

# 鉄の転位に関する原子論的研究

板倉 充洋

日本原子力研究開発機構  
システム計算科学センター

# 鉄の転位に関する原子論的研究

板倉 充洋

日本原子力研究開発機構・システム計算科学センター  
〒227-0871 千葉県柏市若柴 178-4-4  
[Itakura.mitsuhiro@jaea.go.jp](mailto:Itakura.mitsuhiro@jaea.go.jp)

沖田 泰良

東京大学・人工物研究センター  
千葉県柏市柏の葉 5-1-5

原子力材料の照射脆化現象においては、粒界面の結合力の低下と転位線の移動障害による硬化の両方が脆化の原因となるため、脆化のモデル化においては双方の効果を取り入れる必要がある。本発表では後者の転位の移動障害について第一原理計算や分子動力学計算を用いて研究した成果を示す。体心立方構造のフェライト鉄中の転位については原子レベルの構造がその振る舞いに大きく影響を与えるが、詳細な構造は電子顕微鏡でも判別できないため、その具体的構造は不明なままであった。しかし計算機能力の発達により、転位のような大規模な構造でも量子力学に基づいた第一原理計算を行うことが近年可能となってきており、それによりフェライト鉄の転位についても様々な新しい知見が得られるようになってきている。主要なものを挙げると：

(1) らせん転位の芯は3つの鏡映面をもつような対称な構造をもつ

(2) パイエルズ障壁は一つだけのピークを持ち、従来のキंक理論で予測されていた2つのピーク構造ではない

(3) らせん転位は{110}面内を移動するので、これが主要なすべり面となる

などである。さらに不純物と転位の相互作用についての第一原理計算も行われるようになってきている。鉄鋼材料において最も重要な添加元素である炭素についても近年第一原理計算が行われ、らせん転位の中心に炭素が  $0.7\text{eV}$  という比較的強い結合エネルギーで引き付けられるという結果が得られている。発表者らは近年、炭素と刃状転位の相互作用計算に成功し、この場合も結合エネルギーは  $0.7\text{eV}$  程度であることが判明した。従来は刃状転位の静水圧成分が侵入型元素と強く相互作用することによりらせん転位よりも強く不純物を引き付けると考えられていたが、炭素の場合は単純な弾性相互作用では記述できない、化学的な効果が強く働いていることを示唆している。

また、フェライトと同様に重要なオーステナイト鋼についても主に分子動力学計算を用いて東京大学と共同で研究を行っている。フェライト鋼は面心立方格子構造で、大きな特徴として積層欠陥エネルギーが非常に低いという点があげられる。これまでフェライト鋼のシミュレーションは、鉄ニッケルクロム三元系の原子間ポテンシャルの開発が困難であるため、同様に積層欠陥エネルギーが低い銅をモデル物質として用いて研究が行われてきた。しかし積層欠陥エネルギーの違いが実際どのように転位のふるまいに影響を与えるのかは不明であった。我々はほぼ全ての物質パラメータを一定に保ったまま積層欠陥エネルギーだけを変化させた原子間ポテンシャルを開発し、これを用いて転位ループと転位線の相互作用を研究した。転位の拡張幅、転位ループの直径、および両者のなす角度により様々な相互作用形態が現れ、これまでに知られていなかった4種類の相互作用を発見することができた。こうした情報は多数の転位と転位ループが相互作用した後に形成される微細組織、またそれによる材料の延性低下を予測するのに必須の情報となる。

# 鉄の転位に関する原子論的研究

日本原子力研究開発機構 システム計算科学センター 板倉充洋

東京大学人工物研究センター 沖田泰良

転位第一原理計算で得られた新たな知見

転位と不純物の相互作用の第一原理計算

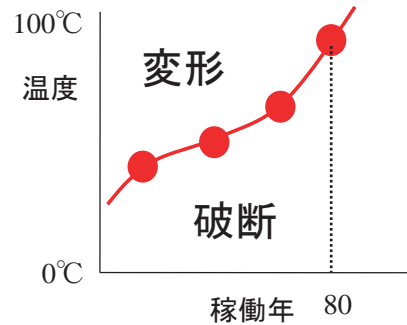
転位と転位ループの分子動力学計算

転位第一原理計算で  
得られた新たな知見

## 背景：原子炉構造材料の経年劣化

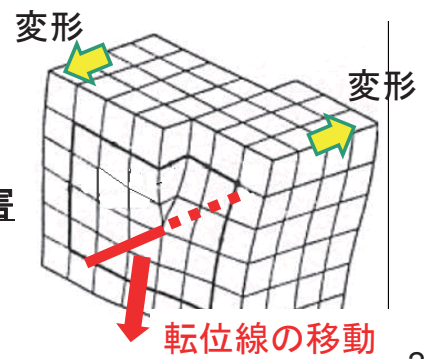
照射 ⇒ 「変形できず破断する」脆性遷移温度上昇

鍵となる現象：転位の移動



□変形⇒原子面滑りを引き起こす転位線が移動

□脆化⇒照射欠陥・不純物原子が転位線移動を阻害

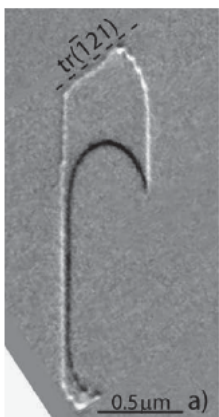


転位運動の原子論的詳細が重要

2

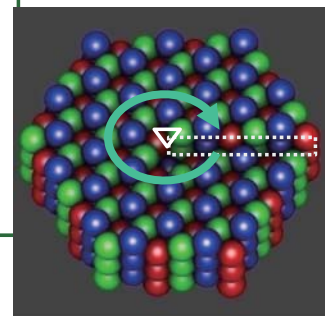
## BCC金属では、転位芯の原子構造が 塑性に大きな影響を与える

降伏応力の温度依存性、滑り面、不純物による硬化・軟化、etc.



Fe dislocation loop (D. Caillard / Acta Materialia 58 (2010) 3493–3503)

- 原子構造の実験観察は不可能
- 転位芯付近では連続体理論が破たん
- 昔のMDポテンシャルは転位の性質を考慮していないため、奇妙な振舞いを示す

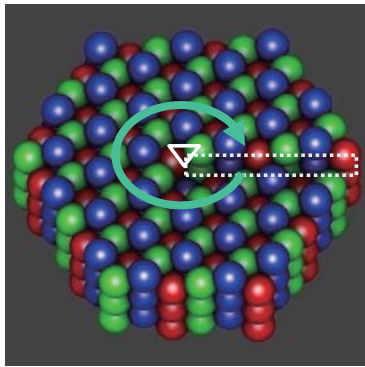


Fe screw dislocation (DFT)

第一原理計算 (DFT, density functional theory)  
によって転位芯の構造が近年、明らかになってきた

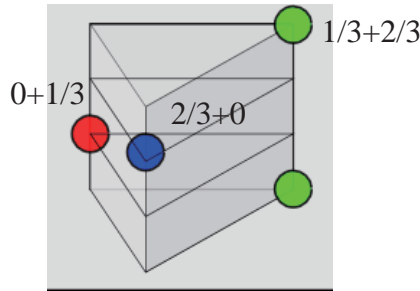
4

# BCC格子のらせん転位 (Peierls 障壁)

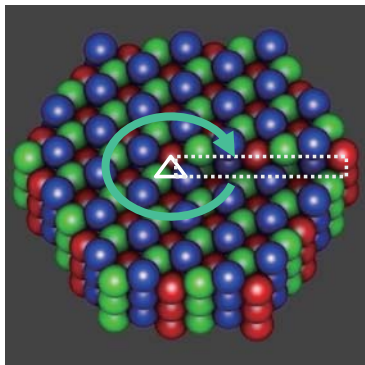


$\langle 111 \rangle$

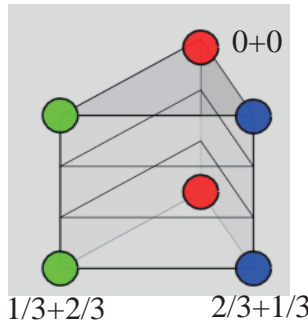
“Easy-core” (安定)



• 転位芯が上向き/  
下向きのどちらの  
三角形に  
いるかで  
原子構造が  
変化



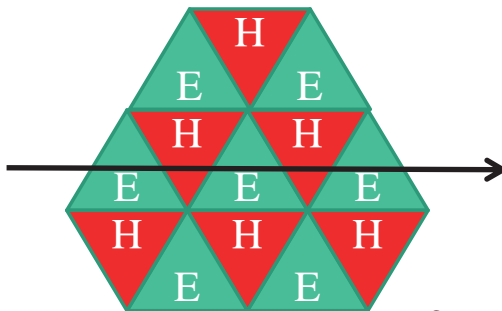
“Hard-core” (不安定)



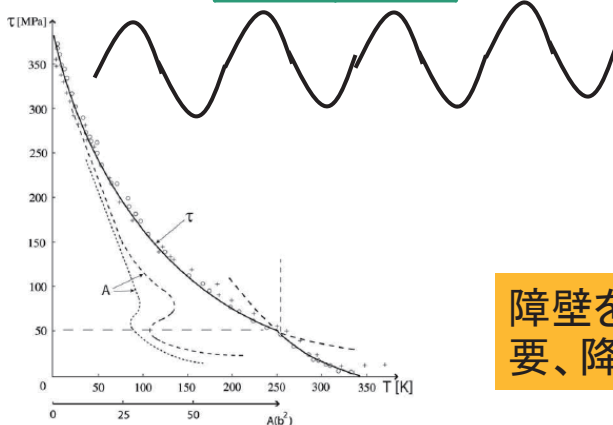
• 転位により生じる高さの  
変化が元々の高さの差を  
打ち消す  
• 原子が密な部分と大きな  
空隙  
• 高いエネルギー

5

# BCC格子のらせん転位 (Peierls 障壁)



らせん転位が移動する場合、  
必ず Easy-core と Hard-core を  
交互に通過する



• 転位が移動する場合に必ずエネ  
ルギー障壁がある

障壁を超えるために熱活性化が必  
要、降伏応力は温度に強く依存

Fig. 1. Temperature dependence of the yield stress of the most stressed [111] slip system in BCC Fe. The solid line [1] and dotted lines [2] and dashed lines [3] show the yield stress of the most stressed [111] slip system in BCC Fe. The solid line [1] and dotted lines [2] and dashed lines [3] show the yield stress of the most stressed [111] slip system in BCC Fe.

6

# 純鉄の降伏応力の温度依存性

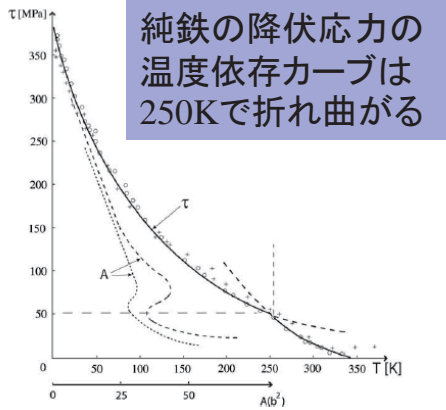
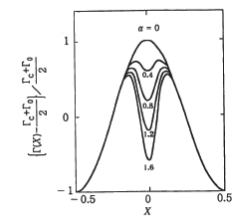


Fig. 1. Temperature dependence of the yield stress  $\tau$  (projected on the most stressed  $\{110\}$  plane) of pure Fe. Tensile tests by Kuramoto et al. [2] (crosses) and Brunner and Diehl [3,8] (circles), straining axis close to  $\langle 11\bar{1}0 \rangle$ . The corresponding activation areas,  $A$ , are shown in large dashed lines [2] and dotted lines [8].

10. 第二相を含む合金ならびに希薄固溶体合金の強度



$$\Gamma_0 = \mu b^2/2$$

$$\Gamma_c = 1.0028 \Gamma_0$$

$$\tau_p = 350 \text{ MPa}$$

$$X = \mu/a$$

$$\beta = 300$$

$$\Gamma(X) = \frac{\Gamma_c + \Gamma_0}{2} + \frac{\Gamma_c - \Gamma_0}{2} \{ \cos 2\pi X - \alpha (\cosh(X))^{-\beta} \}$$

図10.21 二つの山型から一つの山型まで鉄のらせん転位に対するパイエルス・ポテンシャルの形

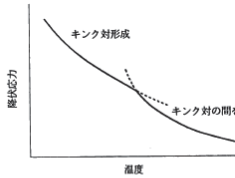


図10.22 ハンプの成因に対するSeegerのモデル (模式図) 低温側ではキンク対形成速度が転位速度を律速し、室温に近い側では二つのキンクを引き離すに要する応力が支配的となる

度が上がって室温に近づく、キンク対形成は容易になるが、替わってキンク間の弾性引力がキンクを引き離すことに対して抵抗となり、これがらせん転位の運動を律速すると考える。その結果、図10.22に示すように、応力-温度曲線は二つに分かれ、二つの過程の遷移領域がハンプになるとする。

パイエルスポテンシャルが2コブの場合これを再現可能

木村宏「材料強度の考え方」p.352

しかし！最近の第一原理計算の結果2コブでなく1コブと判明

(Fe, V, Nb, Mo, Ta, W) Dezerald, PRB 89, 024104 (2014)

では何が原因か？ → まだよく分からない

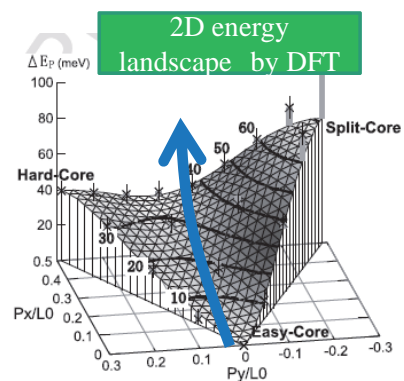
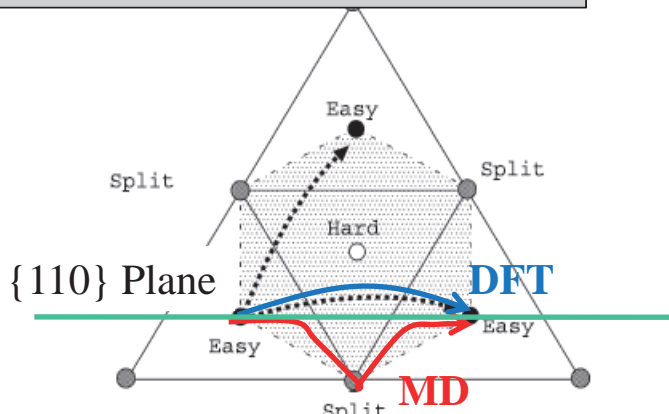
“On the stress discrepancy at low-temperatures in pure iron” Caillard, Acta Materialia 62 (2014) 267–275

パイエルス応力推定値も実験値の4倍程度

7

# らせん転位の移動方向

転位の移動方向を決めるのはらせん転位



MDでは、らせん転位が移動する時、2つの{211}面を移動する → DFTにより{110}面をまっすぐ移動することが分かった

□移動障壁 (~40meV) は実験と一致

•Acta Materialia 60, 3698-3710 (2012)

8

# 第一原理計算の知見に基づくMDポテンシャルの改良

**Table 1.** Summary of short names of the potentials used in this study and the main focus in their development together with their cutoff radii  $r_{\text{cut}}$  and the functional form for  $V(r_{ij})$ ,  $f(r_{ij})$  and  $F(\rho_i)$ : polynomials (P), square roots (R), exponentials (E), logarithmic functions (L) and splines (S); if piecewise definitions are used, the different parts are separated by commas; all potentials were fitted to the experimental values of the lattice parameter [73] and elastic constants [74], shown in table 2.

Potential name	$r_{\text{cut}}$ (Å)	$V(r_{ij})$	$f(r_{ij})$	$F(\rho_i)$	Focus for development
Finnis–Sinclair	3.40	P	P	S	Vacancy diffusion
Simonelli	4.10	S	E, P	E+S	Properties of point defects
Chamati	5.67	E	E	P	Self-diffusion on (1 0 0) surfaces
Mendelev-II	5.30	E, E(P), S	S	R+P	Crystalline and liquid states
2011 Gordon	6.00	E, E(P), S	S	R+P	Flow stress, 3D dislocation kink nucleation, <u>non-degenerate screw dislocation core</u>
Marinica07	5.20	E, E(P), S	S	R+P	Point defects, defect clusters
Marinica11	5.20	S	S	R+P	<u>Non-degenerate screw dislocation core, single hump Peierls potential</u>
2011 Chiesa	4.00	S	S	R+L	Point defects, third-order elastic constants, <u>non-degenerate screw dislocation core</u>

転位と不純物の相互作用の  
第一原理計算

# H-enhanced plasticity

## 実験1: 引っ張り試験中にHチャージ

Matsui H, Kitamura H. Mater Sci Eng A 1979;40:207.

- 顕著な応力低下 (170K~300K, 100~300 appm)
- 190K以下では逆に硬化

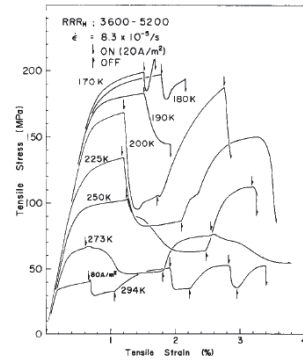
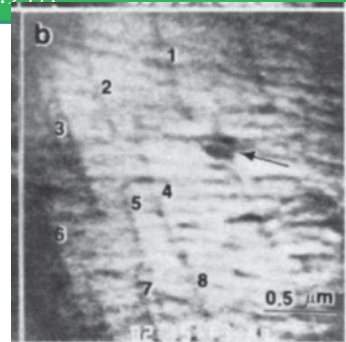


Fig. 1. The effect of hydrogen charging on the flow stress of high purity iron at various low temperatures.

## 実験2: H雰囲気での薄膜引っ張りその場TEM観察

Tabata T, Birnbaum HK. Scripta Metal 1983;17:947.

- 転位速度が二倍程度に加速 (~1000Pa H<sub>2</sub> Gas)

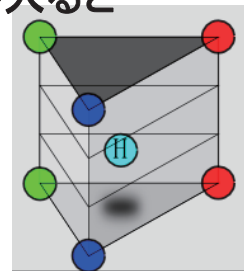
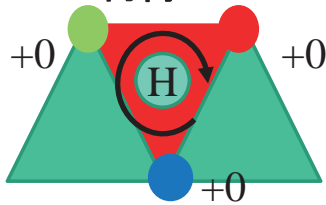


水素によりらせん転位の移動が促進される?

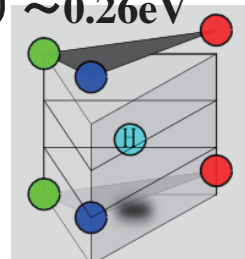
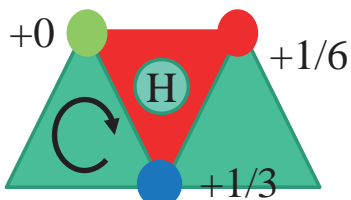
## 転位芯での水素トラップ

•

- hard-core 状態の広いfree volumeに水素が入ると 0.39eVの利得



- easy-core状態でもfree volumeあり ~0.26eV



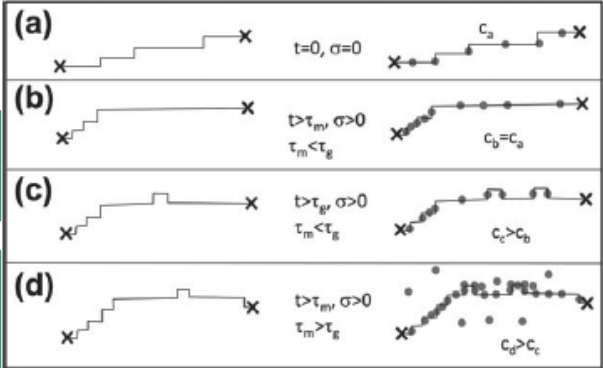
- 水素により障壁が実際に下がる

# 水素による軟化と硬化

転位の移動時間 = キンク生成の待ち時間 + キンクの移動時間

適度な水素濃度により  
キンク生成が促進される(c)

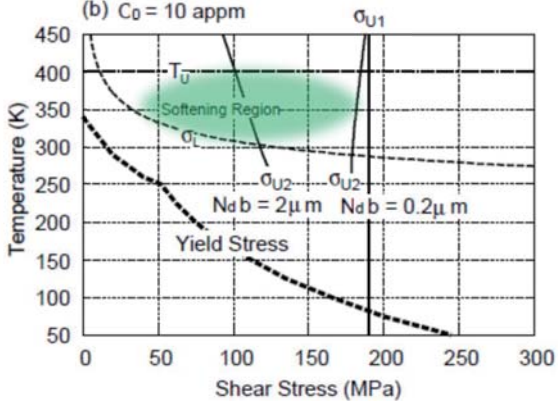
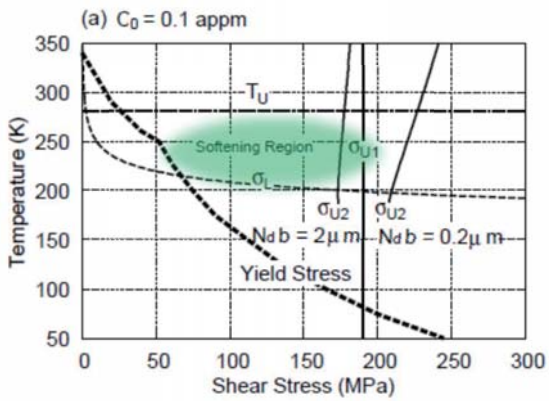
水素が多すぎるとキンクの動きが阻害される  
(d)



Kirchheim R. Scripta Mater 2012;67:767.

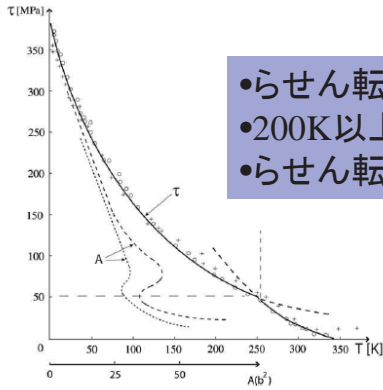
低温では多くの水素が転位に吸着される → 硬化

# 水素による軟化と硬化



- 高温では水素がなくても転位はよく動く
- 低温では水素により転位がトラップされる
- → 中間温度においてのみ、ある程度の軟化が予測される

# Dynamic Strain Ageing

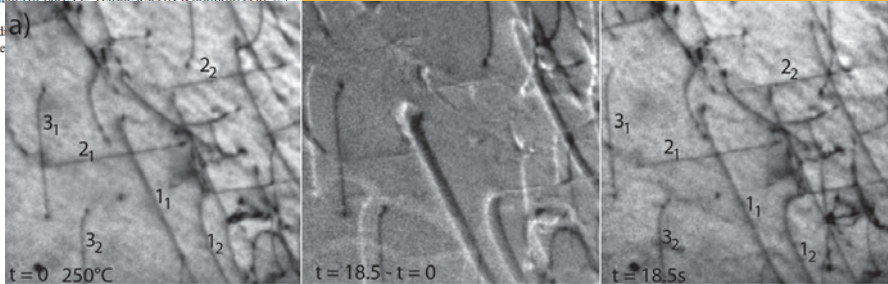


- らせん転位のキンク生成による移動障壁は0.7eV程度
- 200K以上では頻繁に生成するので降伏応力が低下
- らせん転位が直線的にロックされなくなる

しかし470K~670Kで再びらせん転位が直線的にロックされる。移動障壁~1.6eV

D.Caillard, Scripta Materialia 95 (2015) 15-18

Fig. 1. Temperature dependence of the yield stress  $\tau$  (projected on the most stressed {110} plane) of pure Fe. Tensile tests by Kuramoto et al. [2] (crosses) and Brunner (148). The corresponding lines [2] and dotted line



炭素原子が拡散しはじめる温度に対応：ピン止めされた転位に炭素が吸着し、より強くピン止めするのは？

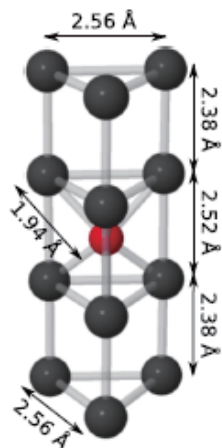
15

# らせん転位と炭素の相互作用

L.Ventelon, PHYSICAL REVIEW B 91, 220102(R) (2015)

らせん転位中心での炭素トラップ ~0.75eV (第一原理計算)

c.f. 格子空孔-炭素の場合 ~0.4eV



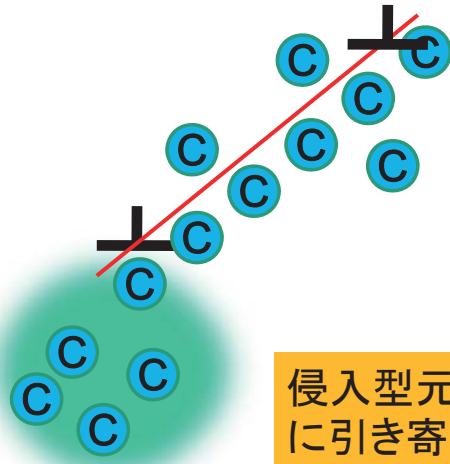
トラップした原子構造が炭化物 $\text{Fe}_3\text{C}$ に似ている

コッレル雰囲気では説明できない効果がある？  
刃状転位より、らせん転位に強くトラップされる？

16

# 刃状転位と炭素

## コットレル雰囲気イメージ図



侵入型元素が転位の静水圧ひずみ場に引き寄せられる

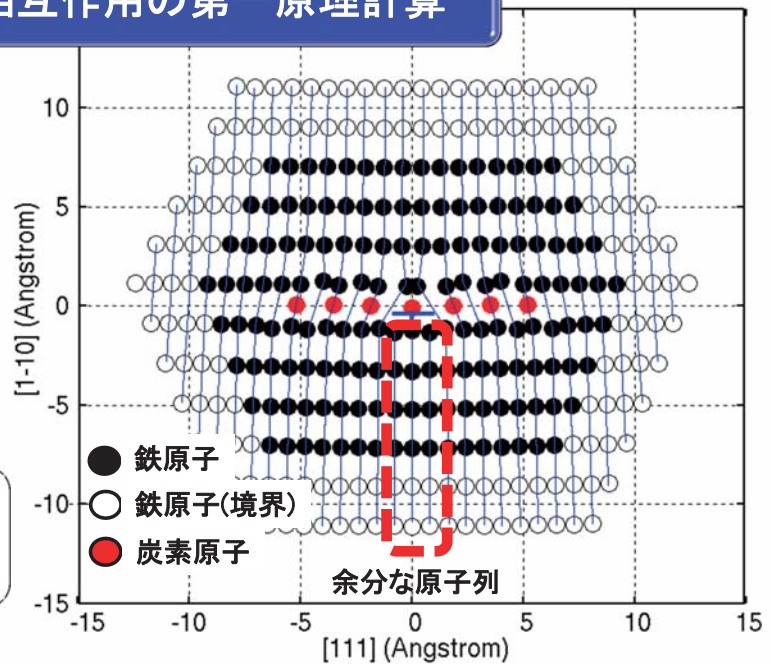
- 芯でのトラップエネルギーは？
- トラップ密度は？

17

## 鉄の刃状転位と炭素の相互作用の第一原理計算

刃状転位は炭素と強く相互作用する  
従来は上半分に広く分布すると考えられてきた(コットレル雰囲気)

実際は平面状になることを発見  
結合エネルギーは一原子あたり  
0.5eV程度、最大で0.7eV



らせん転位も刃状転位も炭素と同程度の強さで結合する

18

# 転位と転位ループの分子動力学計算

19

## 転位と転位ループの分子動力学計算

東京大学人工物研究センター 沖田研究室との共同研究

オーステナイトなどfcc構造の金属では転位が拡張し有限の幅を持つ

拡張幅は積層欠陥エネルギーに反比例、オーステナイトでは極端に低い

他のfcc金属の計算からオーステナイトについて推測する時、積層欠陥エネルギーの影響は？

積層欠陥エネルギー「だけ」を様々に変化させ、その影響を調べる



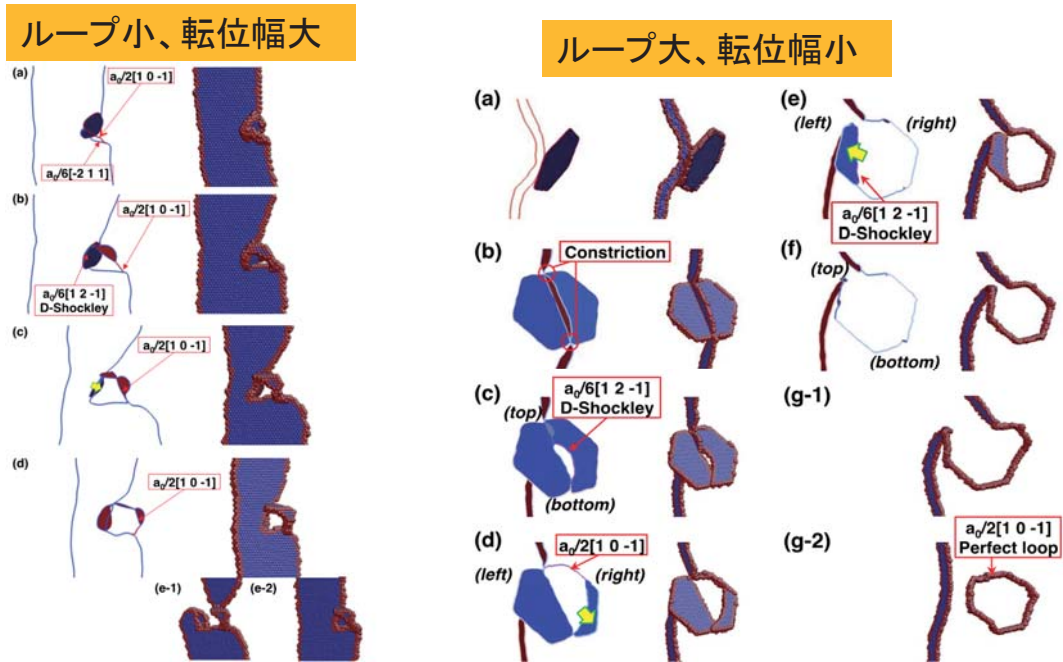
照射損傷のうち、転位ループは転位線との反応により転位を強くピン止めする

転位の幅、ループの直径、ループの面の違いにより様々な相互作用形態が考えられる

→ 3×3×4ケースを網羅的に調査

20

# 転位と転位ループの分子動力学計算



これまで知られていなかった4種類の相互作用メカニズムを発見

21

## 結論

- 転位芯の原子構造が滑りを支配する物質(fcc以外ほとんど全て)において最近第一原理計算により新たな知見が得られている
- fcc金属においても、分子動力学計算で新たな知見が得られている

22