

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月3日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K06429

研究課題名(和文) 粒界偏析エネルギーの算出方法に関する拡散レートモデルによる評価

研究課題名(英文) Evaluation of the calculation method of grain boundary segregation energy by diffusion rate theory model

研究代表者

海老原 健一 (Ebihara, Kenichi)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・システム計算科学センター・研究主幹

研究者番号：40360416

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：鉄鋼構造材料の照射脆化には粒界への脆化元素の偏析が影響し、その偏析量は粒界偏析エネルギーに依存する。粒界偏析エネルギーに関し、近年、実験に基づく値が原子レベル計算による値と異なる場合があるとの報告がある。本研究では、この違いは粒界周囲の元素分布を考慮せずに実験値を得ているためと考え、原子レベルの情報に基づく粒界リン偏析モデルで偏析過程及び元素分布の計算評価を試みた。モデルの構築では、リンと鉄の格子間原子対の拡散係数を評価し、さらに従来とは異なるリンの粒界偏析過程を明確した。しかし、モデル構築においては、粒界からのリンのデトラップ過程を明確にすることがさらなる課題であることが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

リンの粒界偏析過程の考察において、粒界周辺の格子のひずみ及び熱による粒界自身のゆらぎが、リン原子の粒界への移動過程に大きく影響し、特に、粒界周辺において、単独で移動しにくい置換型原子になってしまうことが明らかになった。このような粒界周辺での不純物原子の移動への影響は従来あまり考えられていないものであることから、本研究での結果は、これまでの不純物の粒界偏析の考え方を修正するものであると考えられる。

研究成果の概要(英文)：Grain boundary(GB) segregation of embrittlement elements influences irradiation embrittlement of steel structural materials and the segregation depends on the GB segregation energy. Recently, it is reported that the simulated value of the segregation energy is different from that evaluated from experiments. In this study, from the hypothesis that this difference is due to the experimental evaluation ignoring the element distribution around GBs, we attempted to make a model for calculating phosphorus (P) distribution around GBs and GB segregation based on the atomic process. In making the model, we evaluated the diffusion coefficient of the mixed dumbbell of a P atom and an iron atom and made clear the GB P segregation process that is unknown previously. However, we found that it is additionally necessary to make clear the de-trapping process of P atoms from GBs.

研究分野：材料計算科学

キーワード：照射誘起粒界リン偏析 混合格子間原子対 空孔リン複合体 侵入型リン原子 第一原理計算 分子動力学法 キネティックモンテカルロ法 拡散レートモデル

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

脆化元素の偏析による粒界脆化は、建築物などに使われる高強度鋼や原子炉圧力容器鋼などで最終的に破断を引き起す現象であるが、その機構の理解や発生予測において、脆化元素の粒界偏析の程度を表す粒界偏析エネルギーは重要な物理量である。近年、第一原理計算による粒界偏析エネルギーの評価が活発になされている。一方、計算で評価した値が実験から評価した値と大きく異なる場合があるとの報告(図1)[1]があり、その報告では、計算体系サイズが十分でなく脆化元素の含有量が小さな場合を表せないことが根本的原因である主張している。しかしながら、拡散活性化エネルギーなどの他の物理量はこのサイズの体系で精度よく計算されており、この主張は受容しがたい。従来、実験では、平衡一様偏析を仮定したモデルを用い、材料全体の含有量と測定された粒界偏析量から粒界偏析エネルギーを評価する。しかし、実際は粒界周辺の脆化元素が粒界に捕獲されることから、粒界偏析量は粒界周辺の脆化元素量で決まると考えられる。つまり、粒界周辺の脆化元素分布が含有量と大きく異なる場合、粒界周辺の脆化元素分布から評価した偏析エネルギーは、含有量を使って評価した値と異なると考えられる。

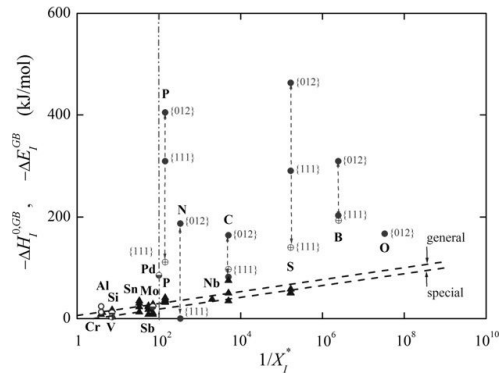


図1 偏析エネルギーの計算値(丸印)と実験値(三角印)との差: 横軸は含有量の逆数、縦軸は偏析エネルギー

2. 研究の目的

本研究では、原子レベルの解析で評価した係数及び素過程のモデルを組み入れた拡散レートモデルを用い脆化元素の一つであるリンの粒界偏析量及び粒界周辺の分布を計算することで粒界偏析エネルギーを評価し、実験で用いられている評価方法の妥当性を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

- (1) リン原子は、鉄原子との混合格子間原子対(混合ダンベル)、八面体格子間サイトの侵入型原子、および空孔との複合体として移動するが、空孔リン複合体の移動による拡散係数の評価で用いられているキネティックモンテカル口法を、混合格子間原子対の移動に適用し、その拡散係数を評価した。
- (2) 拡散レート方程式へ組み入れるため、侵入型リン原子の生成及び置換型への遷移をモデル化した。
- (3) 粒界へのリンの偏析過程をモデル化するため、混合ダンベル、侵入型リン原子、空孔リン複合体の粒界への移動過程を分子動力学法によってシミュレーションした。
- (4) 上記の結果に基づき従来の拡散レートモデルを改良し、照射誘起粒界リン偏析の温度依存性の計算を行った。

4. 研究成果

(1) 混合ダンベルの拡散係数の評価

鉄中において混合ダンベルは、図2に示す原子配置状態間の遷移の素過程に基づいて移動する。遷移素過程は障壁エネルギー(E)に対する遷移確率(W)に基づいて起こる。この遷移素過程は、障壁エネルギーとともに第一原理計算で同定[2]されたものである。この過程を組み入れたキネティックモンテカル口コードを作成し、鉄原子数 2000 個からなる直方体の領域において混合ダンベルの移動のシミュレーションを行った。遷移確率のジャンプ振動数は $5.16 \times 10^{12}/s$ を用いた。シミュレーションにおいて、混合ダンベルの位置 R を追跡し、 $D = \langle R^2 \rangle / 6t$ の式から拡散係数を算出した。ここで $\langle \rangle$ は統計平均を表している。また、鉄原子の格子間原子対あるいは自己格子間原子は混合ダンベルと同様の遷移素過程で移動することから、同じコードを用いて、その拡散係数を評価した。得られた拡散係数の温度依存性を図3、4に示す。図3

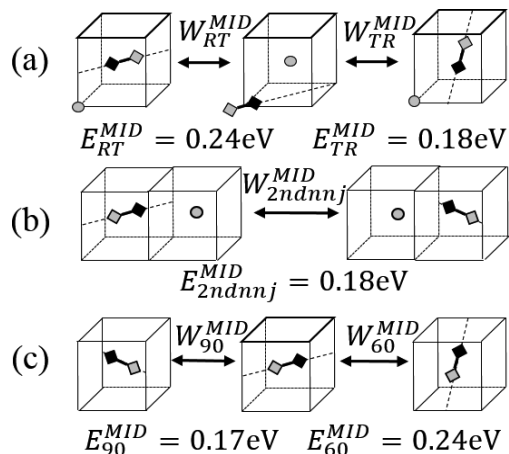


図2 混合ダンベルの移動モード: (a) 回転移動 and 平行移動; (b) 第二最近接サイト間のジャンプ; (c) 60°と90°の移動を伴わない回転。○: 格子間リン原子、□: 格子間鉄原子、△: 格子上の鉄原子

では、混合ダンベル拡散係数(D_{MID})のほか、解析的に評価した侵入型リン原子の拡散係数(D_{oct})、および空孔ドラッグ効果によって移動するリンの拡散係数($D_{sub}^{sub} n_{sub}$) [3]、リンが空孔との位置交換により空孔勾配とは逆方向へ移動する場合の拡散係数($D_{sub}^{sub} n_{sub}^{eq} \sim D_{sub}^{sub} n_{sub}^{sim}$) が示されている。空孔ドラッグ効果による拡散係数は、本研究と同様のキネティックモンテカルロ法によって評価したものであり、リン原子の濃度 n_{sub} に依存する。ここでは、 $n_{sub}=0.013at\%$ の値を示している。また、濃度勾配による空孔の拡散方向とは逆方向に移動する場合の拡散係数も、空孔濃度 n_v に依存するが、ここでは、従来の拡散レートモデルで計算された値 (n_v^{sim}) と熱空孔濃度の値 (n_v^{eq}) での値を示している。この図から、混合ダンベルと侵入型リン原子の拡散係数はほぼ同じであり、それらは、空孔ドラッグ効果によるリンの拡散係数より約5桁、濃度勾配による空孔拡散とは逆方向に移動する場合の拡散係数より約10桁から25桁ほど大きいことが明らかとなった。このことから、自己格子間原子が多く生成される照射環境においては、混合ダンベル及び侵入型リン原子によって、また、熱時効などの自己格子間原子が熱空孔に比べて非常に少ない環境では、空孔ドラッグ効果によって、リンは粒界へ移動すると考えることができる。一方、図4から、キネティックモンテカルロ法で評価した自己格子間原子の拡散係数は、ほぼ解析的に導出された値とほぼ同じであり、混合ダンベルの拡散係数と同程度の値であることが分かった。

(2) 侵入型リン原子の生成及び置換型への遷移をモデル化

置換型リン原子の最近接サイトに自己格子間原子が来ると、リン原子は格子間サイトに押し出され八面体格子間サイトの侵入型リン原子となり(図5(c))、それは格子間サイト間を移動する(図5(a))。また、侵入型リン原子はエネルギー障壁を越え混合ダンベルに変化し、その逆の遷移も起こる(図5(b)) [2]。これまでの拡散レートモデルでは、この侵入型リン原子の挙動は考慮されていなかったが、本研究では、これをモデル化し組み入れた。モデル化では、侵入型リン原子と混合ダンベルの間の遷移は、詳細釣り合いが成り立っているとして取り入れた。また、侵入型リン原子の最近接サイトに空孔が来た場合には、リン原子は空孔位置に移動し置換型となるとした(図5(d))。拡散レートモデルでは、置換型リン原子、空孔、自己格子間原子に対してひとつずつ、計3本の反応拡散方程式から成り立っている。しかし、本研究では、置換型リン原子と侵入型リン原子を区別し、計4本の方程式により構成される拡散レートモデルを構築した。

粒界偏析シミュレーションでは、一次元の反応拡散方程式に対して、粒内及び粒界に対応する境界条件を与えて、リンの偏析挙動を計算している。侵入型リン原子を考慮しない場合、粒界境界では、空孔及び自己格子間原子が粒界に吸収されて消滅し、それらによって運ばれてきたリン原子は粒界境界にとどまる。そのため、リン原子が徐々に粒界境界上に蓄積される。しかし、侵入型リン原子は、自ら移動することができるのでこのような粒界偏析モデルを用いることはできない。よって、従来のモデルとは異なる粒界偏析モデルを検討することが必要となった。

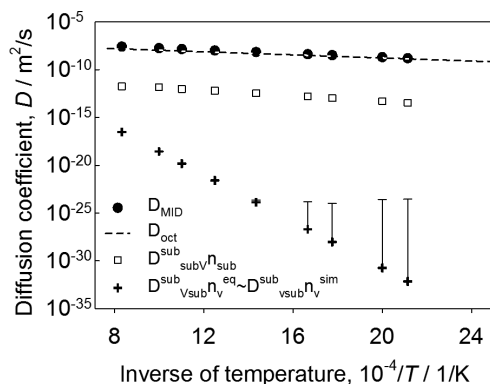


図3 混合ダンベル及び他の移動モードに対する拡散係数の温度依存性

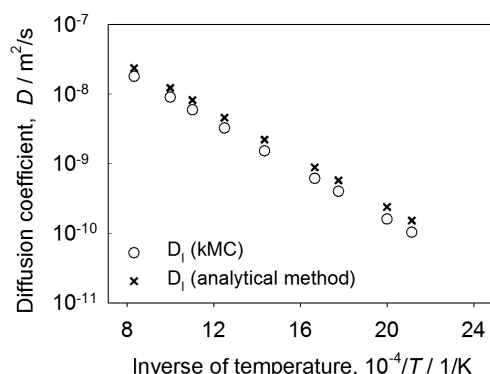


図4 自己格子間原子の拡散係数の温度依存性

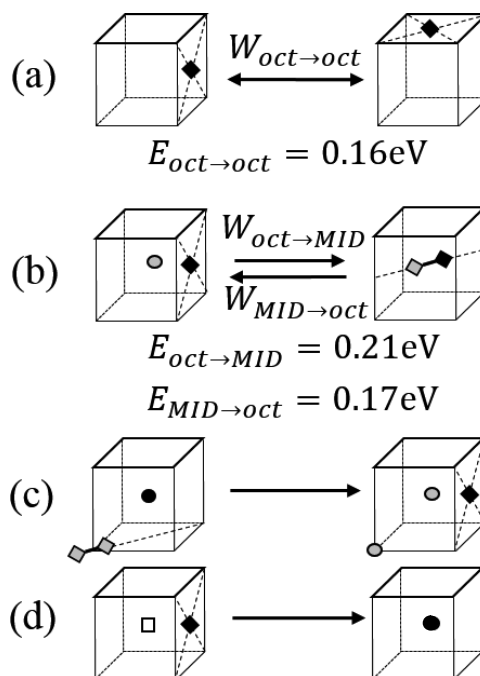


図5 侵入型リン原子の挙動： ◊：置換型リン原子； □：空孔

(3) 粒界へのリンの偏析過程の分子動力学法によってシミュレーション

リンの粒界偏析過程を考察するため、リンの偏析特性が第一原理計算によって詳細に調べられており、粒界エネルギーが大きくランダム粒界に近いと考えられている 3(111)対称傾角粒界を対象として、分子動力学シミュレーションコード LAMMPS[4]を用いてリンの偏析シミュレーションを行った。シミュレーション体系では、 $42 \times 97 \times 49$ の直方体の y 方向中央に粒界領域を、y 方向両端に数の真空領域を設定し、他の方向の境界では、熱による粒界の移動を防ぐため粒子を固定した。粒子数はほとんどの場合で 14688 個であった。ポテンシャルとして Ackland の EAM ポテンシャル[5]を用いた。移動のシミュレーションは、粒界から 10 から 20

程度離れた位置に混合ダンベル、侵入型リン原子、空孔リン複合体のいずれか 1 つの欠陥を置き、0 K で構造緩和を行った状態を初期状態として、主に 563K において実施した。結果、図 6 に示されるように、粒界領域の中央から 12 から 15 の位置で、混合ダンベルは乖離し、自己格子間原子のみが粒界領域に吸収された。侵入型リン原子は格子サイトに戻り、そのサイトの鉄原子が自己格子間原子となり同様に粒界領域

に吸収された。空孔リン複合体も乖離し、空孔のみが粒界領域に吸収された。さらに、混合ダンベルに関するこの現象については、第一原理計算でも確認することができた。これらの現象は、粒界の熱的揺らぎと粒界による格子のひずみにより引き起こされていることが明らかとなった。また、粒界領域近傍で置換型となったリン原子は、粒界方向へ移動してくる空孔や自己格子間原子との相互作用を繰り返すことで徐々に粒界領域に近づいていくことも分かった。そして、最も近づいたリン原子は、粒界の揺らぎによって粒界領域に捕獲されると思われる。このようなリンの粒界偏析過程は、これまで考えられているものとは異なり、本研究の結果は、従来の不純物元素の粒界偏析過程の考え方を修正する必要性を示している。

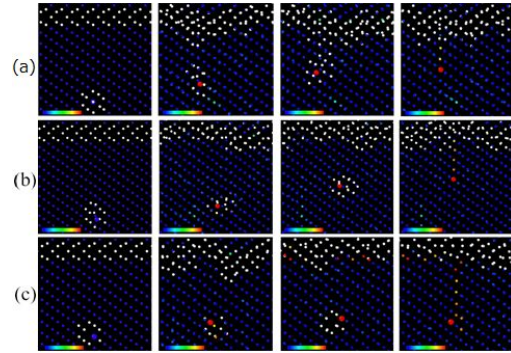


図 6 (a)混合ダンベル、(b)侵入型リン原子、(c)空孔リン複合体の粒界への移動挙動：紺粒子はバルク中の格子サイトの鉄原子、白粒子は粒界領域の鉄原子、大きい粒子はリン原子を表す。また初期位置からの移動距離を色の变化で表し、1 格子以上移動した粒子は赤で表している。左から右に時間発展している。

(4) 原子レベルの考察に基づき改良した拡散レートモデルによる照射誘起粒界リン偏析の温度依存性の計算

(3) の結果に基づき粒界近傍でリン原子が置換型となるモデルを組み入れ、粒界によるリン原子のトラップ・デトラップを考慮した拡散レートモデルを作成した。これにより照射誘起粒界リン偏析を計算したところ、粒界リン偏析量の計算が可能であることを確認できた。この結果に基づいて、照射誘起粒界リン偏析の温度依存性を計算し、図 7 の結果を得た。この結果では、高温側において、粒界偏析量の急激な増加が見られる。この増加については、McLean の平衡偏析理論に基づく拡散モデル[6]で計算されているが、これまでの拡散レートモデルでは、計算することができないものである。このことから、本研究の改良モデルは、定性的に温度依存性を計算できると考えられる。しかし、本研究では、欠陥の粒界への移動のシミュレーションを基にトラップ過程について考察したものの、デトラップ過程については考察できておらず、そのモデルは、従来考えられているものを便宜的に用いた。(3) に示したように、分子動力学シミュレーションによって、トラップ過程に対する新たな知見が得られたことから、デトラップ過程についても、従来とは異なる知見が得られる可能性がある。従って、拡散レートモデルについては、今後、さらに検討する必要があると考える。

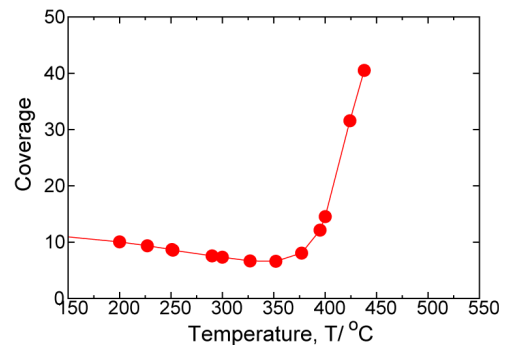


図 7 照射誘起粒界リン偏析の温度依存性の改良した拡散レートモデルによる計算

参考文献

- [1] P. Lejček, M. Šob, V. Paidar, V. Vitek: Scripta Materialia 68 (2013) 547-50.
- [2] E. Meslin, C.C. Fu, A. Barbu, F. Gao, F. Willaime: Phys. Rev. B75 (2007) 094303-1-8.
- [3] K. Ebihara, T. Suzudo, M. Yamaguchi, Y. Nishiyama: J. Nucl. Mater. 440 (2013) 627-32.
- [4] S. Plimpton: J. Comput. Phys. 117(1995)1-19.

[5] G. J. Ackland, M. I. Mendeleev, D.J. Srolovitz, S. Han and A. Barashev: J. Phys.: Condens. Matter. 16 (2004) S2629-42.

[6] D. McLean: "Grain Boundaries in Metals", 131 (OXFORD press, 1957).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

Ken-ichi Ebihara, Tomoaki Suzudo, Atomistic simulation of phosphorus segregation to 3 (111) symmetrical tilt grain boundary in α -iron, Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, 査読有, 26, 2018, 065005(10pp)

<https://doi.org/10.1088/1361-651X/aace6a>

Ken-ichi Ebihara, Tomoaki Suzudo, Masatake Yamaguchi, Modeling of Phosphorus Transport by Interstitial Dumbbell in α -Iron Using First-Principles-Based Kinetic Monte Carlo, Materials Transactions, 査読有, Vol.58, No.1, 2017, pp.26-32

doi:10.2320/matertrans.ML201602

〔学会発表〕(計7件)

海老原健一、鈴木知明、山口正剛、トラップ・デトラップ過程を考慮した原子レベル計算に基づくレート理論モデルによる照射誘起粒界リン偏析のシミュレーション、平成30年度材料照射研究会、2018

Ken-ichi Ebihara, Tomoaki Suzudo, Computational Study of Phosphorus Migration to Grain boundary in α -iron, The 9th International Conference of Multiscale Materials Modeling (MMM2018), 2018

Ken-ichi Ebihara, Tomoaki Suzudo, Masatake Yamaguchi, Simulation of irradiation-induced grain boundary phosphorus segregation by first-principles-based rate theory model including trapping and detrapping processes, NUMAT2018: The Nuclear Materials Conference, 2018

Ken-ichi Ebihara, Tomoaki Suzudo, Masatake Yamaguchi, Simulation of Phosphorous Migration to Grain-boundary by Molecular Dynamics, TMS2018 147th Annual Meeting & Exhibition, 2018

海老原健一、鈴木知明、山口正剛、分子動力学シミュレーションによる粒界リン偏析過程の考察、日本金属学会2017年秋期(第161回)講演大会、2017

Ken-ichi Ebihara, Tomoaki Suzudo, Masatake Yamaguchi, Numerical Estimation of Phosphorus Transport for Different Migration Modes in α -iron, TMS2017 146th Annual Meeting & Exhibition, 2017

海老原健一、鈴木知明、山口正剛、第一原理計算に基づくキネティックモンテカルロによる鉄中におけるリン拡散の考察、東北大学金属材料研究所ワークショップ、2015

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年:

国内外の別:

取得状況(計0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年:

国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：鈴木 知明

ローマ字氏名：Tomoaki Suzudo

所属研究機関名：国立研究開発法人日本原子力研究開発機構

部局名：システム計算科学センター

職名：研究主幹

研究者番号(8桁): 60414538

(2)研究協力者

研究協力者氏名：山口 正剛

ローマ字氏名：Masatake Yamaguchi

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。