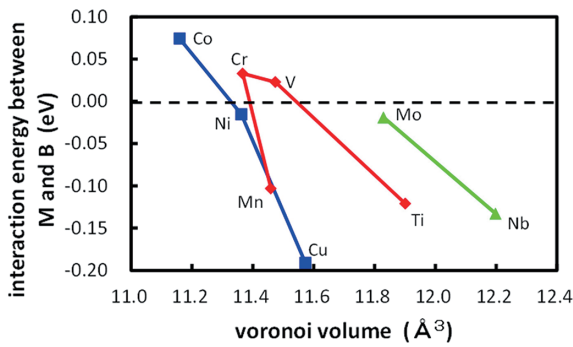


図 10 遷移金属元素 M 原子と B 原子の相互作用エネルギーと遷移金属元素 M 原子のボロノイ体積の相関  
Relationship between interaction energy of transition metal element M and B atom and voronoi volume of M

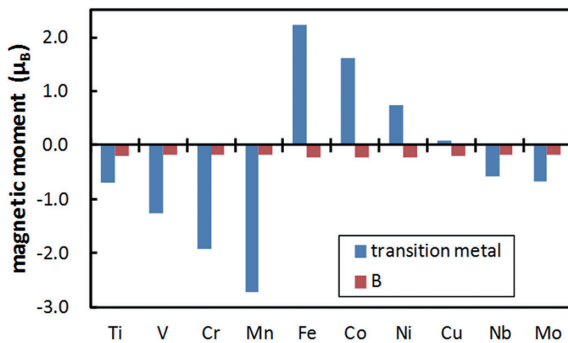


図 11 遷移金属元素 M 原子と B 原子の磁気モーメント  
Magnetic moment of transition metal element M and B atom

た。この図から分かることは、M 原子と B 原子の相互作用エネルギーは、Mn 原子を除いて、赤、青、緑の各線とも右下がりになっており、M 原子のボロノイ体積が大きくなるほどより引力的な相互作用が働くことが分かる。このことは、バルク中の B 原子と Ti 原子の相互作用は、Ti 原子の体積が大きく、B 原子の体積が小さいほど引力的になるとの前節（結晶粒界中）での記述と矛盾しない。

加えて、Fe よりも原子番号が小さい元素（赤）と大きい元素（青）の違いを解釈するために、M 原子と B 原子の磁気モーメントを図 11 にプロットした。3d 遷移金属元素 M 原子のスピンの向きは、Fe 原子よりも原子番号が小さい元素では、Fe 原子と反強磁性的になるのに対して、Fe 原子よりも原子番号が大きい元素では、Fe 原子と強磁性的になる。これは過去に文献で報告されていることであり<sup>26)</sup>、それと基本的に同等である。B 原子の磁気モーメントは Fe 原子の磁気モーメントに対して反強磁性的であり、その起源は次のように考えられている<sup>26)</sup>。

$\alpha$ -Fe 中では上向きスピンのポテンシャルが下向きスピンの比べて深いため、その中のスピン分極のない元素の上向きスピンの感じるポテンシャルは、下向きスピンの感じるポテンシャルに比べて浅くなり、下向きスピンの方が多く占有される。ただ、B 原子の磁気モーメントの値は第一近接位置にある M 原子の影響を殆ど受けない。M 原子と B

原子の間の相互作用を、スピンの向きに関して考えると、同じスピン同士は斥力的、異符号のスピン間は引力的な相互作用になる。つまり、Ti 原子、V 原子、Cr 原子、Mn 原子、Nb 原子、Mo 原子と B 原子の間には斥力的な相互作用、Co 原子、Ni 原子、Cu 原子と B 原子の間には引力的な相互作用が働く。スピン間の相互作用を知った上で、図 10 の相互作用エネルギーを見ると、3d 遷移金属元素の中で、Fe よりも原子番号が小さい元素（赤）に比べて、大きい元素（青）は、同等のボロノイ体積と比較すると、相互作用エネルギーがより引力的になっており、その起源をスピンの相互作用と考えることができる。

上の考察から、B と Ti の複合添加による再結晶抑制機構は、M 原子のボロノイ体積とスピンの向きによって理解できることが分かるが、図 8 から Mn、Cu、Nb にも B との共存により再結晶を強く抑制する可能性があると考えられる。Nb については、Nb 添加量が多いほど、B 添加による再結晶温度の上昇幅が大きくなることが分かっており<sup>27)</sup>、これも上述のメカニズムによるものと考えられる。

#### 4. 結 言

$\alpha$ -Fe 中での B と Ti の原子間相互作用を第一原理計算によって調査し、Ti 添加極低炭素冷延鋼板における、B の再結晶抑制機構を検証した。その結果、以下に示す結論を得た。

- (1)  $\alpha$ -Fe(111) $\Sigma$ 3[1 $\bar{1}$ 0] 対称傾角粒界を用いた第一原理計算により、結晶粒界中で B 原子と Ti 原子の間に引力相互作用が生じる傾向が確認された。引力相互作用は、粒界中で B 原子と Ti 原子が近接した際、Ti 原子のボロノイ体積が増加し B 原子のボロノイ体積が減少するほど強くなることが示された。
- (2) B と Ti が共存すると、B 原子と Ti 原子間の引力相互作用により、再結晶核の界面に B と Ti が共偏析し、再結晶核の成長が強く抑制されると考えられた。
- (3)  $\alpha$ -Fe バルクの第一原理計算により、遷移金属元素 M 原子と B 原子間の相互作用は、M 原子のボロノイ体積とスピンの向きによって理解でき、Ti の他に、Mn、Cu、Nb も B との引力相互作用により、再結晶を強く抑制する可能性があることが示された。

#### 参考文献

- 1) Lejček, P., Hofmann, S., Janovec, J.: Mat. Sci. Eng. A. 462, 76 (2007)
- 2) Haga, J., Sawada, H., Ushioda, K.: Tetsu-to-Hagané. 103, 221 (2017)
- 3) Turnbull, D.: Trans. AIME, 191, 661 (1951)
- 4) Nishizawa, T.: Tetsu-to-Hagané. 70, 1984 (1984)
- 5) Haga, J., Mizui, N., Nagamichi, T., Okamoto, A.: ISIJ Int. 38, 580 (1998)

- 6) Wang, W., Zhang, S., He, X.: Acta Metall. Mater. 43, 1693 (1995)
- 7) Leymonie, C., Adda, Y., Kirianenko, A., Lacombe, P.: Compt. Rend. 248, 1512 (1959)
- 8) Hirano, K., Ipposhi, Y.: J. Jpn. Inst. Met. 32, 815 (1968)
- 9) Nakashima, H., Takeuchi, M.: Tetsu-to-Hagané. 86, 357 (2000)
- 10) Yamaguchi, M.: J. Jpn. Inst. Met. 72, 657 (2008)
- 11) Blöchl, P.E.: Phys. Rev. B. 50, 17953 (1994)
- 12) Kresse, G., Joubert, D.: Phys. Rev. B. 59, 1758 (1999)
- 13) Kresse, G., Hafner, J.: Phys. Rev. B. 47, 558 (1993)
- 14) Kresse, G., Furthmuller, J.: Phys. Rev. B. 54, 11169 (1996)
- 15) Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M.: Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)
- 16) Monkhorst, H., Pack, J.: Phys. Rev. B. 13, 5188 (1976)
- 17) Methfessel, M., Paxton, A.: Phys. Rev. B. 40, 3616 (1989)
- 18) Okamoto, M., Hasegawa, M., Matsuda, C.: Tetsu-to-Hagané. 55, S228 (1969)
- 19) Nakajima, T., Kita, E., Ino, H.: J. Mater. Sci. 23, 1279 (1988)
- 20) Bialon, A.F., Hammerschmidt, T., Drautz, R.: Phys. Rev. B. 87, 104109 (2013)
- 21) Liu, C.M., Nagoya, T., Abiko, K., Kimura, H.: Metall. Trans. A. 23A, 263 (1992)
- 22) Lejček, P., Šob, M., Paidar, V., Vitek, V.: Scripta Mater. 68, 547 (2013)
- 23) Nishizawa, T., Ishida, K., Ohtani, H., Kami, C., Suwa, M.: Scand. J. Metall. 20, 62 (1991)
- 24) Osawa, K., Kurihara, K.: Tetsu-to-Hagané. 75, 948 (1989)
- 25) Haga, J., Sawada, H., Ushioda, K.: Tetsu-to-Hagané. in preparation
- 26) Akai, H., Akai, M., Blugel, S., Drittler, B., Ebert, H., Terakura, K., Zeller, R., Dederichs, P.H.: Prog. Theor. Phys. Suppl. 101, 11 (1990)
- 27) Yamazaki, Y., Okada, S., Sato, S., Morita, M., Kato, T.: CAMP-ISIJ. 6, 751 (1993)



澤田英明 Hideaki SAWADA  
先端技術研究所 基盤メタラジー研究部  
主幹研究員 博士(工学)  
兵庫県尼崎市扶桑町1-8 〒660-0891



潮田浩作 Kohsaku USHIODA  
日鉄住金総研(株)  
シニアアドバイザー 博士(工学)



芳賀 純 Jun HAGA  
鉄鋼研究所 薄板研究部  
主幹研究員 博士(工学)