

平成 22 年 6 月 9 日現在

研究種目：若手研究(B)  
 研究期間：2008～2009  
 課題番号：20760480  
 研究課題名（和文） 分子軌道—分子力学—粗視化粒子接続法を用いたステンレス鋼の  
 応力腐食割れ解析  
 研究課題名（英文） Stress Corrosion Cracking Analyses using Molecular Orbital-  
 Molecular Mechanics-Coarse Grained Combined Method  
 研究代表者  
 五十嵐 誉廣 (IGARASHI TAKAHIRO)  
 日本原子力研究開発機構・原子力基礎工学研究部門・研究員  
 研究者番号：70414555

## 研究成果の概要：

本研究では、まず大規模金属系を解析するための、分子軌道法と分割統治法を組み合わせた、拡張半経験分子軌道法の開発を行った。開発した手法により、10000 原子以上の系に対し量子化学的解析が可能となった。開発手法を用いて、ステンレス鋼のエネルギー安定性に対する基礎的研究として、鉄単体ランダム粒界、酸素原子を含む鉄系、そして鉄＋クロム系の結合力解析を行った。その結果、ランダム粒界は対応粒界に比べて原子間結合力が弱い領域があること、酸素原子を含む鉄系では、酸素原子が挿入されることにより、鉄—鉄間の原子間結合力が弱くなること、そして鉄＋クロム系では、ランダム粒界に位置するクロム近傍で共鳴積分に関与するエネルギーの変化が大きいことから、化学反応が発生しやすい状態となっていることがわかった。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2009 年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
年度			
総計	1,700,000	510,000	2,210,000

## 研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：強度・靱性・破壊・疲労・クリープ・応力腐食割れ・超塑性・摩耗

## 1. 研究開始当初の背景

近年、沸騰水型軽水炉の再循環系配管や炉心シュラウド等、各種機器に粒界型応力腐食割れ (InterGranular Stress Corrosion Cracking: IGSCC) に起因する材料損傷の発生が続いている。SCC は材料、応力、環境の 3 つの条件が重畳することで引き起こされる現象である。その機構はまだ未解明な点が多く、機構解明には実機データの解析と共に

ミクロスケールでの模擬実験・計算機解析を用いたさらなる研究が必要である。ミクロスケールでの IGSCC 機構を定性的および定量的の両面から理解するためには、分子レベルでの解析を行うことが可能な計算機シミュレーションが一つの有用な手法となる。多成分金属系を解析する方法の一つとして第一原理計算が挙げられる。しかし、主に鉄、ニッケル、クロムからなるステンレス鋼の固溶

状態を、第一原理計算で扱える最大原子数である100個程度で表現することはサイズの難しいこと、ステンレス鋼の粒界の多くは対応粒界ではなくランダム粒界であり、必要とする原子数は対応粒界と比べて格段に大きいことから、第一原理計算を用いてステンレス鋼 IGSCC の計算をすることは難しい。計算解析を用いたステンレス鋼の IGSCC 機構の解明を行うため、また将来的な SCC 数値モデルの構築のため、ステンレス鋼への新たな計算科学的アプローチ方法が望まれている。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、計算解析によるステンレス鋼の粒界解析、そして外部応力と粒界破壊挙動との関係解明である。本研究ではまず、ステンレス鋼に代表される合金系の量子的解析が可能な新たな手法の開発を行う。続いて、開発した手法を用いて、原子種の存在比と安定性、環境分子との相互作用などについて議論を行い、IGSCC 機構解明に資する。

## 3. 研究の方法

### (1) 疑似ランダム粒界構造の作成

ランダム粒界の構造は未だ知られていないため、擬似的にランダム粒界構造を作成する必要がある。本研究では古典ポテンシャルを用いて疑似ランダム粒界の作成を行う。適当な格子面を重ねさらにねじれを加えたねじれ粒界を作成し、高温状態で粒界近傍の構造を乱した後に急冷をして疑似ランダム粒界構造を作る。

### (2) 大規模合金系解析のための新しい解析手法の開発

まず、200個程度からなる小規模金属クラスターを作成したランダム粒界から切り出し半経験手法による解析を行い、系のエネルギー、電子密度、分子軌道などから、系の安定性の議論を行う。半経験手法には分子軌道法解析ソフトウェアである MOPAC を用いる。次に、解析結果をもとに適切な原子クラスターサイズを決定し、分子力学法、粗視化粒子法と組み合わせた新たなハイブリッド解析法の開発を試みる。小規模クラスターの計算結果次第では、分子力学法などとのハイブリッド化ができない可能性があるため、並行して複数の小規模クラスターのハイブリッド化による解析手法についても検討する。

### (3) 開発手法を用いた合金系解析及び環境分子との相互作用解析

ステンレス鋼の IGSCC 機構解明の初期検討として、開発した手法を用いて、酸素原子を含む鉄系、鉄ランダム粒界系、鉄+クロムランダム粒界系の安定性解析を行う。酸素原子を含む鉄系では、酸素原子と鉄原子の相互作用が比較的短距離であると予想されるこ

とから、原子数 686 個からなる小規模の体心立方構造鉄系に 20 個の酸素原子をランダムに挿入した系を作成する。鉄ランダム系では、原子数 5348 個からなる系を作成する。鉄+クロム系では、鉄原子 4386 個、クロム原子 962 個からなる系を作成する。それぞれの系に対し、開発した手法を用いて量子力学的解析を行い、系のエネルギー、電子密度、分子軌道などから、系の安定性の議論を行う。

## 4. 研究成果

### (1) 疑似ランダム粒界構造の作成

ランダム粒界は対応粒界のように幾何学的整合性がないため、決定的な構造は存在しない。そのため、本研究では、2つの体心立方構造の鉄系を組み合わせランダム粒界の作成を試みた。まず、それぞれ約 40000 原子からなる 2つの系の[100]面をわずかに傾け小傾角粒界を作成し、さらに粒界面をねじることによって整合性の悪い粒界を持った系を作成する。次に、作成した小傾角+ねじり粒界系に対し、古典分子動力学法を用いて急加熱—急冷プロセスを付与する。鉄原子間ポテンシャルには、Mishin らによって開発されたポテンシャルを採用した。以上のプロセスにより、擬似的にランダム粒界を作成することに成功した。図1は下記プロセスによって作成されたランダム粒界である。

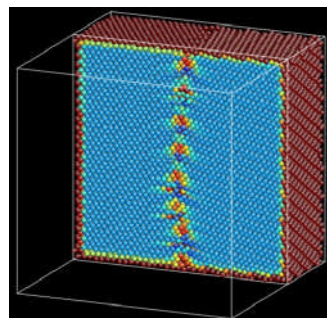


図1 疑似ランダム粒界

### (2) 大規模合金系解析のための新しい解析手法の開発

解析手法の開発に先立ち、量子解析部の適切な領域サイズを見積もりため、(1)にて作成したランダム粒界系の一部を切り出し、200個程度の小規模金属クラスターを作成した。作成した系に対し MOPAC を用いた半経験分子軌道法解析を実行したところ、電子状態計算が収束せず解析を終えることが出来なかった。調査の結果、MOPAC で鉄原子をはじめとする遷移金属原子を取り扱う場合、原子数が 30 原子を超えたあたりから著しく電子状態計算の収束性が悪くなることがわかった。

そこで、半経験分子軌道法に分割統治法を組み合わせた新たな手法である拡張半経験

分子軌道法を開発し、扱える原子数を大きくすること試みた。分割統治法とは、系を多数の小領域に分割し、得られた物理量を集約することで全体の物理量を得るための手法である(図2)。拡張半経験分子軌道法を用いた結果、元素種に関わらず扱える原子数が10000原子以上となり、合金系の局所的な電子物性を理解するには十分な領域を確保することができるようになった。研究計画では、取り扱う原子数を大きくするために、半経験分子軌道法と他手法とのハイブリッド化を行う予定であったが、拡張半経験分子軌道法は結果的にこの問題を解決していた。そこで以後は拡張半経験分子軌道法を用いて解析を行うこととした。

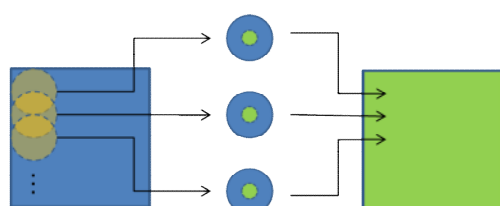


図2 分割統治法概要

(3) 開発手法を用いた合金系解析及び環境分子との相互作用解析

開発した拡張半経験分子軌道法を用いて、酸素原子を含む鉄系、鉄ランダム粒界面系、鉄+クロムランダム粒界面系の3種類の解析を行った。

### (3.1) 酸素原子を含む鉄系

IGSCCの重要な要素の一つである腐食には、環境中の高温水から供給される酸素原子が深く影響していると考えられる。そこで、腐食現象解明の初期検討として、酸素原子を含む鉄系の安定性解析を行った。基礎となる鉄系は体心立方構造とし、8面体サイト位置に酸素原子をランダムに侵入させた。系に含まれる鉄原子数は686個で、酸素原子数は20個である。安定性解析のための基準は、原子間結合エネルギーを用いた。ここで原子間結合エネルギーとは、解析によって得られるHartree-Fock近似での全エネルギーのうち、原子-原子対に関係する部分のエネルギーの和である。

図3に解析した鉄+酸素系の概要と特徴的な面の原子間結合エネルギーのコンター図を示す。解析より、酸素-鉄間の原子間結合エネルギーは非常に強い一方で、酸素原子近

傍の鉄-鉄間の原子間結合エネルギーが、周囲と比較して若干弱くなっていることがわかった。これは、原子間結合に関与する自由電

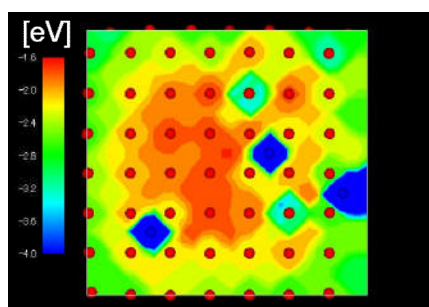
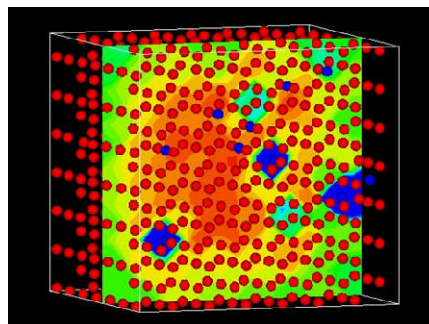


図3 鉄+酸素系の概要と原子間結合エネルギーコンター図。赤丸は鉄原子、青丸は酸素原子を表す。

子が酸素原子との結合に用いられ、相対的に鉄-鉄間の自由電子が少なくなったためと考えられる。この結果は、他研究者の実験によって得られた、酸化による鉄系の粒界面強度の低下の傾向と一致している。

### (3.2) 鉄ランダム系

ステンレス鋼のIGSCCのうち、約80%がランダム粒界面で発生していることが、他研究者の実験によって明らかとなっている。それ故に、ステンレス鋼IGSCC機構解明には、現実にき裂が発生しているランダム粒界面について理解することが重要である。そこで、ステンレス鋼のランダム粒界面のIGSCC発生機構解明の初期検討として、鉄単体からなるランダム粒界面系の安定性解析を行った。(1)にて作成した約80000原子からなる疑似ランダム粒界面系の中心部を切り出し、原子数5348個のランダム粒界面系を作成し、拡張半経験分子軌道法を用いて原子間結合エネルギー解析を行った。



図4に解析した鉄ランダム系の概要と特徴的な面の原子間結合エネルギーのコンター図を示す。解析より、空間全体に原子間結合エネルギーの揺らぎが見られることがわかった。これはランダム粒界近傍であることから原子配置の乱れが生じていることに起因すると考えられる。また、ランダム粒界に位置する鉄-鉄原子間結合エネルギーが、全体的なエネルギーの揺らぎと比べて変化が大きく、周囲よりも結合力が若干弱くなっていることがわかった。これは、原子配置の乱れにより電子状態の揺らぎを生じ、その結果原子間結合力の低下を招いたと考えられる。図5はランダム粒界と対応粒界の一つである $\Sigma 3$ 粒界で原子間結合エネルギーを比較したヒストグラムである。ランダム粒界の原子間結合力は $\Sigma 3$ 粒界のそれよりも小さい値を示す領域があり、その領域がき裂発生の起点となる可能性を示唆している。この傾向は、先に示したIGSCCがランダム粒界を選択的に進展しているという実験の傾向と一致している。

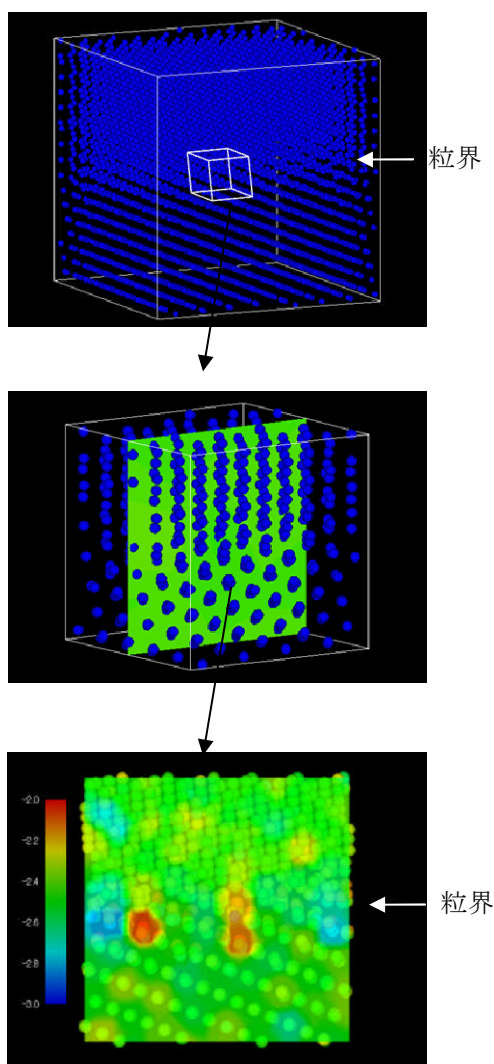


図4 鉄ランダム粒界系の概要と原子間結合エネルギーコンター図

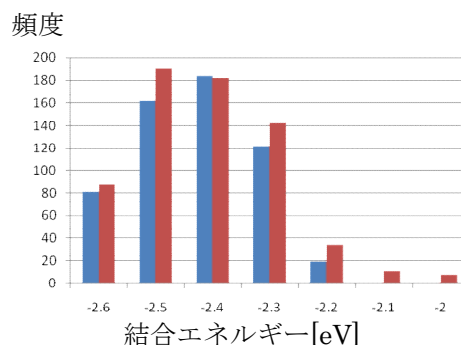


図5 結合エネルギーの頻度分布。  
赤はランダム粒界、青は $\Sigma 3$ 対応粒界を表す。

### (3.3) 鉄+クロムランダム粒界系

ステンレス鋼は鉄、クロム、ニッケルを主元素とする合金である。ステンレス鋼のエネルギー的安定性を議論するためには、鉄単体系の解析から鉄+他元素の合金系の解析へ拡張することが重要である。そこで、鉄+クロム合金系を作成し量子論的解析を行った。ここでは、体心立方構造の鉄系と体心立方構造のクロム系の格子定数がほぼ等しい(約2.86Å)ことを考慮し、鉄ランダム粒界系の一部の鉄原子をクロム原子に置換する手順で、鉄+クロム合金ランダム粒界系の作成を行った。系に含まれる原子数はそれぞれ、鉄4386個、クロム962個で、SUS316ステンレス鋼に含まれるクロム含有率と一致させている。

しかし、解析に先立ち30個程度からなる小規模合金クラスターに対しMOPACを用いて量子論的解析を行った結果、金属元素の組み合わせによって、クーロン反発エネルギーが正しく得られないことがわかった。この傾向は、鉄-クロム、鉄-ニッケルの組み合わせでも見られたため、これまでの議論のように原子間結合エネルギーを用いた議論ができない。そこで本解析では、結合に関与するエネルギーの議論として、Hartree-Fock近似での全エネルギーのうち、クーロン反発エネルギーを含まない、共鳴積分に関するエネルギー項を考慮することにした。基準となる体心立方構造の鉄、鉄-クロム系の共鳴積分エネルギー項からのずれを見ることで、平衡状態からの量子論的な結合エネルギーの変化を確認することが可能となる。以下、このエネルギーのずれを共鳴積分エネルギー差と呼ぶ。

図6に解析した鉄+クロムランダム粒界系の共鳴積分エネルギー差を示す。各原子の色は、それぞれの原子が持つ共鳴積分エネルギー差の値である。解析より、ランダム粒界近傍で共鳴積分エネルギー差が大きくなっていることがわかった。共鳴積分エネルギー差が大きいうことは量子的に不安定であることと同義であることから、粒界近傍で化学的に活性となる可能性がある。他研究者による実験結果では、粒界は腐食されやすいこと、そしてランダム粒界が選択的にIGSCC進展していることが示されており、結晶粒界が化学的活性となる可能性があるという今回の解析結果は、IGSCCに密接に関係している腐食現象と何かしらの関係があると考えられる。

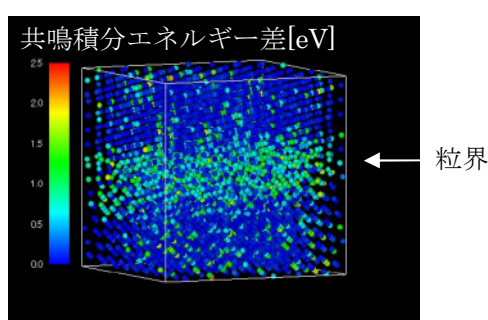


図6 鉄-クロムランダム粒界系の共鳴積分エネルギー差

- 以下に、本研究で得られた成果をまとめる。
- ・古典分子動力学法を用いて擬似的に鉄系ランダム粒界を作成することに成功した。
  - ・大規模合金系解析のための、拡張半経験分子軌道法の開発を行い、10000原子以上の系の量子論的解析が可能となった。
  - ・酸素原子を含む鉄系の原子間結合エネルギー解析を行い、酸素原子近傍の鉄-鉄間結合力が弱くなることを示した。
  - ・鉄ランダム粒界系の原子間結合エネルギー解析を行い、ランダム粒界近傍の原子間結合力が $\Sigma 3$ 対応粒界のそれと比べて小さくなることを示した。
  - ・鉄-クロムランダム粒界系の共鳴積分エネルギー差解析を行い、ランダム粒界近傍で化学的に活性となる可能性を示した。

しかし、本公募の研究期間では、ランダム粒界近傍と共鳴積分エネルギー差の増大との因果関係を明確にすることは出来なかった。今後さらなる検討が必要である。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

1. 五十嵐誉廣、青柳吉輝、加治芳行、不純物の粒界拡散が粒界割れ挙動に及ぼす影響、日本機械学会第22回計算力学講演会 CD-ROM 論文集、No.09-21、386-387、2009、査読無し
2. 五十嵐誉廣、中沢哲也、都留智仁、加治芳行、大規模金属系のための拡張半経験分子軌道法の開発、日本機械学会第21回計算力学講演会 CD-ROM 論文集、No.8-33、424-425、2008、査読無し

[学会発表] (計 5 件)

1. 五十嵐誉廣、青柳吉輝、加治芳行、不純物の粒界拡散が粒界割れ挙動に及ぼす影響、日本機械学会第22回計算力学講演会、2009年10月11日、金沢大学(石川県)
2. 五十嵐誉廣、中沢哲也、都留智仁、加治芳行、拡張半経験分子軌道法による鉄+M二元合金のエネルギー安定性解析、日本物理学会第64回年次大会、2009年3月28日、立教大学(東京都)
3. 五十嵐誉廣、中沢哲也、都留智仁、加治芳行、Geometrical and Electronic Structure for Random Grain Boundary of Stainless Steel Systems、Material Research Society 2008 Fall Meeting、2008年12月3日、Boston(USA)
4. 五十嵐誉廣、中沢哲也、都留智仁、加治芳行、大規模金属系のための拡張半経験分子軌道法の開発、日本機械学会第21回計算力学講演会、2008年11月2日、琉球大学(沖縄県)
5. 五十嵐誉廣、中沢哲也、都留智仁、加治芳行、拡張された半経験分子軌道法によるステンレス鋼のエネルギー安定性解析、日本物理学会2008年秋季大会、2008年9月22日、岩手大学(岩手県)

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

五十嵐誉廣 (IGARASHI TAKAHIRO)  
日本原子力研究開発機構・原子力基礎工学研究部門・研究員  
研究者番号：70414555

##### (2) 研究分担者

なし

##### (3) 連携研究者

なし