

平成 22 年 5 月 17 日現在

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2007～2009

課題番号：19686012

研究課題名（和文）

ナノスケール固液界面制御による高信頼エネルギーシステム材料設計技術の開発

研究課題名（英文） Materials design for energy systems based on interface integrity

研究代表者

鈴木 研 (SUZUKI KEN)

東北大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：40396461

研究成果の概要（和文）：

エネルギー機器用構造材料のオーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食割れ現象について、ひずみによる金属表面化学反応の促進、原子の増速拡散現象がメカニズムの重要な因子である可能性を示した。耐 SCC 性の向上にはひずみ負荷環境における酸化皮膜/母材界面健全性の確保が重要であると考え、健全性劣化要因である酸素の増速拡散を抑制する元素の探索を行い、Hf を添加することにより酸素拡散が低減できる可能性を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

Computational chemistry approach was applied to study the mechanism of Stress Corrosion Cracking (SCC). Enhanced chemical reactions and diffusion of oxygen atoms due to strain were found to be one of the important factors in the crack growth process of SCC. Hafnium was suggested to be effective element for the formation of stable oxide film and the decrease of strain-enhanced oxygen diffusion.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	10,700,000	3,210,000	13,910,000
2008年度	4,800,000	1,440,000	6,240,000
2009年度	2,400,000	720,000	3,120,000
年度			
年度			
総計	17,900,000	5,370,000	23,270,000

研究分野：応用化学，材料設計

科研費の分科・細目：機械材料・材料力学

キーワード：材料設計・プロセス・物性・評価

## 1. 研究開始当初の背景

21 世紀における「安全で安心な社会構築」を推進するためには、各種構造物の設計段階における材料あるいは構造の健全性及び信頼性の創り込みが重要である。特に、我が国のエネルギー源として重要な地位を占めている原子力発電において、発電プラントの長

期信頼性・安全性の確保は社会の強い要請であり、極めて重要な課題となっている。社会の安全と安心を高度に保障する材料の信頼性を創り込むためには、材料の劣化・損傷現象を局所的な材料組成、環境、力学の相互作用に基づく微視的組織変化及び物性変化現象と解釈し、破壊のメカニズムをナノレベル

から明らかにすると共に、そのメカニズムを抑制する材料システム設計技術の開発が必須課題となる。

軽水炉プラント用金属材料の主要な破壊メカニズムである応力腐食割れ (Stress Corrosion Cracking : SCC) は、多様な因子が連成して生じる物理化学現象であるため、その複雑さ故にメカニズムの直接的説明は長い間未着手であった。最近の研究によって応力場における金属表面酸化皮膜の劣化、特に保護性の低下がき裂進展の加速を招く一因であることが示されてはいるが、そのメカニズムであるひずみや原子拡散、化学反応に起因した酸化皮膜の組織変化プロセスの詳細は未だ明らかになっていない。一方、コンピュータを用いて原子や分子の挙動を探索する計算化学の技術が、近年、様々な分野で大きなインパクトを与えている。原子や分子の挙動を探索する分子動力学法や、電子状態の変化を計算することが可能な量子化学計算など、直接電子や原子を扱うため微視的見地に基づく解析、検討が可能である。そこで本研究では、酸化皮膜保護性劣化因子として物質移動 (原子拡散) を伴う固液界面反応のひずみ依存性に着目し、計算化学的手法を用いて応力腐食割れメカニズムの解明を試みた。

## 2. 研究の目的

本研究では、エネルギー機器用構造材料のオーステナイト合金、Ni 基合金の応力腐食割れ現象について、表面酸化皮膜の劣化メカニズムに焦点を絞り、原子拡散を伴う固液界面反応ダイナミクスの詳細を原子レベルシミュレーションと要素実験を通して明らかにする。特にひずみの効果について、ひずみ依存の増速拡散現象、ひずみによって誘起・加速される化学反応という概念を基に詳細に検討する。さらに、得られた知見を基に保護性劣化を抑制する酸化皮膜成膜技術、固液界面制御技術を開発し、高信頼材料開発設計指針の構築を目指す。

## 3. 研究の方法

本研究では分子動力学法及び量子分子動力学解析手法を活用し、ひずみ依存の増速拡散現象、固液界面の化学反応過程の検討を行った。シミュレーション結果の妥当性の確認として、EB-PVD (電子ビーム蒸着) により薄膜積層構造試料を作製し、AES (オージェ電子分光分析) 及び ESCA (X 線電子分光分析) により元素分布を測定する実験を行った。

## 4. 研究成果

### (1) ひずみ依存原子増速拡散現象

オーステナイト系ステンレス鋼、Ni 基合金の原子拡散に及ぼすひずみの影響を分子動力学法に検討した。面心立方格子からなる Fe、

Ni 構造に対しひずみを負荷したところ、拡散速度が著しく増加した。特に、面心立方格子の (100) 面と平行方向に引張ひずみが作用すると、すべり面 ((111) 面) 内で転位が発生増殖する前に、Fe、Ni 原子が引張ひずみと垂直方向へ増速拡散する様子が見られた (図 1 参照)。この合金構成原子のひずみ依存増速拡散現象の存在を実証することを目的に、EB-PVD により薄膜試料を作製し、AES 及び ESCA により界面近傍垂直方向の元素分布を測定する実験を行った。薄膜試料は、(100) 強配向 Cu 基板上に Ni 1000[nm] を蒸着することで作製した。試料の界面平行方向に 0.2% ひずみを加えて熱処理を施した場合の拡散挙動について ESCA 測定を行った結果の一例を図 2 示す。Ni の分布より引張ひずみを負荷したことにより、負荷と垂直方向に Ni の拡散が活性化した可能性が示された。この実験結果より、ひずみにより構成原子増速拡散の発生が実証できたものと考えている。ひずみにより原子拡散が増速し、結晶構造が乱れると耐食性は低下すると考えられるため、ひずみ依存の原子増速拡散現象が SCC き裂進行の一因であることが示唆された。

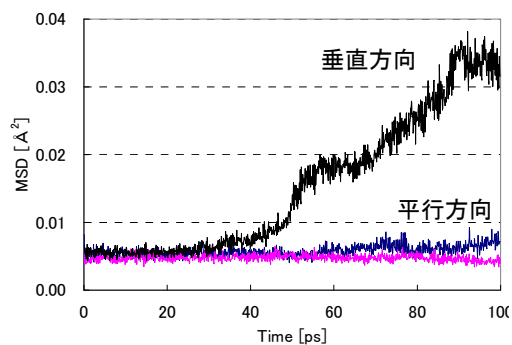


図 1 : (100) 面と平行方向へ 1% 引張ひずみを負荷した Ni の平均二乗変位 (MSD) 変化

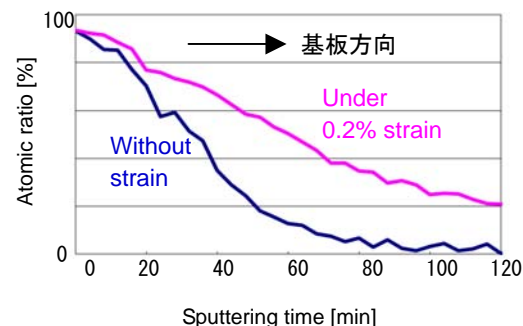


図 2 : (100) 面と平行方向へ 0.2% 引張ひずみを負荷した Ni 薄膜における Ni の界面垂直方向分布。

(2) ひずみ依存金属新生面化学反応

量子分子動力学法を用いて、Fe-Cr-Ni、Ni-Cr 合金系の高温水 (288°C) 環境における合金表面反応のひずみ依存性や欠陥の影響について検討した。高温水中における Fe 系合金表面の主要な化学反応として H<sub>2</sub>O の分解と酸化膜の生成が挙げられる。そこで、ひずみを負荷した合金表面と無ひずみの合金表面について、H<sub>2</sub>O の分解反応及び分解後に発生する酸素、水素の拡散現象について比較を行った。図 3 に量子分子動力学シミュレーションより得られた高温水中における Fe と Fe-Cr 表面構造を示す。合金表面で分解する H<sub>2</sub>O 分子の数を調べたところ、その数はひずみを負荷した表面で常に多かったことからひずみにより分解反応が促進される可能性が示された。H<sub>2</sub>O 分解後の OH 及び O 原子は合金内部に拡散し、この酸素種の拡散によって金属原子、特に Fe が合金外部へ押し出され溶解する様子が観察された。酸素及び水素の拡散現象について平均二乗変位の時間変化から検討したところ、ひずみを負荷した Fe 表面で酸素の平均二乗変位が大きく、ひずみによる酸素の増速拡散が確認された (図 4(a) 参照)。一方、Cr を含んだ合金系では Cr が酸素のトラップサイトとして働き酸素の内部拡散を妨げるため、ひずみによる影響が小さいことがわかった (図 4(b) 参照)。水素も酸素と同様に、ひずみ負荷表面において合金内部へ素早く拡散していく様子が観察されたが、どの合金系においてもほぼ同じ拡散速度であり、水素拡散に及ぼす元素の影響はほとんどみられなかった。合金内部に拡散した

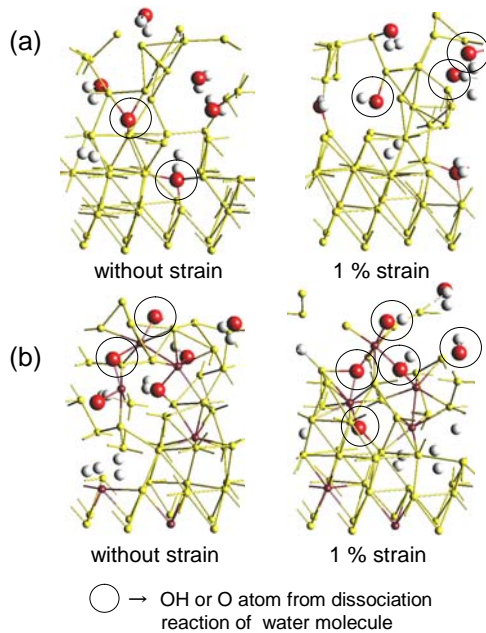


図 3: 量子分子動力学解析より得られた高温水中 Fe、Fe-Cr 表面構造、(a) Fe(111) 表面、(b) Fe-Cr(111) 表面

水素は負に帯電していたことから、金属原子から電子を奪い金属結合を弱めると考えられる。したがって、ひずみによる水素の増速拡散現象とその結果生じる合金内部の水素濃度の増加が、SCC によるき裂の発生や進展に大きな影響を及ぼすものと考えられる。以上の解析結果より、ひずみによる表面反応及び内部拡散の促進、増速現象が SCC メカニズムの重要な因子であると考えられる。またこの観点から、酸素を含めた金属内部の原子の移動現象を低減し、かつひずみ感受性が低い元素の添加が耐 SCC 性向上に有効であると考えられる。

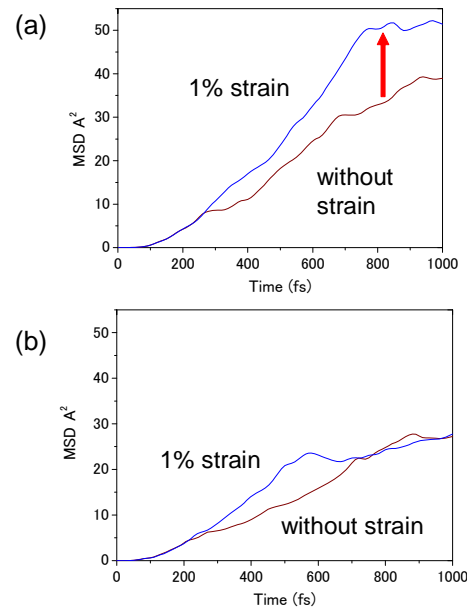


図 4: (a) Fe(111) 表面、(b) Fe-Cr(111) 表面における酸素の平均二乗変位

(3) 酸化皮膜/母材界面健全性に基づく耐 SCC 性向上添加元素の提案

量子分子動力学法を用いて高温水中における合金表面酸化皮膜の構造変化を検討した。Fe 結晶上に Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> を単純に積層した構造を Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe 界面モデルとし、表面反応、内部界面反応に及ぼすひずみ、添加元素の影響を検討した。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe 界面では高温水中水素によって酸化物中酸素が引き抜かれる様子が見られたが、H<sub>2</sub>O との反応による Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の構造変化はわずかであった。一方、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe 界面に引張ひずみを負荷すると、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 中酸素が金属内部に拡散し、内部酸化が生じる様子が観察された。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 中 Fe を Cr で置換した Fe<sub>3-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>4</sub> (0 ≤ x ≤ 2) では、Cr 量が増加するに従い表面構造変化が小さく、FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Fe 界面では、高温水中水素による酸素の引き抜き反応は生じず、安定な表面構造を維持した。しかし、引張ひずみを負荷すると、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ほどではないものの、酸素の内方拡散が観察された。

これまでの解析結果より、高温水中合金表

面の組織変化要因として、ひずみによる増速拡散現象、特に酸素の内方拡散の影響が大きいことがわかった。したがって、酸化皮膜組織の高温水環境における安定性ととも、皮膜/母材界面における拡散、化学反応を抑制することが耐SCC性の向上に有効であると考えられる。そこで、引張ひずみ負荷環境においても皮膜/母材（金属）界面健全性を維持可能な添加元素の探索を行った。申請者は以前、Feに対する添加元素の効果として、酸化物の生成しやすさ及び酸素原子の拡散しやすさを第一原理計算により評価した。（K. Suzuki, et al., Proceeding of International Congress on Advances in Nuclear Power Plants, (2004), No. 4227）その評価結果から、本研究では、酸化物を生成しやすく、酸素が拡散しにくい元素としてハフニウムに着目した。化学量論に近い  $\text{HfO}_2$  は多くの金属と安定な界面を形成することを実験的に確認しており、Fe合金中においても安定に酸化物を形成可能であると考えられる。図5にFe層にひずみを1%負荷した場合の界面構造の変化を示す。 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}$ 界面では多くの酸素原子がFe中に拡散し、内部酸化が進行している様子が確認できる。一方、界面近傍にHfを添加（Feと置換）したモデルでは酸素の内方拡散が抑制されていることが確認でき、Hfの添加による界面健全性の向上可能性が示唆された。

本研究では、耐SCC性の向上に酸化皮膜/母材界面健全性確保が有効であると考え、健全性劣化要因である酸素の内方拡散を抑制する元素としてHfの有効性を明らかにした。

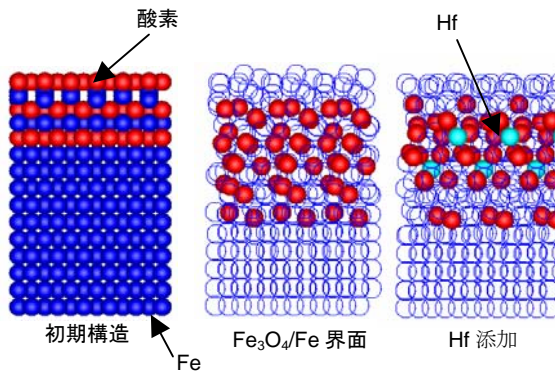


図5：  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}$  界面及び Hf を添加した  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}$  界面構造

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計 3 件）

1. Nishith Kumar Das, Ken Suzuki, Kazuhiro Ogawa, and Tetsuo Shoji, “Early stage SCC initiation analysis of fcc Fe-Cr-Ni ternary alloy at 288°C : A quantum chemical molecular dynamics approach”, Corrosion Science, 査読有, 51, (2009), pp. 908-913.

2. Ken Suzuki, Hiroyuki Ito, Tatsuya Inoue and Hideo Miura, “Creep Damage Process of Ni-Base Superalloy Caused by Stress-Induced Anisotropic Atomic Diffusion”, Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering, 査読有, 3, (2009), pp. 487-497.
3. Nishith Kumar Das, Ken. Suzuki, Yoichi. Takeda, Kazuhiro Ogawa and Tetsuo. Shoji, “Quantum Chemical Molecular Dynamics study of stress corrosion cracking behaviour for fcc Fe and Fe-Cr surfaces”, Corrosion Science, 査読有, 50(6), (2008), pp. 1701-1706.

〔学会発表〕（計 5 件）

1. 鈴木研, 佐々木大和, 三浦英生, 「オーステナイト系ステンレス鋼酸化皮膜の高温水中組織変化に関する原子レベルシミュレーション」, 日本機械学会東北支部第45期総会, 2010年3月12日, 東北大学
2. 佐々木大和, 村田直一, 鈴木研, 三浦英生, 「異種材料界面におけるひずみ誘起異方的増速拡散現象」, 日本機械学会東北支部第45期総会, 2010年3月12日, 東北大学
3. Ken Suzuki, Yoichi Takeda, Hideo Miura and Tetsuo Shoji, “Quantum Chemical Molecular Dynamics Analysis of Environmental Assisted Oxidation of Stainless Steel”, The 1<sup>st</sup> International Workshop on Evaluation of Environmental Degradation of Materials and Proactive Aging Management, 2009年6月4日, Tokyo Branch Office of Tohoku University.
4. 佐々木大和, 村田直一, 鈴木研, 三浦英生, 「異種材料界面近傍における応力起因異方的原子拡散メカニズムの基礎検討」, 日本機械学会東北学生会第39回卒業研究発表講演会, 2009年3月6日, 秋田県立大学
5. 鈴木研, 伊藤大幸, 井上達也, 三浦英生, 「Ni耐熱合金における応力依存異方拡散現象と微量添加元素の影響」, 2008年9月17日, 日本機械学会M&M2008材料力学カンファレンス, 立命館大学

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

鈴木 研 (SUZUKI KEN)  
東北大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号: 40396461

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号 :

(3) 連携研究者 ( )

研究者番号：