

粒界破壊の原子機構

Atomistic Mechanism of Grain Boundary Fracture

森 実*・石 田 洋 一*

Minoru MORI and Yoichi ISHIDA

1. はじめに

金属材料の破壊はその多くが粒界破壊である。とくに予想外にひくい応力で破壊が生ずるときはきまって粒界破壊であり、ここに工学的に粒界破壊が重要な理由がある。粒界にある種の元素が偏析すると、その粒界が脆化する現象は良く知られており、金属とりわけ鉄鋼の粒界脆性は今日大きなテーマとなっている。破壊のみならず粒界の種々の現象には原子尺度での挙動が大きく関与している。したがって、破壊の機構を探る上で原子尺度の情報が必要である。偏析のある粒界を原子尺度の観察は実験的には高分解能電子顕微鏡¹⁾や電界イオン顕微鏡²⁾で行われている。これらは今のところほとんどが静的な構造を解析するにとどまっており、動的に粒界挙動を観察した例はあまり多くない。とくに破壊に関しては、その進行を観察でとらえるにはあまりにも速い現象であるため、原子尺度で破壊の進行を観察するのはほとんど不可能と思われる。したがって、この問題に対しては計算の手法を用いざるを得ない。偏析のある粒界の構造や結合の状態を解明しようとする計算もすでに行われている^{3)~5)}。これらの計算によってある程度偏析した粒界の構造が明らかにされている。そこでつぎのステップとして、粒界破壊の進行を計算で追ってゆくことになった。計算のねらいは偏析の有無によって破壊の機構がどう違うのか、破壊はどのような部分に進行してゆくのか、破壊の進行を助けるような機構があるかというような点にある。

2. 計 算 法

破壊の進行を刻々追ってゆくために、分子動力学と呼ばれる方法を用いた。原子間の結合のポテンシャルをあらかじめある関数 $V(x, y, z)$ としておく。 x, y, z はその原子位置の差である。このとき、原子は $F = (-\partial V/\partial x - \partial V/\partial y - \partial V/\partial z)$ の力を受ける。このような力は全ての原子間に存在するわけだから i 番目の原子が周囲の原子によって受ける力はつぎのようになる。

$$F_i = - \sum_j \frac{\partial V(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \quad (1)$$

ここで r_{ij} は i 番目の原子位置の差ベクトルである。全ての原子がニュートン則に従うと仮定すれば、その原子の受ける加速度 a_i がわかる。そこで時間 Δt が十分に小さければ以下の式が近似的に成り立つ。

$$a_i(t) = F_i(t)/m_i$$

$$v_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = v_i\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) + a_i(t)\Delta t \quad (2)$$

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + v_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right)\Delta t$$

ここで m_i は i 番目の原子の質量、 v_i は速度、 r_i は原子の位置を表す。このようにして Δt 秒後の原子位置を求めることができ、繰り返し計算すれば原子の挙動が追ってゆける。金属中の原子振動の周期は 10^{-13} 秒程度であるので Δt は 2×10^{-15} 秒とした。

原子間の結合はたとえば粒界の近傍とか、異種元素の周辺では完全結晶の部分とは異なっていると予想できる。しかし、まずは同一のポテンシャルを用いて計算を実行する。これが現在粒界構造計算として世界的に行われている方式である。ポテンシャルの形状は簡便のため球対称とし、他の原子の影響をまったく受けないものと仮定する。このような仮定のもとでも格子欠陥⁴⁾やアモルファス⁵⁾などの計算に使われて重要な結果を得られている。粒界計算でも同様と期待される。具体的には変形された Morse ポテンシャル⁷⁾を使用した。

$$V(r) = A \{ \exp\{-2x(r-r_0)\} - 2 \exp\{-\alpha(r-r_0)\} \} \quad r < r_0$$

$$= A \{ \exp\{-2x(r-r_0)\} - 2 \exp\{-x(r-r_0)\} \} \times f(x) \quad r_0 < r < r_1$$

$$= 0 \quad r_1 < r \quad (3)$$

r は原子間の距離、 $f(x)$ は $f(x) = 3x^4 - 8x^3 + 6x^2$ で $r_1 < r$ での $V(r) = 0$ と $r < r_0$ での本来の Morse ポテンシャルとの連続性を保つ項で、 $x = (r_1 - r)/(r_1 - r_0)$ である。計算は BCC 鉄中のリン偏析を対象とした。これらの結合を表すポテンシャルの定数を表 1 に示した。

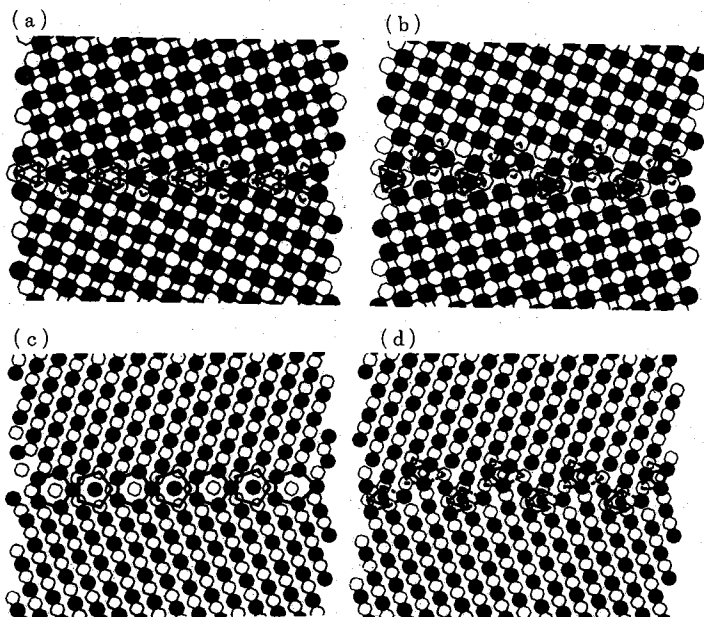
* 東京大学生産技術研究所 第 4 部

表1 計算に用いたモース・ポテンシャルのパラメータ

| | A (eV) | r_0 (Å) | ar_0 | r_1/r_0 |
|-------|--------|-----------|--------|-----------|
| Fe-Fe | 0.51 | 2.58 | 3.76 | 1.4 |
| Fe-P | 0.848 | 2.22 | 3.76 | 1.4 |
| P-P | 0.194 | 3.35 | 3.76 | 1.4 |

3. 結 果

破壊挙動を追う前にまず最初の構造を決めておく必要がある。ここでは (310) を粒界面とする $\Sigma=5$ 対応粒界と (114) 面を持つ $\Sigma=9$ 対応粒界を選んだ。図1の(a), (b)は $\Sigma=5$, (c), (d)は $\Sigma=9$ である。 $\Sigma=5$ では(100)面が $\Sigma=9$ では(110)面が示されている。黒丸と白丸は面の異なりを意味している。このうち(a)と(c)はリンを含まない場合、(b), (d)はリンが粒界に偏析している場合である。リン原子は周囲の鉄原子よりも小さな丸でその位置を示してある。図で示したのは最もエネルギーの低い状態である。リンが粒界に偏析しているときにはリン原子を中心としたプリズム型の構造がジグザグに並んでいるのが特徴である。粒界に Fe_3P に似たものが存在するという実験の報告⁹⁾とこの計算結果は良く一致している。実際にはこの計算に用いたような対応の良い粒界にはリンは偏析しにくい。そのようなものを選んだのは単に計算量が少なく済むからである。しかし、この結果はもっと対応の悪い粒界においても同様に、リン原子を中心としたプリズム型の強固な構造を持つことを予想させる。

図1 $\Sigma=5$ (a, b)および $\Sigma=9$ (c, d)対応粒界の構造
リン偏析の有る場合(a, c)と無い場合(b, d)

そこで、この粒界に上下方向から力を加えて変形させ破壊の進行を追ってゆく。図3はその1例である。 $\Sigma=5$ の粒界に 1×10^3 MPaの応力を加えたもので、a), b), c)はリン偏析の無い場合のそれぞれ応力付加後 4×10^{-12} 秒後、 8×10^{-12} 秒後、 1.2×10^{-11} 秒後である。d), e), f)はリンの偏析している場合で応力付加後の時間は同様である。この計算では粒界に沿って両端にあらかじめノッチを入れてある。ノッチをはさんだ両側の原子間では斥力は働くが引力はないものとしている。リンの偏析していない場合にはノッチ部は速やかに開くが、それ以上の破壊の進行はあまり見られない。これに対してリンの偏析した粒界では破壊がリンを中心としたプリズム型の構造をぬうようにして進行し始めている様相が見られる。リン偏析によって破壊の進行の仕方が大きく変化している。リンを中心としたプリズム型構造は強固な結合をしており、破壊はその部分をさけ、そのような構造をとるために比較的結合の弱まった周辺を進行するものと思われる。この計算自体は結合の弱まりを仮定してはいない。にもかかわらずその部分での破壊の進行が見られており、その意味は大きい。

リン偏析の有無による粒界挙動の相違は他にも見られ

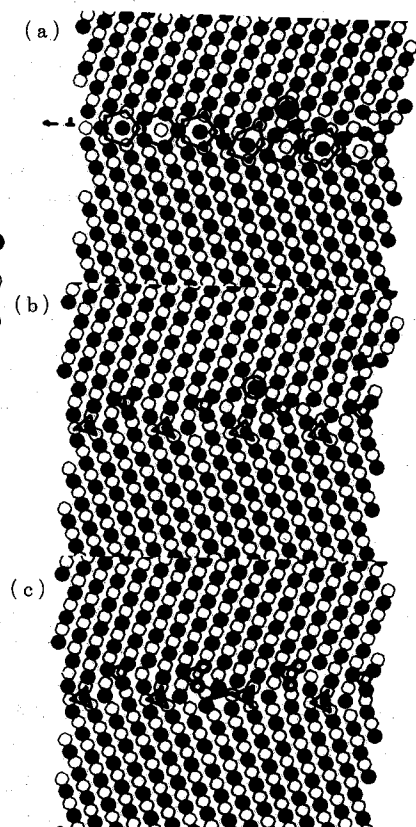


図2 格子転位と粒界の相互作用

る。図2に示したのは格子転位と粒界との相互作用である。粒界にリンが偏析していないときa), 最初に二重丸で示した位置にあった格子転位は粒界まで回り、ここで二つの粒界転位に分解して、その一つは粒界に沿って回り出た。粒界転位の移動に伴って粒界面移動が必要となる過程が偏析のある場合には粒界転位移動の障害となっている。元の安定した構造を維持するためにはリン原子の粒界面に垂直方向の拡散を伴わなければならない。偏析の無い場合と同じ位置に格子転位を置いたリンの偏析した粒界には格子転位は回ってこず、逆にその転位を結晶の外へ回り出させてしまうb)。無理に粒界上に格子転位を置いてもその転位は元の位置にとどまっている。大きな力が加わる場合には、このような転位もなんらかの反応を起こさざるを得ない。このとき、リンの拡散を伴わないならば粒界はもはや安定な構造ではなくなってしまう。このとき形成されたいくぶん不安定な構造に沿って破壊が進行するものと予想される。

図4はノッチの無い場合、つまり破壊の進行過程ではなく、破壊の最も初期の状況と考えた場合である。このときは結晶の粒側にあるノッチは考えていない。結晶を上下方向に50%引き伸した後どのようなかを見ていくものである。a), b)はリン偏析の無い場合、c), d)はリン偏析のある場合である。a), c)は引き伸した後 4×10^{-12} 秒後、b), d)は 8×10^{-12} 秒後である。リン偏析

の無いものは粘り強く元の状態を保持しているのに対して、リン偏析の有るものはリン原子を中心としたプリズム型構造の周囲に穴ができ、しだいにそれが繋がって破壊してゆくように見られ、この場合、三つに分裂したのは上下方向へ対称性のためであり、実際には、そのどちらから破壊が生じ始めるものと予想される。このように、リン偏析のある場合の粒界破壊の原子機構を計算で追ってゆくことつぎのような結論が考えられる。第1には、リン原子を中心とした強固なプリズム型構造が生じてそれがジグザクに並んだ構造が最も安定であり、破壊はそのプリズム型構造をぬうようにして進行する。第2は粒界転位が、このような構造の粒界上を回るときに、後には比較的不安定な状態が生じるものと思われる。破

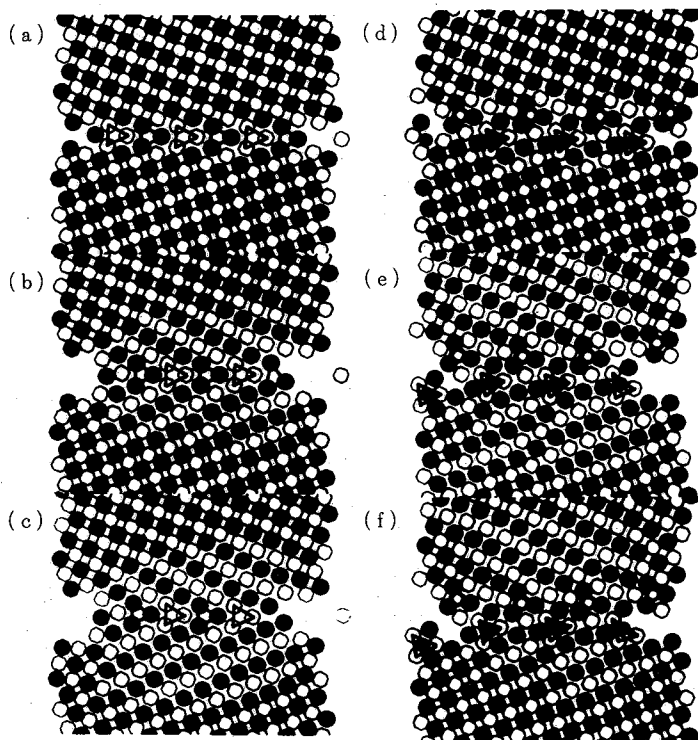


図3 粒界破壊の進行

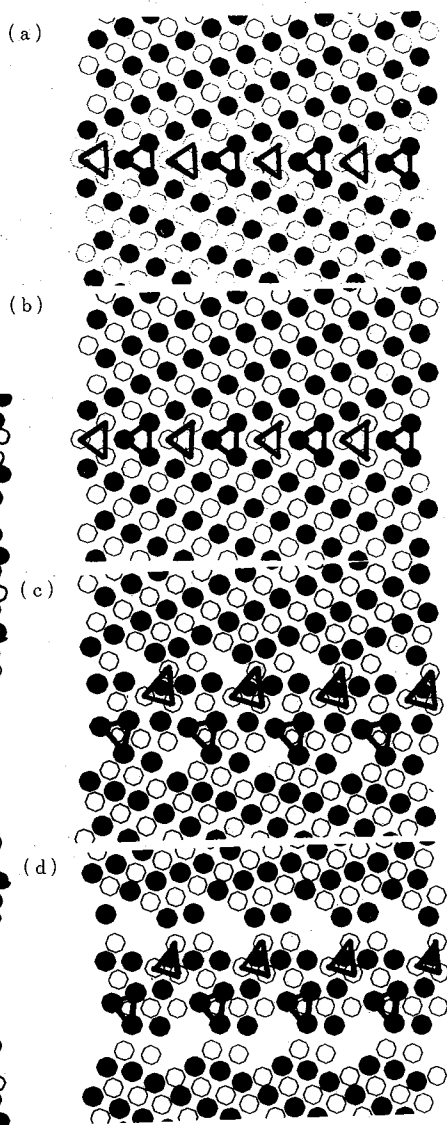


図4 粒界破壊の初期過程

壊はそのような部分で進行するものと予想できる。第3はプリズム型構造の周囲から破壊が生じ始める。これによりプリズム型構造の鉄原子は強固や結合を有しているが、その周囲の鉄原子との結合はむしろ弱まっているものと予想される。

この種の計算の場合には結合力そのものは2体間中心力ポテンシャルとしてあらかじめ与えてある。そこで、この第3項の結論は一見おかしいようにも見られる。これはむしろ、このような仮定があったにもかかわらずプリズム型構造の周囲からの破壊という現象が見られたといった方が適切だと思われる。つまり、プリズム型構造が強固であることは前述の実験事実⁹⁾と合致している以上、確からしく思われる。そうであるならば、この構造と周囲との結合が弱まっていると考えるのは自然であろう。つぎのステップとしては、実際そのような予想が正しいかということを計算上または実験で確かめる点にあり、それによってここで得た結論が確認されるものと思われる。

このように、この計算は偏析周囲での結合状態をまったく無視しているものである。にもかかわらず、結合状態の変化をある程度予想することまでもできるわけであ

る。しかも、破壊の動的挙動を追って新しい知見をいくつか見出すことができた。これを高分解能電子顕微鏡によって得られる偏析の様相や、他の手法によって得られる結合状態の変化とつぎ合わせるにより、より多くの知見が得られるものと期待される。

(1984年4月17日受理)

参 考 文 献

- 1) H. Ichinose and Y. Ishida, Phil. Mag. A 43 (1981) 1253
- 2) A. R. Waugh and M. J. Southon, Surface Science 89 (1979) 718
- 3) M. Hoshimoto, Y. Ishida R. Yaramoto and M. Doyama Acta Met.
- 4) V. Vitek, D. A. Smith and R. C. Pond Phil Mag A 41 (1980) 649
- 5) R. P. Messmer and C. L. Briant Acta Met 30 (1982) 457
- 6) R. Yamamoto, H. Matsuoka and M. Doyama, Phys Stut Sol. a) 45 (1978) 305
- 7) T. Fujiwara and Y. Ishii, J. Phys F 10 (1950) 1901
- 8) K. Abiko, S. Suzuki and H. Kimura, J. of Iron and Steel Inst of Japan 69 (1983) 625

