第Ⅱ部 溶接・接合工学の最近の動向

Ⅲ 継手性能の評価

4. 環境強度評価 –分子シミュレーションの適用–

高 原 渉*

Evaluation of Environmental Strength -Application of Molecular simulation-

by TAKAHARA Wataru*

キーワード：応力腐食割れ，クリープ，第一原理計算，分子動力学法，粒界脆化，計算プログラム

4.1 応力腐食割れ

環境強度の分野における分子シミュレーションの適用は，応力腐食割れとクリープを主な対象として進められている．応力腐食割れに関しては，鉄と鉄基合金の応力腐食割れ機構を第一原理的手法により解明する試みがなされている¹⁾．鉄と鉄基合金の応力腐食割れは，実構造物損傷の経年劣化・損傷の主要因のひとつであるが，そのメカニズムについては，これまで多くの研究がなされてきたにもかかわらず未解明の部分も多い．その中で，鉄および鉄基合金中に含まれる添加元素，不純物元素の影響を物理・化学的に明らかにすることは主要課題となっている．そこで，硫黄 (S)，リン (P)，窒素 (N)，炭素 (C)，ホウ素 (B) の，鉄の粒界における挙動，影響を第一原理計算手法により解析し，粒界における偏析のし易さ，原子位置が元素によって異なることを確認している²⁾．S と P は，C と B と比較すると，結晶粒界における原子間隔をより広げる傾向があり，結晶粒と結晶粒の分離を引き起こしやすいことを明らかにしている．さらに N については，粒界における原子間隔を広げることはないものの，粒界に偏析することで窒化物が生成し，これが結晶粒界のボイドの生成・成長につながることを指摘している．このように，応力腐食割れが，不純物元素の種類によって違った様相で起こり，S，P と N では機構が異なることを明らかにしている³⁾．

応力腐食割れは原子力材料で重要な問題であるが，原子力材料における粒界脆化の機構を第一原理計算により解明する研究が継続的に行われている⁴⁾．原子炉圧力容器鋼の照射リン (P) 偏析による粒界脆化の機構解明，ナトリウム冷却高速炉候補材料のヘリウム (He) 脆化機構解明，さらには応力腐食割れを念頭においた鉄鋼材料の水素脆化機構解明の試みが報告されている⁵⁾．He の粒界偏析は，電子顕微鏡観察ではとらえることが難しいが，十分に生じ得る脆化効果は大きいことが指摘されている．水素脆化に関しては，粒界凝集エネルギーの低下とほぼ

同様の考え方で，表面エネルギーの低下が水素脆化の原因の可能性が高いことを指摘している．この指摘は，第一原理計算による表面エネルギーの算出結果に基づいて行われている⁶⁾．

粒界エネルギーは，第一原理計算等による定量的評価の可能性が示されつつあるが，実際の損傷，破壊過程をシミュレーションにより詳細に解析するためには，マルチスケール解析も求められ，原子レベルからメゾスケールの力学現象の解析として，大規模な分子動力学計算が必要となりつつある⁷⁾．

応力腐食割れに関する大規模分子動力学計算は，石英ガラスを対象として報告されている⁸⁾．数百万～十億原子の分子動力学シミュレーションを行っており，そこで用いた原子間ポテンシャルは，実験および第一原理計算結果と比較することでその妥当性を検証している．き裂先端は第一原理的手法で扱い，その周囲は古典分子動力学法で扱い，石英ガラスの水環境下でのき裂進展，損傷過程のシミュレーションを試みている⁹⁾．計算負荷のためにこれまでは難しかった大規模計算によって，ということが明らかにされるか，今後の展開が期待される．

4.2 クリープ

クリープに対する分子シミュレーションの適用としては，マグネシウム合金⁵⁻⁷⁾や電子材料⁸⁾を対象としたものが報告されている．クリープ耐性のマグネシウム合金を開発するために，熱力学と第一原理計算を結びつけて状態図計算を行い，合金開発における材料組織制御の知見とすることが可能になりつつある⁵⁻⁷⁾．第一原理状態図計算は今後多様な合金に応用されていくものと思われる⁹⁾．

エレクトロニクス分野では，はんだと基板の界面破壊現象の把握が求められる．はんだ合金のクリープ挙動は連続体力学に基づく有限要素法により解析されてきたが，はんだ継手の界面破壊を分子動力学により解析することで，マルチスケールシミュレーションを行う試みがなされている¹⁰⁾．また，ナノ結晶中のクリープ¹⁰⁾やクリープ試験下の結晶粒界の転位放出挙動に関する分子動力学シミュレーションの研究¹¹⁾も報告されている．分子動力学法は短時間の事象を計算しているので，クリープ，応力腐食割れのような長時間の実現象をより理解するためには，大規模計算の実施とともに，マルチスケール解析として

原稿受付 平成23年5月20日

*正 員 大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻 Member,
Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate
School of Engineering, Osaka University

の連係機能がますます重要になると思われる。

4.3 計算環境の進展

既に、個々の技術者、研究者の机上には一昔前の高性能コンピュータがあり日常的に使われている。計算プログラムに関しては、第一原理計算では例えば VASP¹²⁾, ab initio 分子軌道計算では例えば Gaussian¹³⁾が世界的に使用されており、小規模な計算ならパソコンでも可能となっている。また、基幹プログラムを自国で開発するという考えのもとで、国産プログラムの整備・公開もなされている。第一原理計算プログラム利用の手引きも紹介されており¹⁴⁾, 日常のルーチンワークの一環として量子論的な理論解析を行う環境は、ますます整いつつある。来年には、さらに高速のスーパーコンピュータの完成が国内で予定されており¹⁵⁾, より大規模な計算を可能とする環境も整いつつある。机上のコンピュータと外部のスーパーコンピュータを、対象モデルに応じて連係して使うことの重要性が増すものと思われるが、広範な分野で、計算結果から何を読み取るか、何を発想するかが、あらためて問われるものと思われる。

文 献

- 1) Hieu H. Pham, Tahir Cagin: Fundamental studies on stress-corrosion cracking in iron and underlying mechanisms, *Acta Materialia*, Vol. 58, No. 15 (2010) 5142-5149.
- 2) 山口正剛: 第一原理計算による金属における粒界脆化の研究, 日本原子力研究開発機構 JAEA-Review 2009-030 (September 2009) 176-178.
- 3) 都留智仁: 応力腐食割れ機構の解明のための大規模分子動力学および状態遷移解析, 日本原子力研究開発機構 JAEA-Review 2009-030 (September 2009) 45-46.
- 4) Ken-ichi Nomura, Yi-Chun Chen, Wang Weiqiang, Rajiv K Kalia, Aiichiro Nakano, Priya Vashishta and Lin H Yang: Interaction and coalescence of nanovoids and dynamic fracture in silica glass: multimillion-to-billion atom molecular dynamics simulations, *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 42, No. 21 (2009) 214011, 1-12.
- 5) S. R. Agnew and J. F. Nie: Preface to the viewpoint set on: The current state of magnesium alloy science and technology, *Scripta Materialia*, Vol. 63, No. 7 (2010) 671-673.
- 6) Dongwon Shin and Christopher Wolverton: First-principles density functional calculations for Mg alloys: A tool to aid in alloy development, *Scripta Materialia*, Vol. 63, No. 7 (2010) 680-685.
- 7) Caili Zhang, Peide Han, Xin Yan, CanWang, Linqing Xia and Bingshe Xu: First-principles study of typical precipitates in creep resistant magnesium alloys, *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 42, No. 12 (2009) 125403, 1-5.
- 8) Fen GAO, Min PEI and Jianmin QU (西川宏 訳): 鉛フリーはんだにおけるマルチスケールシミュレーションについて, 溶接学会誌, Vol. 80, No. 1 (2011) 52-55.
- 9) 小野寺秀博, 阿部太一, 大出真知子, 下野昌人, 諏訪嘉宏, 小山敏幸: 合金設計と計算科学, まてりあ, Vol. 50, No. 1 (2011) 3-10.
- 10) Timothy T. Lau, Akihiro Kushima and Sidney Yip: Atomistic Simulation of Creep in a Nanocrystal, *Physical Review Letters*, Vol. 104, No. 17 (2010) 175501.1-175501.4.
- 11) Motohiro Yuasa, Takumi Nakazawa, Mamoru Mabuchi: Atomic simulations of dislocation emission from Cu/Cu and Co/Cu grain boundaries, *Materials Science and Engineering A* Vol. 528, No. 1 (2010) 260-267.
- 12) G. Kresse, J. Furthmuller: Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Physical Review B*, Vol. 54 (1996) 11169-11186.
- 13) Gaussian 09, Revision A.1, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- 14) 例えば, 赤木和人: 第一原理計算パッケージを使ってみる, 表面科学, Vol. 28, No. 3 (2007) 160-163.
- 15) 平尾公彦: スーパーコンピュータ「京」が拓く化学の新ステージ, 化学, Vol. 66, No. 4 (2011) 17-21.