

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 4 月 27 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2015

課題番号：25630013

研究課題名(和文)電子・原子論に基づく応力下における材料の経年腐食現象の予測モデリング

研究課題名(英文) Predictive atomistic and electronic modeling of stress corrosion phenomena of materials

研究代表者

尾方 成信(Ogata, Shigenobu)

大阪大学・基礎工学研究科・教授

研究者番号：20273584

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：電子・原子論に基づく材料の腐食現象の予測モデリングに関して、具体的に以下の3項目にわたる成果を得た。

(1) 不純物原子の結晶表面および結晶内面欠陥への拡散・集積挙動を原子レベルで解析することに成功した。(2) 水素環境下における鉄中のき裂進展挙動の原子論的解析を行い、水素によってき裂が進展しやすくなるメカニズムを原子レベルから明らかにした。(3) ナノ材料の表面や、材料内の粒界の酸化が、ナノ材料の力学特性に与える影響について原子レベルから明らかにした。腐食予測手法確立に向けて不可欠な電子・原子論に基づくモデリングを提案し、腐食によって変化する材料の力学的特性変化の電子・原子論的起源を獲得した。

研究成果の概要(英文)：We developed modeling methods for studying atomistic details of the corrosion behavior of materials under finite stress condition. We achieved the following three objectives; (1) Demonstrate the impurity diffusion processes at surface and planar defects in materials using atomistic modeling with acceleration techniques, (2) Proposing the hydrogen induced cracking mechanism in iron using molecular dynamics simulation, (3) Clarifying the change of mechanical properties of nano-sized wire due to surface and grain boundary oxidation using molecular dynamics simulations.

研究分野：計算材料科学、計算力学

キーワード：腐食 電子論 原子論 応力 モデリング

1. 研究開始当初の背景

材料の腐食による日本での経済損失は年間3兆円以上とも言われている。精錬によってつくられた人工材料には常に腐食への駆動力が存在し、腐食を完全になくすことは難しい。従って、特に安心安全の社会を支える構造材料や長期稼働する構造物の設計には、腐食現象を正確に理解し、材料の腐食耐久性の正確な予測が不可欠となる。なかでも、応力下での腐食現象の予測が強く求められている。これまで腐食現象の解明や予測には、腐食実験が行われてきた。しかし、腐食は数十年かけて進行する場合もあり、実機での実環境条件下での試験には多大な時間とコストを要する。特定の環境条件を強調しての加速試験も実施されるが、本来のメカニズムが維持されているかについての確証はない。また、腐食は材料や各種環境条件次第でその進行速度やメカニズムが変化するため、条件ごとに実機での試験が必要となり、これは事実上不可能である。さらには、腐食は、力学場、化学反応場、拡散場など複数の物理現象の複雑な非線形相互作用の結果であり、試験結果のみから帰納的にその基本メカニズムにたどり着くのも困難を極める。このようなことから、これまで腐食に対する材料の耐久性は経験則に基づく推論によって予測されてきたのが実情である。しかし、高度な材料設計が求められる昨今、このような経験的な手段での予測精度では不十分で、その向上のために腐食理論の電子、原子論に基づく原理原則からの構築とそれに基づく予測手法の確立が求められている。しかしながら、電子、原子レベルからの研究はほとんど見られない。その最大の理由は、化学反応場、応力場・変形場、拡散場を同時に解析できる電子、原子レベルのモデリング手法がないことによる。

2. 研究の目的

安心安全の社会を支える構造材料や長期稼働する構造物の設計には、腐食現象を正確に理解し、材料の腐食耐久性の正確な予測が不可欠となる。しかし、現状では確固たる物理的根拠に基づく予測手段がない。そこで本研究では、分子動力学計算に基づく時間拡張モデリング手法と、それに加えて、第一原理計算から得られた情報に基づき、化学反応場、変形場・応力場、拡散場を同時に扱うことのできる手法を確立する。これにより、応力下での腐食現象のモデリング・シミュレーションのボトルネックとなっている時間・空間スケールの問題を克服して、確固たる物理的根拠、原理原則に立脚した応力下での腐食現象の予測手法を確立することを目的とする。

3. 研究の方法

分子動力学計算法、加速分子動力学計算法、モンテカルロ法、加速モンテカルロ法を用いて、腐食現象で重要となる不純物原子の材料中での振る舞いを調べる。また腐食による材

料の変形特性の変化を分子動力学計算を用いて原子レベルから調べる。

4. 研究成果

(1) 不純物原子の結晶表面および結晶内面欠陥への拡散・集積挙動の原子論的解析

加速原子モデリング法を用いて、任意応力下でのCu多結晶体の表面および粒界の酸化挙動を原子レベルで解析することに成功した(図1)。また電子論的解析に基づく加速モンテカルロ法を用いて、Mg中の積層欠陥にAlやGd不純物元素が集積する挙動を解析することに成功した。これらの元素がクラスタリングし、局所的な規則構造が発現することを発見した。これらは通常分子動力学計算で取り扱うことのできる時間に比べて非常に長時間の現象であるが、本研究の成果として、このような長時間にわたる経年腐食現象の素過程の原子スケール解析が可能となった。

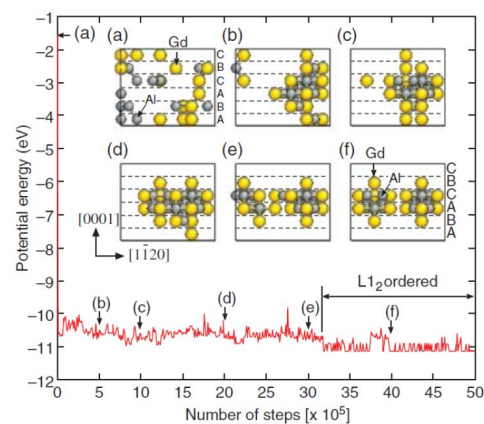
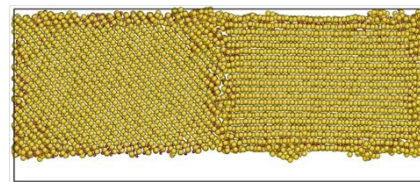
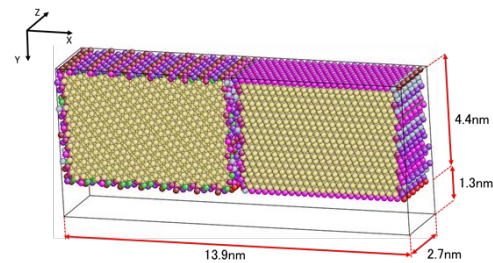


図1(上)Cu多結晶体の表面および粒界酸化の原子論的加速解析(学会発表)、(下)Mg中の不純物元素の積層欠陥への集積過程の加速モンテカルロ解析(雑誌論文)

(2) 水素環境下における鉄中のき裂進展挙動変化の原子論的解析

水素環境による鉄の破壊挙動の変化を見

るために、き裂先端の応力集中部に水素侵入させたモデルと水素を導入しないモデルに対して荷重を負荷し、モードIき裂進展挙動の違いを調べた。水素が導入されたモデルでは、き裂先端部付近の応力集中部に水素が侵入することで形成された水素雰囲気によって、き裂先端からの転位生成が阻害され、その結果、き裂進展が促進されることがわかった(図2)。これまで原子論的な観点から十分に明らかにされていなかった水素による金属脆化の基本メカニズムを、原子論的な観点から明らかにすることに成功した。

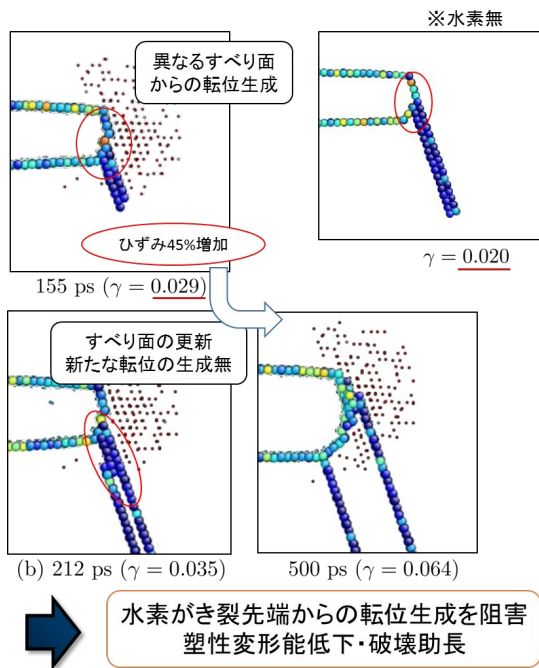


図2 水素による鉄中き裂進展挙動の変化の原子論的解析

(3) 表面酸化、粒界酸化によるナノ材料の変形特性の変化の解析

Cu や Fe ナノワイヤーの強度や延性の表面酸化による影響を原子論的解析により明らかにした(図3)。さらには、これらに粒界を導入したモデルに対して、表面に加えて粒界が酸化した場合の強度や延性の変化を原子論的解析によって明らかにした。表面や粒界が酸化されることによって、基本的に強度は下がる傾向にあるが、マクロな試験片に対する予測とは異なり、向上する傾向にあることがわかった(図4)。当初表面や粒界の酸化によって、強度とともに延性も減少することが予想されていたが、ナノワイヤーに関しては延性はむしろ改善されるという予想とは逆の結果を得た。これはもともと転位などの欠陥の存在確率が小さいナノワイヤーでは、酸化層と Cu 結晶との界面が転位の生成サイトとして働くことが原因であることが、原子の挙動の詳細を解析することにより示唆された。

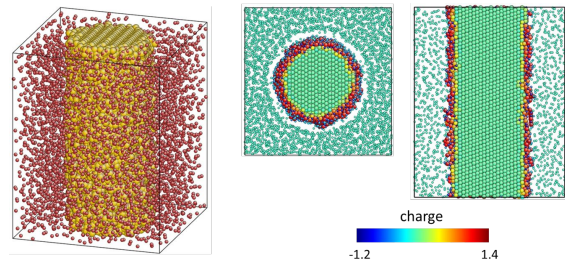


図3 Cu ナノワイヤーの酸化プロセスの分子動力学解析

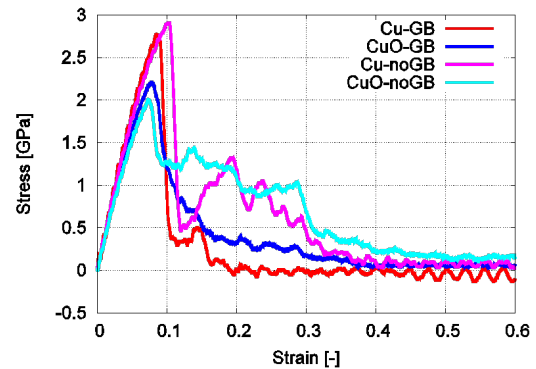


図4 Cu ナノワイヤーの酸化による力学応答の変化

以上(1)から(3)までの成果により、腐食予測手法確立に向けて不可欠な電子・原子論に基づくモデリングを新たに提案するとともに、腐食によって変化する材料の力学的特性変化の電子・原子論的起源を獲得することに成功した。

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 5 件)

K. Matsubara, H. Kimizuka, S. Ogata, "Long-range intercluster interactions of solute nanoprecipitates in Mg-Y alloys: A first-principles study", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 657, (2016), pp. 662-670 (DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.10.102)

W.-Z. Han, L. Huang, S. Ogata, H. Kimizuka, Z.-C. Yang, C. Weinberger, Q.-J. Li, B.-Y. Liu, X.-X. Zhang, J. Li, E. Ma, Z.-W. Shan, "From "smaller is stronger" to "size-independent strength plateau": towards measuring the ideal strength of iron", Advanced Materials, Vol. 27, (2015), pp. 3385-3390 (DOI: 10.1002/adma.201500377)

M. Fronzi, H. Kimizuka, S. Ogata, "Atomistic investigation of the vacancy-assisted diffusion mechanism in Mg ternary (Mg-RE-M) alloys", Computational Materials Science, Vol. 98 (2015), pp. 76-82 (DOI: 10.1016/j.commatsci.2014.10.053)
H. Kimizuka, S. Kurokawa, A. Yamaguchi, A. Sakai, S. Ogata, "Two - Dimensional Ordering of Solute Nanoclusters at a Close - Packed Stacking Fault: Modeling and Experimental Analysis", Scientific Reports, Vol. 4 (2014), pp. 7318-1-9 (DOI:[10.1038/srep07318](https://doi.org/10.1038/srep07318))
H. Kimizuka, S. Ogata, "Predicting Atomic Arrangement of Solute Clusters in Dilute Mg Alloys", Materials Research Letters, Vol. 1 (2013), pp. 213-219 (DOI:10.108021663831.2013.838705)

[学会発表](計 6 件)

S.Ogata, A.Ishii, Y.-J. Wang, J.-P Du, " Accelerated molecular dynamics study of grain boundary motion and dislocation nucleation from grain boundary " , 12th International Conference of the Mechanical Behavior of Materials, 2015.5.10, ドイツ・カールスルーエ
桐原圭吾、新里秀平、石井明男、譯田真人、君塚肇、尾方成信、" 面欠陥を有する銅結晶の酸化と破壊の分子動力学計算 " , 日本機械学会 関西学生会平成 26 年度学生員卒業研究発表講演会、2015.3.14、京都大学
尾方成信、" 金属材料における拡散の変形の原子論的解析 "、CMRI 研究会(招待講演)、2014.11.11、東北大学
S.Ogata, A.Ishii, Y.-J.Wang, "Adaptive - boost molecular dynamics simulation of thermally activated motions of crystal imperfections " , The 9th General Meeting of ACCMS-VO (招待講演) , 2014.12.19, 沖縄
S.Ogata, Atomistic modeling of solute atom effect on mechanical properties of steel, The 8th Pacific Rim International Congress on Advanced Materials and Processing(招待講演), 2013.8.4, 米国・ハワイ
君塚肇、M Fronzi、尾方成信、加速モンテカルロ法による Mg 合金における短配位規則構造の予測的評価、日本材料学会第 18 回分子動力学シンポジウム、2013.5.17、東京工業大学

6 . 研究組織

(1)研究代表者

尾方 成信 (SHIGENOBU OGATA)
大阪大学・基礎工学研究科・教授
研究者番号：20273584

(2)研究分担者

君塚 肇 (HAJIME KIMIZUKA)
大阪大学・基礎工学研究科・准教授
研究者番号：60467511

(3)研究分担者

譯田 真人 (MASATO WAKEDA)
大阪大学・基礎工学研究科・助教
研究者番号：00550203