

**原子カシステム研究開発事業 –基礎研究開発分野–  
若手対象型 事後評価総合所見公表用フォーマット**

<p>研究開発課題名（研究機関名） 多変量時空間ゆらぎ制御による高信頼設計技術に関する研究（国立大学法人東北大学）</p> <p>研究開発担当者 機関名：国立大学法人東北大学                      総括代表者：鈴木 研</p> <p>研究期間及び予算額 平成17年度～平成19年度（3年計画） 65,479 千円</p>	
項 目	要 約
<p>1. 当初の目的・目標</p>	<p>多様な原子結合形態が混在する多元素系材料解析技術と数万原子規模の解析を実用的時間で終了させるための並列化量子分子動力学プログラムの開発を推進する。さらに開発したプログラムを Ni 基合金に活用し、不純物、格子欠陥とひずみの相互作用に基づく原子拡散現象と、拡散に伴う構造変化が物性に及ぼす影響を検討する。さらに、Ni 基合金のクリープ試験、腐食試験を行い、理論と実験の両面から材質劣化メカニズムを検証することによって、耐熱・耐食性に優れた高温ガス炉用次世代 Ni 基合金の設計方針を確立し、合金の開発に資する。</p> <p>事業としての全体計画は以下のとおりである。</p> <p>（1）大規模量子分子動力学解析に基づく耐熱合金強度信頼性多変量ゆらぎ解析システムの開発</p> <p>数万原子規模の大規模解析が可能な並列化量子分子動力学解析に基づいた耐熱合金強度信頼性多変量ゆらぎ解析システムを構築する。</p> <p>（2）Ni 基合金の高温クリープ試験</p> <p>次世代耐熱・耐食合金候補である Ni 基合金の高温クリープ試験を行い組成や環境がクリープ特性に及ぼす影響を検討する。</p> <p>（3）Ni 基合金の表面腐食試験</p> <p>Ni 基合金の高温ガス炉への適用を想定し、ヘリウムガス環境における Ni 基合金の表面反応（腐食）試験を行う。合金組成、ガス中不純物が腐食特性に及ぼす影響を検討する。</p> <p>（4）理論解析の実証試験</p> <p>理論解析と実験研究から得られた知見を基に Ni 基合金の損傷・劣化メカニズムの解明研究を実践し、実証試験を同時に行うことで解析結果の可能性を検証する。</p>
<p>2. 研究成果</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・ 当初予定の成果</li> <li>・ 特筆すべき成果</li> <li>・ 副次的な成果</li> <li>・ 論文、特許等</li> </ul>	<p>【事業項目 1】大規模量子分子動力学解析に基づく耐熱合金強度信頼性多変量ゆらぎ解析システムの開発</p> <p>材料の損傷・劣化現象の多くは、材料内部における微視的組織変化に起因する。従って、材料の信頼性を確保するためには、材料の損傷・劣化現象を、局所的な材料組成、環境、力学及び格子欠陥等の相互作用に基づく現象と解釈し、そのメカニズムを原子・分子レベルから明らかにする必要がある。そこで、原子・分子レベルでの解析手法として量子分子動力学法に着目し、材料表面の化学反応ダイナミクスや強度物性の変化を大規模解析可能な耐熱合金強度信頼性多変量解析システムの開発を行った。</p>

### 1) 大規模量子分子動力学解析プログラムの開発

一般的な第一原理手法に比べて計算コストが小さい Tight-Binding 近似を採用し、加えて並列計算手法を導入した大規模量子分子動力学解析システムを開発した。また、高温ガス炉環境における Ni 基合金表面の反応ダイナミクスシミュレーションを実践するため、合金表面及びガス中不純物分子を量子的に扱い、反応に直接関与しない He を古典的に扱うハイブリッド化も同時に行った。並列計算技術、ハイブリッド化により、ひずみ等機械的要素と化学反応の両方を扱った大規模シミュレーションが可能となった。本手法の開発により、大規模計算を必要とする機械材料の分野においても量子化学的手法を活用した解析が可能になると思われる。

### 2) 元素間ポテンシャルデータベースの構築

複数の元素が混在する合金系の分子動力学解析では、異種元素間の原子間ポテンシャルの定義が複雑化し、量子分子動力学の解析時間を指数関数的に増加させることから、材料内に存在している任意の原子間ポテンシャルをあらかじめデータベース化した。また、原子間ポテンシャルデータベース作成を効率よく行うため、実験計画法に基づくポテンシャル定義関数の未定係数決定法の開発も同時に行った。開発した決定法を基に Ni、Cr、Fe のパラメータを定義した。シミュレーションと実験値との整合性を確認し、パラメータの妥当性及び決定法の有効性を実証した。パラメータの最適化に成功したことにより、Ni 基合金劣化メカニズムに関する量子分子動力学解析を精度良く行うことが可能となった。

### 【事業項目 2】 Ni 基合金の高温クリープ試験

高温ガス炉の一次冷却材として使用されるヘリウム中には  $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2$  等の微量不純物が含まれる。このような不純物ガスが耐熱合金の酸化、脱炭、浸炭などの腐食を引き起こし、クリープ特性に影響を与えると考えられる。そこで積極的に組成を変えたガス環境中で Ni 基合金（ハステロイ XR）のクリープ試験を行い、ヘリウムガス中不純物の影響を検証した。

本事業で実施したいずれのガス組成においても遷移クリープ領域に引き続き定常クリープが観察されており、過去に実施された類似の環境における結果と整合性が得られた。クリープの各過程における表面酸化挙動の調査のため、一度に 3 個の試験片を同一環境にてクリープ試験を開始し、逐次あらかじめ決められた時間を経過した試験片から取り出すことにより中断試験片を作成することに成功した。

### 【事業項目 3】 Ni 基合金の表面腐食試験

不純物組成を変えたガス環境中でクリープ試験を行い作成した中断試験片について、表面に着目した分析を行い、高温ガス炉環境における Ni 基合金の腐食特性を酸化皮膜の材料組成、元素分布の点から検討した。具体的には  $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{CH}_4$  を加えた混合ガス環境で生成した Ni 基合金表面皮膜についての分析を行った。また本事業で開発した量子分

子動力学解析手法を用いて、不純物及び合金組成が腐食反応、特に皮膜の生成や破壊に及ぼす影響を検討し、理論と実験の両面から Ni 基合金の材質劣化メカニズムの解明を試みた。

#### 1) 試験・評価

不純物組成を変えたガス環境中でクリープ試験を行った Ni 合金の表面組織に着目した分析を行い、高温ガス炉環境における Ni 基合金の腐食特性を酸化皮膜の材料組成、元素分布の点から検討した。X線光電子分光による Ni 基合金の表面組織観察からヘリウムガス曝露時間の増加にともない、皮膜中 Cr 濃度が増加し、皮膜直下に Cr 欠乏層が形成されることが確認された。また、水素を多く含んだガス中で生成した表面皮膜は水素濃度が低いガス組成に比べ酸素量が少ないことが明らかとなり、ガス組成により表面酸化皮膜組成が異なることが示された。

#### 2) 量子分子動力学解析

本事業で開発した量子分子動力学解析を用いて不純物及び合金組成が腐食反応に及ぼす影響を検討し、理論と実験の両面から Ni 基合金の腐食メカニズムの解明を試みた。不純物ガス成分として CO、H<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>を考慮し解析を行った結果、Cr が優先的に酸素と結合を形成し酸素近傍にクラスター化するとともに、Cr が疎な領域が形成される様子が確認できた。Cr が疎な領域は酸化膜を形成しにくいいため、金属原子が拡散し組織が変化しやすく、環境の影響も受けやすいことがわかった。CH<sub>4</sub>は材料表面で分解されると、Cr 炭化物を形成するため酸化皮膜形成が阻害される可能性が示された。また CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>が Ni 合金表面で分解すると原子状の水素が発生し、金属中に拡散する可能性が示された。金属中水素は金属から電子を奪い金属結合を弱めるため、原子状水素によって強度の低下が起こる可能性が示唆された。これら解析結果より、劣化のメカニズムとして Cr 欠乏層の形成、炭化物の生成による酸化皮膜形成の阻害、水素による強度の低下が示された。さらに、この劣化メカニズムを抑制することが可能な添加元素の探索を行った。浸炭環境においても安定な酸化皮膜を形成し、Cr 欠乏層が形成しにくい元素を有効な添加元素とみなした。その結果、酸素のみならず炭素とも相互作用が強い元素ほど安定な酸化皮膜を形成する可能性が示された。炭素と親和性が低い元素を添加すると、Cr が優先的に炭化されて酸化皮膜形成が阻害される様子がみられた。これより、高温ガス炉用耐熱 Ni 基合金の設計指針として、酸素及び炭素と相互作用が強い元素の添加を提案する。具体的に酸素及び炭素と結合しやすい金属元素を探索したところ、Sr、Ce、Hf、Cu が見出された。

#### 【事業項目 4】理論解析の実証試験

理論解析から予測された不純物ガス組成や皮膜組成の影響を検証するための実証試験を行った。実証試験の結果を基に、本事業で開発した解析技術の有効性および解析結果の妥当性を検証し、耐熱・耐食性に優れた次世代 Ni 基合金の設計指針を提案する。

浸炭による炭化物生成の影響と水素の影響を検証するため、炭化物生

	<p>成分子 (CO、CH<sub>4</sub>)、H<sub>2</sub> 分子の濃度の異なるガス組成を設定し、そのガス環境下でクリープ試験を行い、クリープ特性を比較した。理論解析から得られた劣化メカニズムである Cr 欠乏層の形成、炭化物の生成による酸化膜形成の阻害、水素による強度の低下に基づくと、炭化物生成分子濃度が低く、かつ H<sub>2</sub> 濃度が低いガス組成において保護性の高い酸化膜を形成し良好なクリープ特性を示すものと予測される。異なるガス組成のクリープ特性を比較したところ理論解析による予測どおり炭化物生成分子濃度が低く、かつ H<sub>2</sub> 濃度が低いガス組成において長寿命となるのび挙動を示していることがわかった。一方、最も大きなのびを示したガス組成は、他のガス組成と比べて H<sub>2</sub> 量が多いガスであった。以上より、理論解析結果及び劣化メカニズムの妥当性を確認することに成功した。理論解析により提案された材料設計指針の検証のため、添加元素として最も有効と考えられる Cu を含んだ Ni-Cr-Cu 表面の反応シミュレーションを行った。その結果、CH<sub>4</sub>、O<sub>2</sub> を含んだヘリウムガスに対し、Cu の添加が表面酸化膜の形成を促進することが明らかとなった。以上より、本事業で提案した材料設計指針、酸素及び炭素と相互作用が強い元素の添加、が有効な方法である可能性が示された。今後、本事業で提案した設計指針の有効性を実際の材料により確認していきたいと考えている。</p> <p><b>【事業全体】</b>を通して 理論改正と実験の両面からガス不純物、合金組成の相互作用に基づく組織変化が材質劣化に及ぼす影響を検討し、その劣化メカニズムを検証することによって、耐熱・耐食性に優れた高温ガス炉用次世代 Ni 基合金の設計指針を提案した。</p>
<p>3. 事後評価</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・目的・目標の設定の妥当性</li> <li>・研究計画設定の妥当性</li> <li>・研究費用の妥当性</li> <li>・研究の進捗状況</li> <li>・研究交流</li> <li>・研究者の研究能力</li> </ul>	<p><b>【目的・目標の設定の妥当性】</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・本事業は、高温ガス炉用 Ni 基合金を対象に、並列化した大規模量子分子動力学に基づき同合金の表面における化学反応や強度特性の変化を解析できるシステムの開発、ならびに Ni 基合金の高温クリープ・表面腐食試験結果に基づく開発した解析システムの検証を行うものであり、その目的および目標の設定は適切である。</li> <li>・ただ、試験条件としては、高温ガス炉の実環境下での不純物制御データを調べて、それを基に研究を進めたほうがよかったと考えられる。</li> </ul> <p><b>【研究計画設定の妥当性、研究の進捗状況】</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・本事業の推進においてプログラムオフィサーの適切なアドバイスがあり、本事業はほぼ計画通り進捗したと言える。</li> <li>・解析結果によると、Cu 添加で材料の特性が改善できる可能性が示唆されているので、クリープ実験等で実証できればさらに大きな成果につながったと考えられる。</li> </ul>

	<p>【研究交流、人材育成、研究者の研究能力、成果】</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・本事業で当初想定された成果が上げられており、高温ガス炉用の耐熱・耐食性に優れた Ni 基合金の設計指針が得られてはいるが、目的の 1 つである破壊プロセスのメカニズム解明についてはやや検討不足と感じる。表面の酸化メカニズムとバルク特性との関連や結晶粒界の役割など詰めるべき課題がある。また、解析結果の検証について、解析手法の妥当性を裏付けるクリープ試験データも不十分である。</li> <li>・研究者本人は実験ならびに解析の両面で工夫した研究を実施しており、本研究を通じて広く経験と理解を深めたと考えられ、人材育成効果はあったと考える。しかしながら、得られた成果の外部発表がなされていないので、研究成果の積極的な公表を期待したい。</li> </ul>
4. その他	<ul style="list-style-type: none"> <li>・種々のクリープ試験条件（温度、不純物ガス濃度、時間、照射が伴うのであれば照射条件）などを陽に取り入れることの可能なモデルを構築して欲しい。材料表面化学と強度特性相関の研究は、緒に就いたばかりであり、解決すべき多くの問題を抱えている。例えば、疲労寿命は表面近傍の欠陥から発生し、内部へと進展するため、表面の構造に極めて敏感である。一般に、機械強度は構造敏感であるが、構造のサイズに留意する必要がある。表面化学がもたらす原子間結合力の変化はバルク強度に影響する可能性はあるが、自由電子密度の高い金属材料においてはスクリーニング効果を常に意識しておくことが肝要である。表面化学の局所的乱れが局部電池を形成し、腐食や酸化を促進し、それに伴う化学反応と物質移行がある臨界のサイズ以上に及んだときに、クリープ特性に影響がもたらされると思われる。</li> </ul>
5. 総合評価	<ul style="list-style-type: none"> <li>・材料強度と表面化学状態の特性相関を試みたシミュレーション実験はあまり例が無く、分子動力学を用いて物質表面における反応挙動を明らかにした点は評価できるが、計算では数原子層しか議論しておらず、XPS 測定より数 <math>\mu\text{m}</math> の深さまで元素分布が変化している実際の系とはひらきがある。ここから結論を導くのはまだ早いと思われる。今後の発展を期待したい。</li> <li>・特性改善の可能性のある添加物を抽出したことは大きな成果である。設計指針には、添加元素候補の添加量等、より具体的な提案を盛り込んでもらいたい。</li> </ul> <p>A) 想定以上の成果が得られ、今後に大いに期待できる。  <input checked="" type="radio"/> B) 想定通りの成果が得られ、今後が期待できる。  C) 想定通りの成果が一部得られなかった。  D) 想定通りの成果が全く得られなかった。</p>