

# 拡張された半経験的計算手法による ステンレス鋼のエネルギー安定性解析

日本原子力研究開発機構

五十嵐誉廣、中沢哲也、都留智仁、加治芳行

## 目次

1. 研究背景と目的
2. 研究内容
  - 2.1. 拡張半経験分子軌道法の開発
  - 2.2. 拡張半経験分子軌道法を用いた粒界近傍の結合エネルギー解析
3. まとめと今後の予定

# 1. 研究背景と目的

応力腐食割れ(SCC)の発生・進展シミュレーション  
技術開発

…軽水炉の高経年化対策の  
重要項目

SCC発生・進展挙動予測のための**ステンレス鋼SCCマクロモデル**の開発

原子論的な  
効果の導入

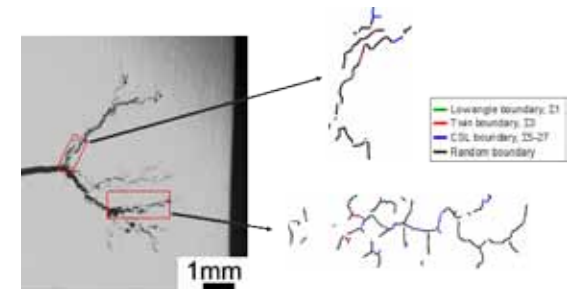
点欠陥  
腐食  
転位 …

•実験解析(顕微鏡観察など)  
•**計算解析**

## ステンレス鋼のランダム粒界

ステンレス鋼の照射誘起応力腐食割れ(IASCC)の約80%が  
ランダム粒界で発生している[1]

→ ステンレス鋼SCC機構解明には、現実にき裂が発生  
しているランダム粒界を理解することが重要



IASCCき裂と粒界性格マップ[1]

応力腐食割れモデルに導入する腐食の影響をモデル化するために、  
拡張分子軌道法を用いた**ランダム粒界**のエネルギー解析を行う

## 2. 研究内容

### 2.1. 拡張半経験分子軌道法の開発

ステンレス鋼ランダム粒界系

… {  
・多成分  
・多原子



扱える原子数に制限のある第一原理計算、扱える原子種に制限のある古典分子動力学法では解析が困難

#### 1. 半経験分子軌道法

計算速度が速く、ステンレス鋼を扱える計算手法はないか？



半経験分子軌道法

半経験分子軌道法の特徴

… {  
・第一原理計算と比べて計算速度が速い  
・電子相関の効果が経験パラメータを通して自動的に取り込まれる

PM6ハミルトニアン[2]の採用

… 全ての典型元素、遷移金属元素に対応する



ステンレス鋼の取り扱いが可能

しかし...

半経験分子軌道法を用いたとしても  
扱える原子数は最大数百個程度



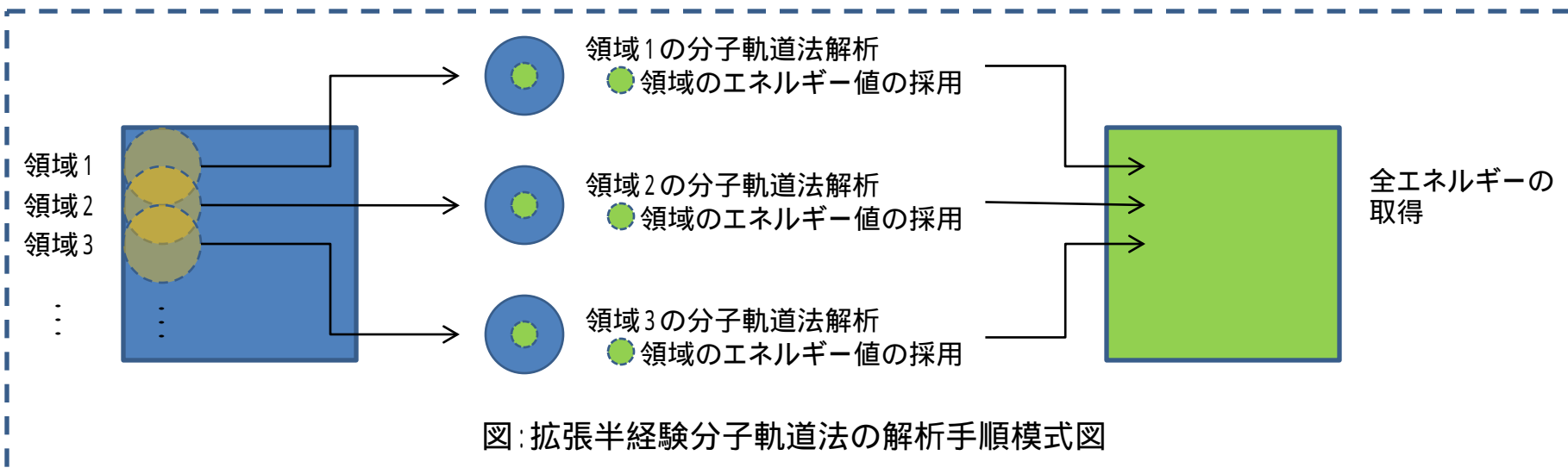
数万原子からなるランダム粒界系を  
解析することは困難

## II. 半経験分子軌道法の拡張

扱える原子数を多くするには  
どうしたらよいか？



解析する系の領域分割



### 拡張半経験分子軌道法の特徴

- ... {
- ・1万原子以上の原子数を取り扱える
- ・全ての典型元素、遷移金属元素に対応する

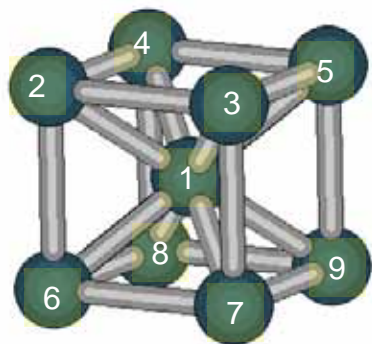


多成分合金・多原子数で構成されるステンレス鋼のランダム粒界系の解析が可能

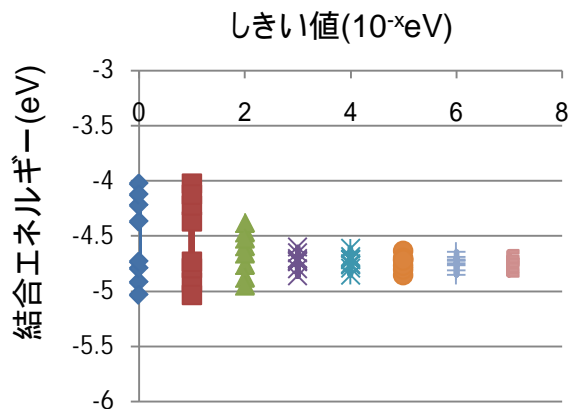
## 適切な計算しきい値、サブクラスターサイズの確認

### ・サブクラスターの計算しきい値

原子9個からなる体心立方格子の鉄クラスターに対し半経験分子軌道法解析を行い、自己無撞着しきい値と原子間結合エネルギーとの関係から適切なしきい値を確認



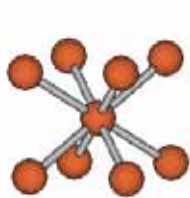
1-2~9間の結合エネルギーを解析



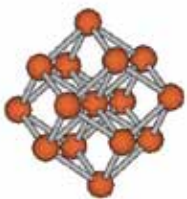
しきい値  $< 10^{-3}$  に設定

### ・サブクラスターのサイズ効果

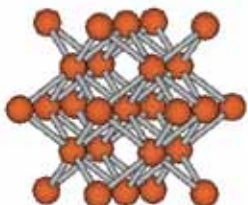
体心立方格子の鉄系から特定の半径( $r_c$ )でサブクラスターを切り出した場合の原子間結合エネルギーから、適切なサブクラスターサイズを確認



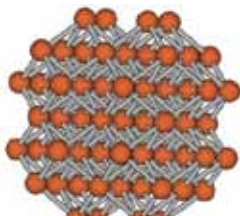
$r_c = 2.5$  ( )



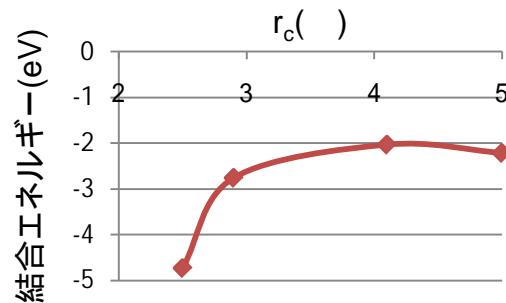
$r_c = 2.9$  ( )



$r_c = 4.1$  ( )



$r_c = 5.0$  ( )



$r_c > 3.5$  に  
設定

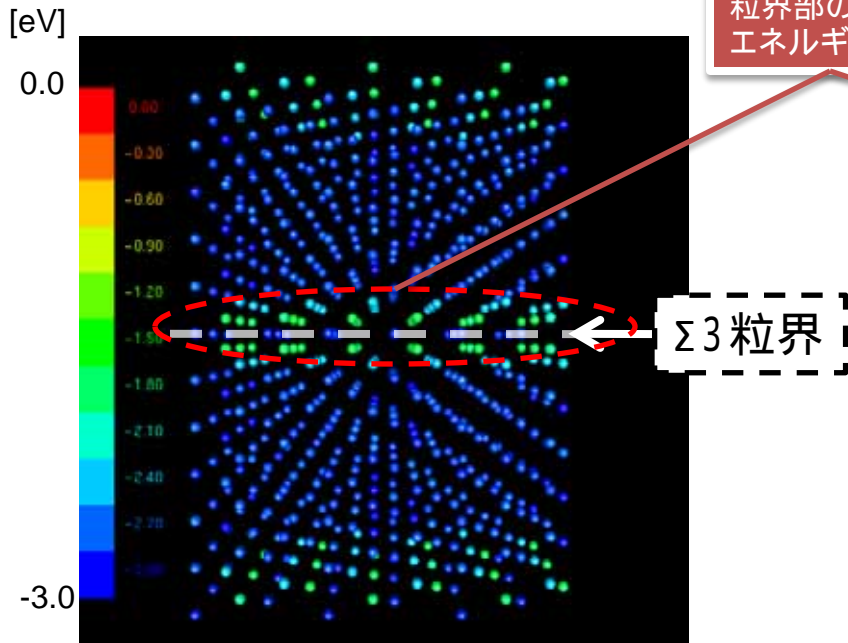
## 2.2. 拡張半経験分子軌道法を用いた粒界近傍の結合エネルギー解析

### bcc鉄Σ3粒界の平均結合エネルギー解析

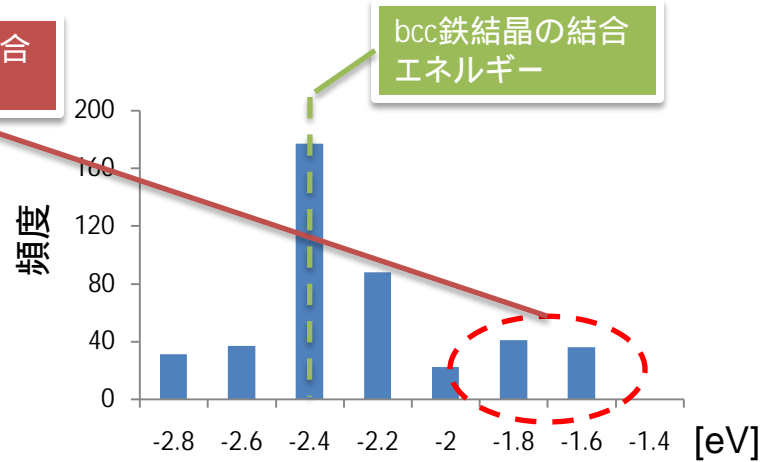
・原子iの平均結合エネルギー:  $E_{b,i}$

$$E_{b,i} = \frac{1}{n_j} \sum_j E_{b,ij}$$

$E_{b,ij}$ : i,j間の原子間結合エネルギー  
 $n_j$ : カットオフ距離内に含まれる原子数



bcc鉄Σ3結晶の原子間結合エネルギー



結合エネルギーのヒストグラム

(強 ← 結合力 → 弱)

粒界部にある鉄原子間の結合は、結晶状態と比較して弱まる

## bcc鉄ランダム粒界のエネルギー解析

ランダム粒界は整合性がないため、その構造の明確な定義はない



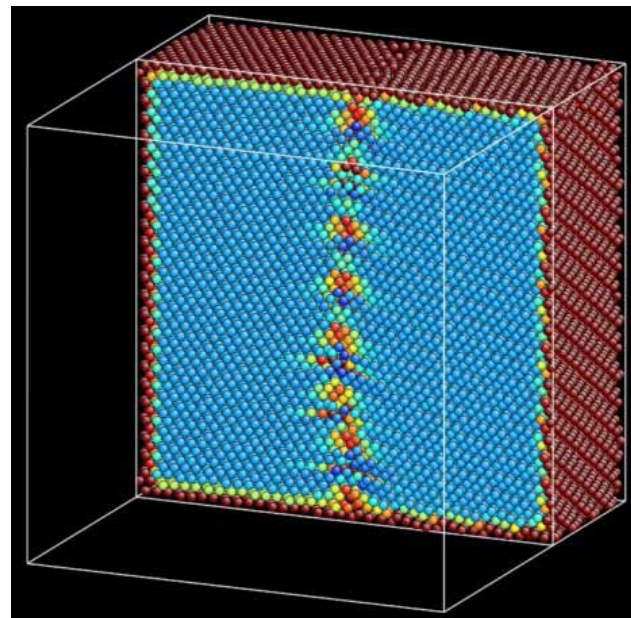
古典分子動力学法を用いて、擬似的にランダム粒界を作成する

### ランダム粒界作成プロセス

1. 傾角粒界 + ねじれの、整合性の悪い粒界を作成
2. 古典分子動力学シミュレーションを用いて急加熱
3. ある程度粒界部が緩和された状態から急冷を行い、得られる準安定構造をランダム粒界と定義



拡張分子軌道法によるランダム粒界解析



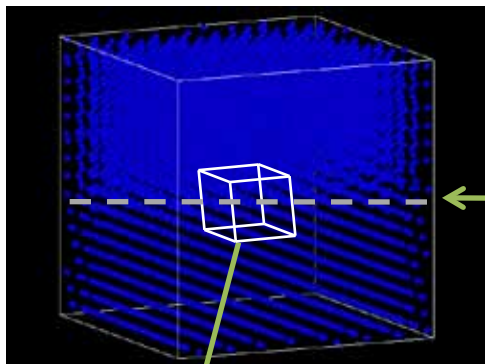
古典分子動力学法を用いた、鉄単体のランダム粒界  
T. Tsuru, Private Communication(2008).



# bcc鉄ランダム粒界のエネルギー解析結果

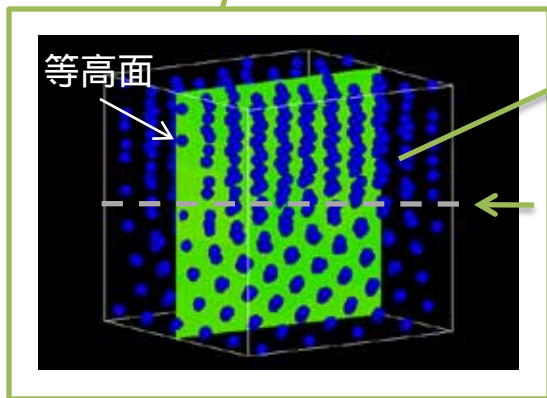
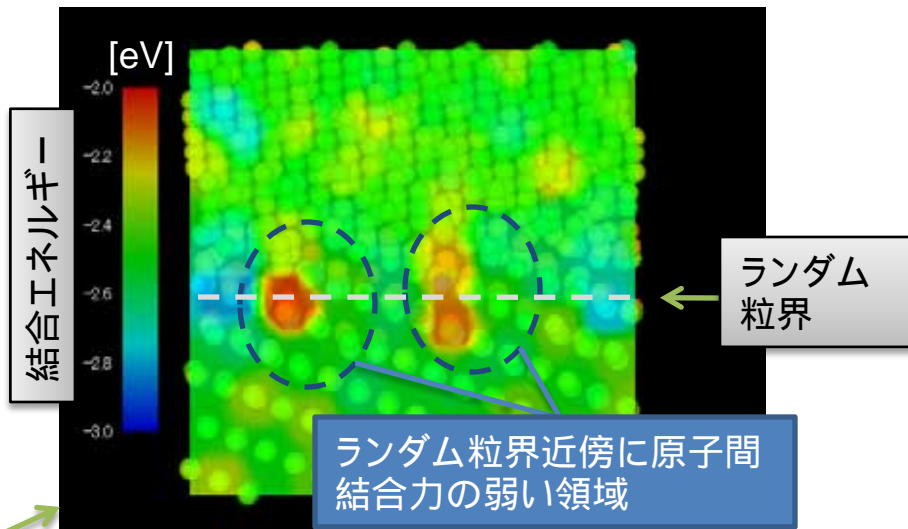
約8万原子の系の中心部を抽出

- ・拡張分子軌道法解析
- ・原子数 : 5346

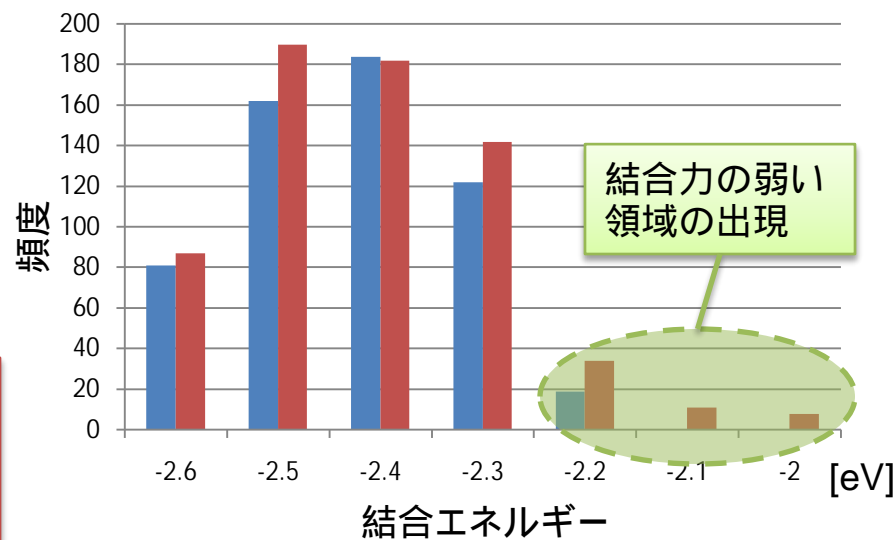


ランダム  
粒界

結合エネルギーの等高線図



結合エネルギーのヒストグラム



:Σ3  
:ランダム

ランダム粒界近傍で、対応粒界よりも結合力が弱い領域が出現する

→ 粒界面の局所的な弱体化

(強 ← 結合力 → 弱)



### 3. まとめと今後の予定

#### 1. 拡張半経験分子軌道法の開発

全ての典型元素、遷移金属元素に対応した半経験分子軌道法と、領域分割処理との組み合わせによる拡張半経験分子軌道法の開発

... 1万原子以上の多原子系の取り扱いが可能

#### 2. 拡張半経験分子軌道法を用いた粒界近傍の結合エネルギー解析

- bcc鉄系の $\Sigma 3$ 粒界について結合エネルギー解析を行い、結晶状態と比較して結合力が弱まることを確認
- 分子動力学法を用いて作成したbcc鉄系のランダム粒界の解析を行い、ランダム粒界近傍に原子間結合力の弱い領域があることを確認

... ランダム粒界面の局所的な弱体化

#### 今後の予定

#### 拡張半経験分子軌道法を用いたステンレス鋼のエネルギー解析

- ステンレス鋼を模擬した合金系の作成、エネルギー解析
- 実験解析による粒界近傍構造の取得と、ステンレス鋼ランダム粒界系への応用

... {  
• 透過型電子顕微鏡観察  
• 3次元アトムプローブ解析  
• 電子エネルギー損失分光法解析 ...