

修士論文

高温クリープボイド発生過程の解明のための
kMC シミュレーション

p. 1～p. 68 完

2012 年 2 月 10 日提出

指導教員 泉聡志 准教授

106210 田中雅浩

目次

1	序論	4
1.1	研究の背景	4
1.2	研究の目的	5
2	計算手法	6
2.1	加速化分子動力学法	6
2.2	移動エネルギー	7
2.2.1	平均二乗変位	7
2.2.2	拡散係数	8
2.2.3	移動エネルギーの算出	8
2.3	Kinetic Monte Carlo Method	10
2.4	解析プログラム	11
3	粒界を含む kMC シミュレーション手法	12
3.1	kMC 高速化	12
3.2	計算対象	15
3.3	kMC 計算方法	16
3.4	結晶粒界領域の定義	17
3.4.1	$\Sigma 11$ 傾角粒界	18
3.4.2	ねじれ粒界	21
3.5	応力依存性	24
4	計算結果と考察	25
4.1	$\Sigma 11$ 傾角粒界	25
4.2	$\Sigma 11$ 傾角粒界における応力の影響	29
4.3	ねじれ粒界	32
4.4	ねじれ粒界における応力の影響	36
5	Boost MD による計算	39
5.1	$\Sigma 11$ 傾角粒界	41
5.2	ねじれ粒界	43
6	結論と展望	45
6.1	結論	45
6.2	展望	45
7	参考資料	46
8	付録	47
	謝辞	67

 図目次

Fig. 3.1 状態遷移	12
Fig. 3.2 通常の kMC と高速化した kMC の拡散係数の比較	14
Fig. 3.3 通常の kMC と高速化した kMC の MSD の比較.....	15
Fig. 3.4 [110]を軸とした傾角粒界の粒界エネルギーの変化	16
Fig. 3.5 粒界と空孔の距離によるエネルギーの変化.....	18
Fig. 3.6 $\Sigma 11$ 傾角粒界	19
Fig. 3.7 $\Sigma 11$ 傾角粒界の原子位置種類	20
Fig. 3.8 粒界と粒内をまたぐ移動エネルギーの扱い.....	21
Fig. 3.9 ねじれ粒界.....	22
Fig. 3.10 ねじれ粒界の原子位置種類 1.....	23
Fig. 3.11 ねじれ粒界の原子位置種類 2.....	23
Fig. 3.12 ねじれ粒界の原子位置種類 3.....	23
Fig. 4.1 $\Sigma 11$ 傾角粒界における 853K での空孔の MSD.....	25
Fig. 4.2 $\Sigma 11$ 傾角粒界における空孔の拡散係数のアレニウスプロット.....	26
Fig. 4.3 $\Sigma 11$ 傾角粒界における空孔の移動エネルギーの頻度.....	27
Fig. 4.4 $\Sigma 11$ 傾角粒界における主な空孔拡散経路	28
Fig. 4.5 $\Sigma 11$ 傾角粒界における応力変化時の空孔拡散係数のアレニウスプロット.....	29
Fig. 4.6 $\Sigma 11$ 傾角粒界における面外引張応力時の主な空孔拡散経路.....	30
Fig. 4.7 ねじれ粒界における 853K での空孔の MSD	32
Fig. 4.8 ねじれ粒界における空孔の拡散係数のアレニウスプロット.....	33
Fig. 4.9 ねじれ粒界における空孔の移動エネルギーの頻度.....	34
Fig. 4.10 ねじれ粒界における主な空孔拡散経路.....	35
Fig. 4.11 ねじれ粒界における応力変化時の空孔拡散係数のアレニウスプロット.....	36
Fig. 5.1 $\Sigma 11$ 傾角粒界の boost MD 計算モデル	40
Fig. 5.2 ねじれ粒界の boost MD 計算モデル.....	40
Fig. 5.3 $\Sigma 11$ 傾角粒界の初期空孔位置	41
Fig. 5.4 $\Sigma 11$ 傾角粒界の空孔拡散経路	42
Fig. 5.5 $\Sigma 11$ 傾角粒界の空孔拡散係数のアレニウスプロット.....	43
Fig. 5.6 ねじれ粒界の空孔拡散係数のアレニウスプロット.....	44

 表目次

Table 3.1 計算対象の粒界の特性	15
Table 4.1 $\Sigma 11$ 傾角粒界における頻度の高いジャンプ	27
Table 4.2 $\Sigma 11$ 傾角粒界における面外引張応力時の頻度の高いジャンプ	29
Table 4.3 $\Sigma 11$ 傾角粒界における応力による移動エネルギーの変化	30
Table 4.4 $\Sigma 11$ 傾角粒界における粒界での空孔存在時間比率	31
Table 4.5 ねじれ粒界における頻度の高いジャンプ	34
Table 4.6 ねじれ粒界における面外引張応力時の頻度の高いジャンプ	36
Table 4.7 ねじれ粒界における応力による移動エネルギーの変化	37
Table 4.8 ねじれ粒界における空孔存在時間比率	37
Table 8.1 無応力 $\Sigma 11$ 傾角粒界空孔移動エネルギー	47
Table 8.2 面外 1GPa 引張 $\Sigma 11$ 傾角粒界空孔移動エネルギー	49
Table 8.3 1GPa 三軸等軸引張 $\Sigma 11$ 傾角粒界空孔移動エネルギー	51
Table 8.4 面内 (X 軸)1GPa 引張 $\Sigma 11$ 傾角粒界空孔移動エネルギー	53
Table 8.5 面内 (Z 軸)引張 $\Sigma 11$ 傾角粒界空孔移動エネルギー	55
Table 8.6 無応力ねじれ粒界空孔移動エネルギー	57
Table 8.7 面外 1GPa 引張ねじれ粒界空孔移動エネルギー	59
Table 8.8 1GPa 三軸等軸引張ねじれ粒界空孔移動エネルギー	61
Table 8.9 面内 (X 軸)1GPa 引張ねじれ粒界空孔移動エネルギー	63
Table 8.10 面内 (Z 軸)1GPa 引張ねじれ粒界空孔移動エネルギー	65

1 序論

1.1 研究の背景

今日、我が国の火力発電プラントにおいて、累積運転時間が 20 万時間を超える高経年プラントが年々増加している。そのため、補修コスト低減の観点から、高温機器の寿命延伸と検査間隔の延長が求められ、的確な余寿命評価の実施とそれに基づく保守・運用計画の策定が重要になってきている[1][2]。

高温機器の寿命の大半は、クリープボイドの発生と成長過程と言われている[3][4]。クリープボイドとは、空孔の拡散によって結晶粒界にできる孔のことである[5]。クリープボイドは、成長して連結し、微小き裂、巨視き裂を経て破壊に至る[7]。特に、蒸気タービンロータは高速回転体であり、巨視き裂の存在は許容されない[8]。クリープボイドの発生成長挙動を把握することが必要となる。

クリープ試験中断材(Cr-Mo-V 鋼)の観察から、応力軸に垂直に近い粒界にボイドが発生し、その付近に Cr や V が存在することが確認されている[1][2]。その事実から Cr や V の析出炭化物がボイド発生の核のような役割を果たしたり、応力が粒界中の空孔の振る舞いに大きく影響したりすることでボイドが発生すると考えられる。

原子の自己拡散は放射性同位体を用いた実験によって観察されてきた[9]。試料表面に異種金属、あるいは試料と同じ化学的性質の放射性同位元素の薄い層を付着させ、所定の温度 T に所定時間 t 保持(この操作を拡散アニール **diffusion anneal** という)することによって行われる。アニールの際に、表面付着層の原子は表面から直接粒内へ、あるいは粒界(薄層)に入る。粒界に入って拡散する原子は、いずれ粒界を離れ粒内に侵入する。その結果粒界で極大を取る濃度分布が形成され、その分布から粒界拡散係数が求められる。自己拡散は空孔を介して原子が移動したり、格子間原子が移動したり、欠陥なしに複数の原子が移動するリングプロセスといった機構により拡散が起こるため、実験で得られる自己拡散係数から空孔の移動エネルギーのみを抜き出すことは困難である。

よって、分子動力学(Molecular Dynamism ; 以降 MD)等の原子シミュレーションが空孔の粒界拡散を調べる重要なツールとなると考えられる。しかしながら、Fe 中の空孔拡散は 0.5eV 以上の高い活性化エネルギーを超えて起こるため、クリープ温度域(850K 程度)においては、通常分子動力学の時間スケールでは空孔拡散は扱えないという問題がある。よって、Nudged Elastic Band 法(以降 NEB)などによる反応経路解析と拡散のカイネティックモンテカルロ法(Kinetic Monte Carlo 法 ; 以降 kMC)を組み合わせたマルチスケールシミュレーションの適用が不可欠となる。従来、fcc 構造の Cu の粒界の原子について移動エネルギーを求め、面内拡散の機構を調べたものがある[10]が、活性化エネルギーが高い Fe の研究例は少ない。また、クリープ強度に重要と考えられる面外拡散や応力依存性などは調べられていない。

1.2 研究の目的

ボイド発生の解明のために、空孔が粒内から粒界を通過して移動していく過程を解明する必要がある。そのため 850K 以下における空孔拡散機構を調べ、粒内と粒界間の空孔の出入りや、空孔拡散への応力の影響を明らかにする。

2 計算手法

本章では研究で用いた解析手法の説明を行う。空孔拡散は熱活性化過程であり、MD計算が可能な ps 程度の時間スケールでは発生しない。そのため kMC や boost MD を用いる必要がある。kMC は発生する事象を予め定義することから空孔拡散に限って解析することができる。さらに、移動させる対象が空孔なので、面外拡散も扱うことができる。それに対して boostMD は実際に起きるすべての事象を解析することができるので、2つを比べることにより空孔拡散以外の機構による拡散が発生していないか調べることができる。

本研究では Fe に対して EAM 型を適用した Olsson による EAM ポテンシャル[12]を用いている。

2.1 加速化分子動力学法

分子動力学法では時間刻み Δt がフェムト秒オーダーになるため、現在の計算機を用いてもナノ秒程度の計算しか行えない。しかし本研究で扱いたい原子の拡散は熱活性化過程であり、分子動力学計算では現象が起きないか起きたとしても統計量を取るのが困難であるという問題がある。したがって原らによって提案された加速化分子動力学法を用いた[13]。

Hyperdynamics[14]では元のポテンシャル $V(\mathbf{r})$ 上のローカルミニマム(A)周りに正の boost ポテンシャル $\Delta V(\mathbf{r})$ を加える。状態遷移理論(TST)のもと、ダイナミクスの加速化を実現するためには、 ΔV は A を囲むすべての *deviding surface* においてゼロである必要がある。この条件が満たされるとき、 $V_b = V + \Delta V$ 上で実行されるダイナミクス計算の時間増分は $\Delta t_{\text{phys}} = \Delta t_{\text{MD}} e^{\beta \Delta V}$ となり、通常の MD に対する平均加速化率 b_{ave} が、統計量 $\langle e^{\beta \Delta V} \rangle_b$ として得られる。しかしながら、一般に 3N 次元のポテンシャル空間において、上記条件を満たす ΔV の構築は難しいことが知られている。Adaptive strain-boost 法では、Miron らが開発して bond-boost 法[15]をベースに、新たに strain-boost 法と adaptive アルゴリズムを用いて ΔV を構築する。

本手法では、 ΔV を原子 i に割り当てられるローカルな幾何学変数 $s_i(\mathbf{r})$ で記述する。変数 s は興味あるミクロレベルでの遷移状態が識別できるような変数とする。本研究では、応力駆動の原子プロセスを対象とするため、原子スケールで記述できる局所 Lagrangian ひずみ η_i を用いる[16]。ここで、 η_i の定義に必要なカットオフ長は、遷移状態での原子の集団性を表す活性化体積と関連付けて定義する。この原子ひずみを増幅させる boost ポテンシャルは、次のような関数型で表現する。

$$\Delta V(\mathbf{r}) \equiv \Delta V(s) = \frac{A(s_{\text{max}})}{N_b} \sum_i^{N_b} \delta V_i(s_i) \quad (2.1)$$

ここで、 s_i は η_i の Mises 形式である η_i^{Mises} [16], δV_i は原子 i に割り当てる boost ポテンシャル, N_b は boost 原子数である. $A(s_{\text{max}})$ は N_b 個の変数 s_i の最大値から成る関数であり, $s_{\text{max}} \leq q_c$ の時, $A=1-(s_{\text{max}}/q_c)^2$, $s_{\text{max}} > q_c$ の時 $A=0$ を満たす. つまり, 関数 $A(s_{\text{max}})$ は ΔV をシャットダウンする役割を果たす. よって, 全ての dividing surface で $\Delta V=0$ という hyperdynamics の前提条件を満たすには, 適切な臨界値 q_c を定める昼用がある. 一方, この q_c があまりに小さい場合, 十分な加速化が得られない. そこで本研究では, 最大の加速化効率を与える最適な $q_c=q_c^{\text{max}}$ を評価することを目的に, 次のような adaptive アルゴリズムを hyperdynamics 計算の前処理として取り込む. 本アルゴリズムでは, $\delta V_i = \alpha(s_i - q_c)^2$ (α は定数) の関数をした調和型ポテンシャルを用いて, q_c を制御しながらダイナミクス計算を行う. この時, 以下の手順に従い, q_c^{max} を決定する.

- (1) 系が遷移状態を見つけるまで q_c 値を 0 からゆっくりと増加させ, dividing surface を特徴付けるおおよその q_{div} 値を決定する.
- (2) 続いて, 系が遷移状態を見つけるまで q_c 一定のシミュレーションを実施する. この時, q_{div} よりやや小さな値の q_c を用いる. シミュレーション中, boost ポテンシャルの境界(すなわち, $s_{\text{max}}=q_c$)に系が達した時, quenching 等を施すことで, 境界がローカルミニмум A と B のどちらに属するかを判定する.
- (3) 境界が A 領域側にあることを保証するような最大の q_c 値を探索する. 統計的な観点から, ある q_c から得られる 5 つの異なるトラジェクトリー全てについて上記条件を満たすとき, $q_c=q_c^{\text{max}}$ と決定する.

Adaptive strain-boost 法では, 本アルゴリズムより適切な q_c^{max} を選んだ後, 一定 $q_c(=q_c^{\text{max}})$ の条件のもと, $\delta V_i = V_{\text{max}}(1-(s_i/q_c)^2)$ の boost ポテンシャル関数を用いて, 従来同様の hyperdynamics 計算を実行する.

本研究においては bond boost 法を, 最近接原子数が 8 個以外の原子に対して適用することによって加速化を行った.

2.2 移動エネルギー

2.2.1 平均二乗変位

MD や kMC シミュレーションにより, 拡散により粒子がどのくらいの距離を動いたかを表す平均二乗変位 (Mean Square Displacement; 以下, MSD) を計算する. MSD とは, 時刻 t における各粒子の移動距離の二乗を, 粒子数で割ることで平均したものである [21].

$$\text{MSD} = \frac{1}{n} \sum_i^n |r_i(t) - r_i(0)|^2 \quad (2.2)$$

ここで, n は粒子数である. 本研究では空孔を移動対象としているため, 原子空孔数と

した。

2.2.2 拡散係数

シミュレーションによって求めたMSD の値から、アインシュタインの式により温度毎の自己拡散係数を計算する。

$$D = \frac{\text{MSD}}{6t} \quad (2.3)$$

ここで、 D は自己拡散係数を、 MSD は時刻 t での平均二乗変位を表す。平均二乗変位は t が小さいときに非直線的な増加を示し、大きな t では t に比例した直線的な増加を示すため、十分に t を大きくとった際の近似直線の傾きから自己拡散係数を計算できる[21]。

ただし、今回は空孔を拡散対象として kMC 計算をしていることや、クリープ試験中の結晶粒界付近の空孔濃度は不明であることから、空孔一個あたりの拡散係数を求めている。拡散係数の単位は $[\text{\AA}^2/\text{s}]$ である。

2.2.3 移動エネルギーの算出

活性化エネルギーとは反応が起きるのに必要な活性化障壁のエネルギーのことを言う。自己拡散が主に空孔を介して起こる場合、実験において測定される自己拡散係数は空孔濃度に依存するが、熱平衡濃度 N_v は

$$N_v = \exp\left(\frac{\Delta S_{\text{vib}}}{k}\right) \exp\left(-\frac{E_{\text{vf}}}{kT}\right) = A \exp\left(-\frac{E_{\text{vf}}}{kT}\right) \quad (2.4)$$

と表される[20]。ここで ΔS_{vib} は空孔の形成に伴うエントロピーの変化、 E_{vf} は空孔形成エネルギー、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。通常 ΔS_{vib} は温度による変化が小さいので A を定数とした。

原子が活性化障壁 E_{mig} を超えて隣接する安定位置に移動するとき、その発生頻度 P は

$$P = \nu \exp\left(\frac{\Delta S_m}{k}\right) \exp\left(-\frac{E_{\text{mig}}}{kT}\right) = D_0 \exp\left(-\frac{E_{\text{mig}}}{kT}\right) \quad (2.5)$$

と表される。ここで ν は原子の振動数、 ΔS_m はエントロピーの変化であり、位置や温度による変化が少ないものとして定数の頻度因子 D_0 をおく。

空孔による自己拡散はとなりに空孔がある原子しか起こし得ない。すなわち、自己拡散係数は空孔の濃度に比例することになる。

拡散係数 D は、

$$D = a^2 N_v D_0 \exp\left(-\frac{E_{\text{mig}}}{kT}\right) = a^2 A D_0 \exp\left(-\frac{E_{\text{mig}} + E_{\text{vf}}}{kT}\right) \quad (2.6)$$

と表される。ここで a は一回のジャンプによる移動距離の平均である。熱平衡濃度の空孔が存在する場合、実験で求められる自己拡散係数 D をアレニウスプロットして求められる活性化エネルギー E_{act} は

$$E_{\text{act}} = E_{\text{vf}} + E_{\text{mig}} \quad (2.7)$$

であることがわかる。

熱平衡濃度は、熱力学的に最も安定な空孔濃度であり、常にその濃度で空孔があるということではないことに注意が必要である。本研究の対象のようなクリープ変形中は平衡状態ではないので熱平衡濃度で空孔が存在しているわけではなく、空孔濃度は不明である。そのため、仮にクリープ変形中の試料に対して自己拡散係数を求めたとしても、 E_{vf} に相当する値が不明のため、 E_{mig} はわからない。一方本研究において空孔数は一定であるため空孔濃度が温度によって異なる効果を除くことができる。

E_{act} と E_{mig} を明確に区別するため、移動の活性化エネルギーを移動エネルギー E_{mig} と呼ぶことにする。

空孔の拡散係数を D とすると、

$$\begin{aligned} D &= a^2 v \exp\left(\frac{\Delta S_{\text{m}}}{k}\right) \exp\left(-\frac{E_{\text{mig}}}{kT}\right) \\ &= D_0 \exp\left(-\frac{E_{\text{mig}}}{kT}\right) \end{aligned} \quad (2.8)$$

ここで、 ΔS_{m} はエントロピー、 a は拡散において一回のジャンプによる移動距離の平均値である[20]。 ΔS_{m} , a の温度による変化は小さいため、定数であると仮定し、頻度因子 D_0 として表した。また、 E_{mig} は系全体で実質的に拡散に要しているエネルギーを表す、移動の活性化エネルギーである。

拡散係数がこの式に従うならば、横軸を温度の逆数、縦軸を拡散係数の対数表示とすると拡散係数は直線上にプロットされるはずである。よってその傾きから移動エネルギーを計算することが出来る。

2.3 Kinetic Monte Carlo Method

Kinetic Monte Carlo Method(以下, kMC 法) では, NEB法によって求めた移動エネルギーをもとに, 各事象がポアソン過程に従うと仮定し確率的に取り扱うことで解析を行う. 事象の発生頻度 P は

$$P = \nu \exp\left(\frac{\Delta S_m}{k}\right) \exp\left(-\frac{E_{mig}}{kT}\right) = D_0 \exp\left(-\frac{E_{mig}}{kT}\right) \quad (2.9)$$

と表される. ここで ν は原子の振動数, ΔS_m はエントロピーの変化, k はボルツマン定数, T は系の温度であり, 位置や温度による変化が少ないものとして定数の頻度因子 D_0 をおく. 本研究では $D_0=10^{13}$ とした.

通常のkMC法のアルゴリズムは以下のようなになる.

1. 初期配置を作成する
2. 全ての事象について発生頻度 P 計算し, 疑似乱数 χ_1 を用いて発生する事象を選択する.
空孔の拡散においては空孔の移動先となる隣接原子ごとにその発生頻度が計算できる.
3. 疑似乱数 χ_2 を発生させ, 時間ステップ Δt を計算する.

$$\Delta t = -\frac{\ln(\chi_2)}{\sum P} \quad (2.10)$$

4. 選択した事象により, 原子を動かす.
5. 2 から 4 を繰り返す

以上のアルゴリズムにより kMC シミュレーションを行うと MD スケールの時間では発生しない現象も扱うことができる. さらに, 起こりうる事象を予め定義することから, 拡散のような複数の機構が関係している現象において, 空孔拡散だけといった特定の機構の寄与を調べるのが可能となる.

空孔が移動する際に実際の現象としては原子が空孔と逆に移動している. その移動する原子は空孔の移動先の原子であるため, 反復的な移動を除けば毎ステップ異なる原子が移動する. 空孔が粒界領域内にとどまり続け粒内には移動しない場合であっても, 空孔は粒界面と完全に平行に進むわけではなく, 面外方向の成分を持った移動を起こす. そして空孔と位置を交換して移動する原子は面外方向への成分を含む移動を起こす. す

なわち、空孔の変位で MSD を計算した場合は面外方向の変位が小さいままなのに、原子の変位で MSD を計算した場合多数の原子が面外方向の変位を持つため、空孔の MSD 以上の値を持つことになる。面外方向の空孔の拡散係数が面内方向の空孔の拡散係数よりも小さく、移動エネルギーが大きい場合、空孔の面外方向への移動による原子の MSD は面内方向の移動による MSD よりも小さくなり、空孔の移動エネルギーを原子の自己拡散の MSD から評価することができなくなる。よって空孔を移動対象とした kMC では、面外方向の空孔拡散係数や移動エネルギーを評価することができない。

また、面内拡散であっても空孔の拡散係数と原子の自己拡散係数は一致しない。空孔の拡散はランダムウォークであるが、原子の拡散には結晶構造によって異なる“相関があるウォーク”である。一般に相関係数は 0.5~1 程度の値であり、温度による変化は小さい。[9]

また、空孔が面内をランダムウォークし、初期位置へ戻ってきた場合、空孔の変位は 0 である。しかし、空孔が通った部分の原子は隣接位置と交換しているため変位の二乗の合計は 0 にならない。よって MD 等の手法で算出した原子の自己拡散係数と kMC で算出した空孔の拡散係数とを比較する場合、拡散係数の値自体を比較するのではなくそのアレニウスプロットから求めた移動エネルギーを比較するべきである。

2.4 解析プログラム

MD 法及び、NEB 法の解析プログラムとしては、当研究室で使用しているものを一部改良して用い、kMC 法の解析プログラムとしては自作したものをを用いた。

ビジュアライゼーションソフトウェアには、フリーウェアの原子配列可視化ソフトである Atom Eye を使用した。

3 粒界を含む kMC シミュレーション手法

3.1 kMC 高速化

系の中に発生確率が低い現象と高い現象が同時に存在すると、発生確率の高い現象ばかり発生して発生確率の低い現象はほとんど起きず、現象が進まなくなってしまうという事態に陥ることがある。結晶粒界では空孔が存在しやすい原子位置があり、ある二つの隣接する空孔位置 i と j の間の移動エネルギー E_{ij} と逆に移動するときの移動エネルギー E_{ji} が非常に小さい場合、 i と j の位置を往復し続けてしまう。単空孔の移動のみに注目する本研究において、元の位置に戻るという事象は移動しないことと等価であるので解析の障害になる。

この解決法として一つ前のステップにいた位置にその次のステップで直接戻ることはないというルールを導入した。 i, j, k は隣接する原子位置とする。

- ・ i から j に遷移してきた。
- ・ i から j に移ったあと、直後に i に戻ることが有りうるが、それは i に居続ける(遷移なし)と変わらないので禁止する
- ・ j に移ったら直後に i 以外の k に行き、 j に戻ってきた後に i にまた戻るのは許可する

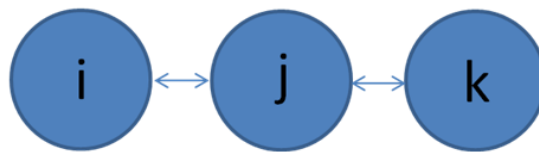


Fig. 3.1 状態遷移

このルールを適用した場合、 j から k に遷移する頻度は j と k 間の移動エネルギーだけではなく、 i から j への頻度、 j から k 以外へ行く頻度にも依存することになる。さらに、最初に i に戻ってしまうことを禁止しているのもその分各状態に留まる時間を長くすることになる。このルールは空孔同士が接触して反応を起こすといった場合には適用不可能であることに注意が必要である。

このルールを適用することで、反復的な遷移を低減することが可能となり、空孔の移動を把握しやすくなるというメリットもある。

$i \rightarrow j$ 遷移頻度を P_{ij} 他も同様に定義し、 i から出る頻度の合計を O_i と定義する。すなわち

$$O_i = \sum_j P_{ij} \quad (3.1)$$

である.

一度も k と j の間の反復的な遷移が無く, $i \rightarrow j \rightarrow k \rightarrow (j \text{ 以外})$ と遷移する場合の確率 P_{1k} とすると

$$P_{1k} = \frac{P_{j,k}}{O_j - P_{ji}} \times \frac{O_k - P_{kj}}{O_k} \quad (3.2)$$

よって一度も反復的な遷移がなく事象が進む確率 P_1 は

$$P_1 = \sum_{k \neq i} P_{1k} \quad (3.3)$$

$j \rightarrow k \rightarrow j$ といった反復的な遷移が 1 回以上起こって j にいる場合に次に $j \rightarrow k \rightarrow j$ 以外と遷移する場合の確率 P_{2k} は

$$P_{2k} = \frac{P_{jk}}{O_j} \times \frac{O_k - P_{kj}}{O_k} \quad (3.4)$$

よって動的な遷移が 1 回以上起こって j にいる場合に事象が進む確率 P_2 は

$$P_2 = \sum_k P_{2k} \quad (3.5)$$

j からの遷移先として i を選択する確率 P_i は

$$P_i = (1 - P_1) \times \frac{P_{ji}}{O_j} \times \frac{(O_i - P_{ij})/O_i}{P_2} \quad (3.6)$$

i 以外の k を選択する確率 P_k は

$$P_k = \frac{P_{jk}}{O_j - P_{ji}} \times \frac{(O_k - P_{kj})}{O_k} + (1 - P_1) \times \frac{P_{jk}}{O_j} \times \frac{(O_k - P_{kj})/O_k}{P_2} \quad (3.7)$$

これは確率であって頻度ではないことに注意が必要である.

i から j に遷移してきた場合の j の時間ステップ T_{ij} の期待値は, 通常的时间ステップ

よりも大きくなり,

$$T_{ij} = \frac{1}{O_j} \sum_{k \neq i} \frac{P_{jk} \times (O_k - P_{kj})}{(O_j - P_{ji}) \times O_k} + \left(\frac{1}{O_j} + \frac{\sum_k \frac{P_{jk}}{O_j} \times \left(\frac{1}{O_j} + \frac{1}{O_k} \right)}{\sum_k \frac{P_{jk}}{O_j} \times \left(1 + \frac{P_{kj}}{O_k} \right)} \right) \times \left(1 - \sum_{k \neq i} \frac{P_{jk} \times (O_k - P_{kj})}{(O_j - P_{ji}) \times O_k} \right) \quad (3.8)$$

となる. 式の前半が一度も k と j の間の反復的な遷移が無く, $i \rightarrow j \rightarrow k \rightarrow (j \text{ 以外})$ と遷移する場合の時間とその確率, 後半が反復的な遷移がある場合の時間と確率を表す.

Fe bcc 単結晶において空孔を 1 個導入し, 通常の kMC と高速化を用いた kMC を行なった.

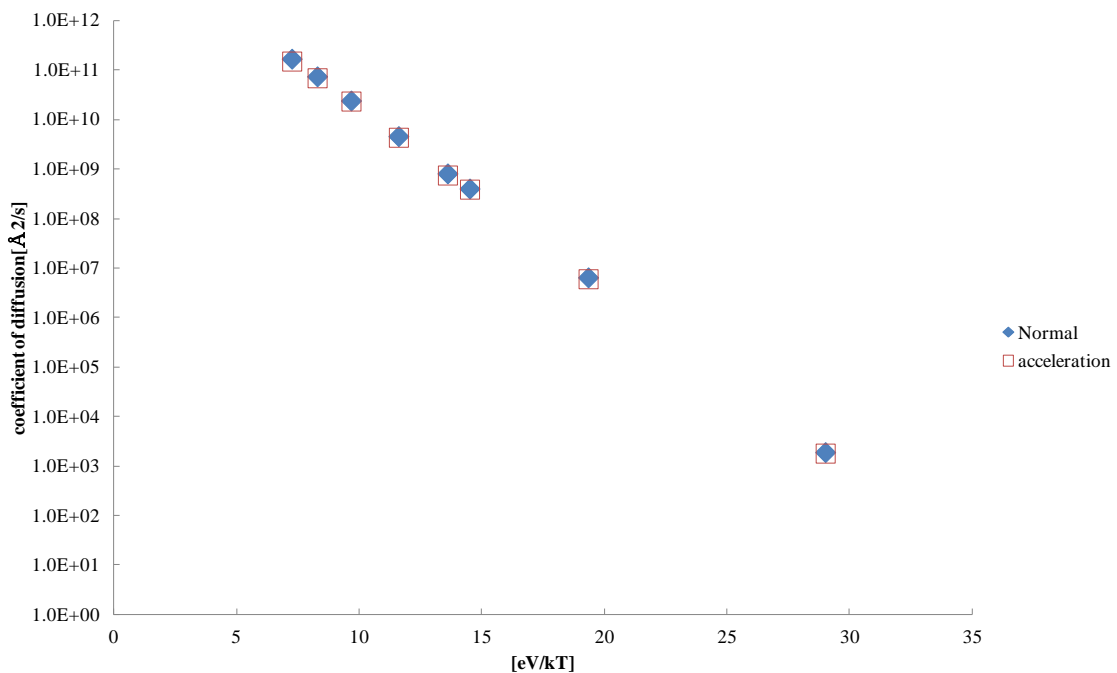


Fig. 3.2 通常の kMC と高速化した kMC の拡散係数の比較

空孔 1 個あたりの拡散係数 [$\text{\AA}^2/\text{s}$], 横軸は温度 T として逆数 [eV/kT] としている. 拡散係数やその傾きである移動エネルギーとも一致している. 次に $\Sigma 11$ 傾角粒界において後述する手法で通常の kMC と高速化を用いた kMC を行なった. 853K で 10 回計算を行って加算した MSD を示す.

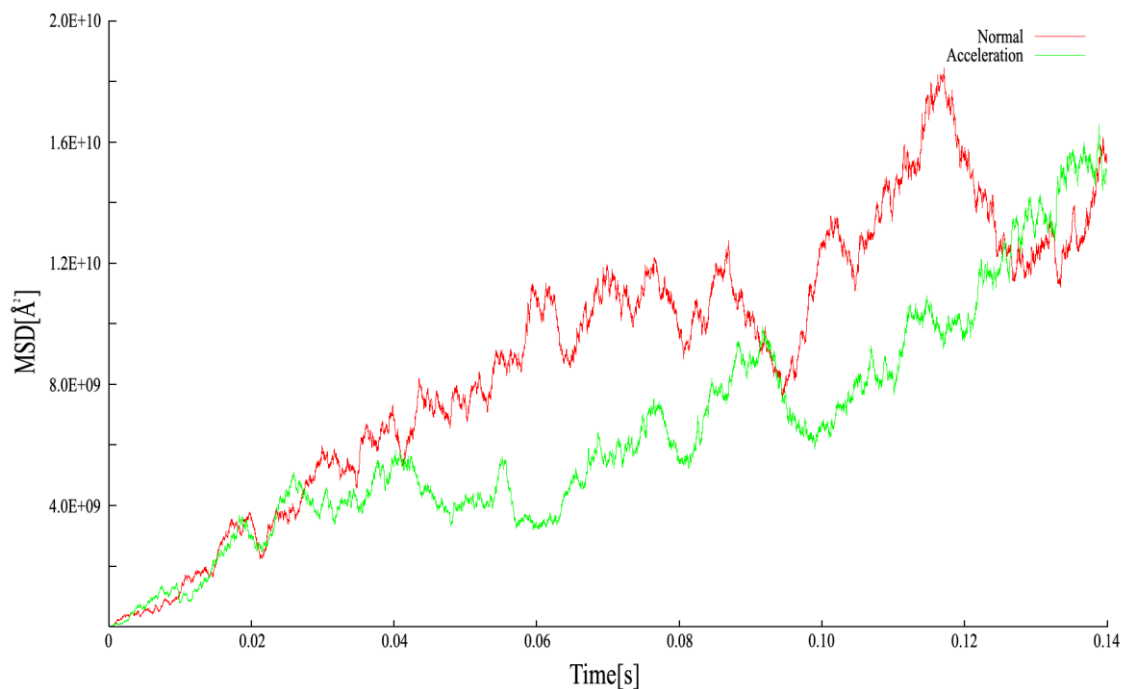


Fig. 3.3 通常の kMC と高速化した kMC の MSD の比較

横軸は時間[s], 縦軸は $\text{MSD}[\text{\AA}^2]$ である. MSD の傾きはよく一致しており, 高速化の正当性が確認された.

反復的な遷移を低減することにより, 空孔移動経路を観察しやすくなるというメリットもあるため, 以下の解析ではすべこのルールを用いた kMC を行なっている.

3.2 計算対象

結晶粒界はその構造によりねじれ粒界や傾角粒界, 大傾角粒界や少傾角粒界, 対応粒界やランダム粒界といったように分類される. そのうち本研究では以下の粒界を用いた.

Table 3.1 計算対象の粒界の特性

	粒界面	傾角軸	misorientation[°]	粒界エネルギー[mJ/m ²]
$\Sigma 11$ 傾角粒界	(1 -1 3)	[110]	129.5	1119.96
ねじれ粒界	(0 1 0)	[010]	53.13	1902.07

Fig. 3.4 に α Fe において [110] を傾角軸とした傾角粒界の misorientation と粒界エネルギーの関係を示す. 日本原子力研究開発機構 都留智仁氏に計算データを提供していただいた.

これは今回用いた Olsson による EAM ポテンシャルではなく, Ackland による EAM ポテンシャルを用いて計算した結果を \circ で, DFT による結果を \square で示している.

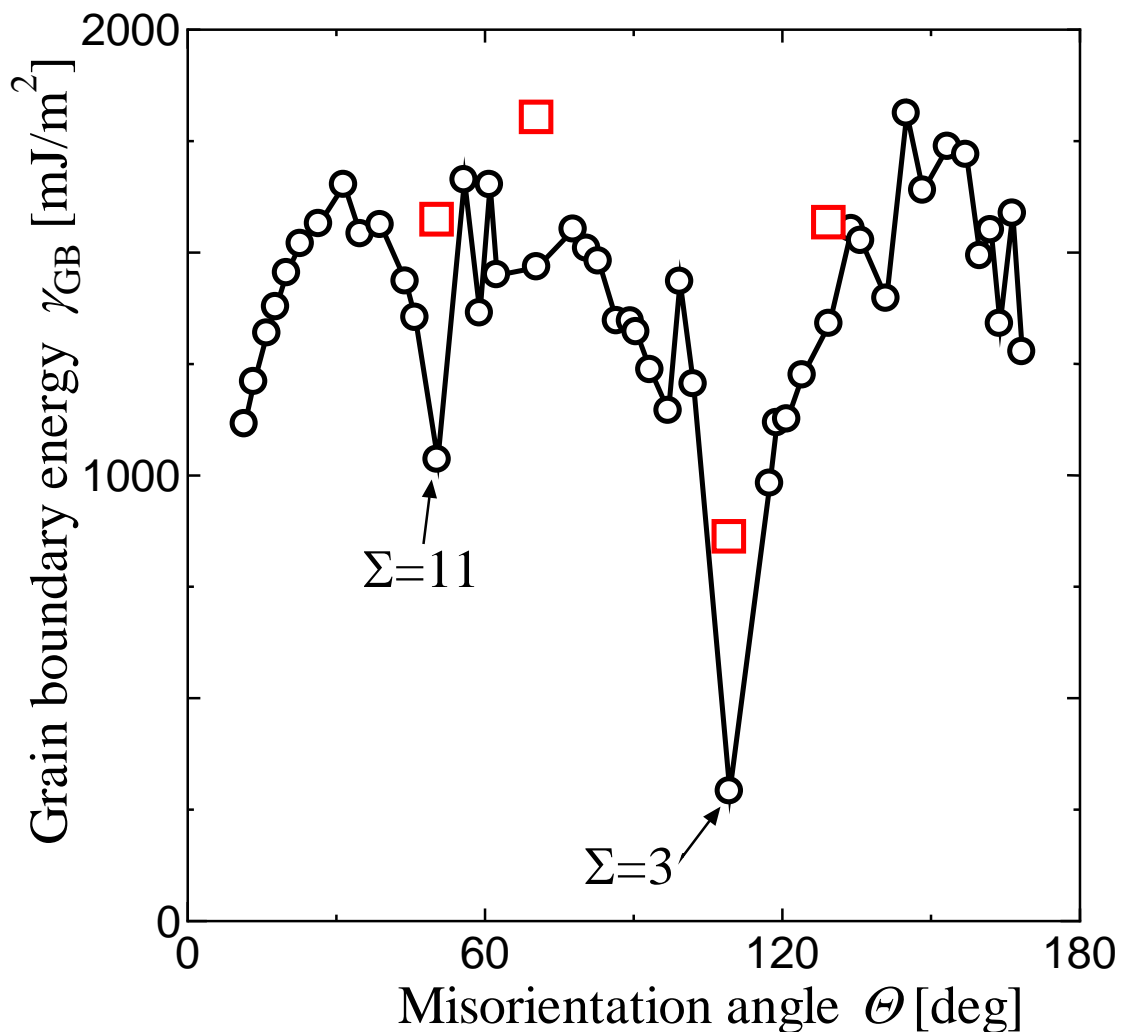


Fig. 3.4 [110]を軸とした傾角粒界の粒界エネルギーの変化

熱処理やクリープを経た多結晶体は比較的粒界エネルギーが低い粒界が多くなっていると考えられること、計算上単位計算セルが大きくなりすぎるのは避けることから解析対象として $\Sigma 11$ 傾角粒界を選択した。

misorientation が 109.4° の $\Sigma 3$ 粒界を避けたのは極端な低エネルギー粒界であり、特殊な例であると考えたためである。

ねじれ粒界においては原子位置の種類が少ない粒界として misorientation が 53.13° の粒界を選択した。

3.3 kMC 計算方法

結晶粒界と単結晶の kMC シミュレーションの違いのうち、最も影響が大きいのは、

移動エネルギー E_{mig} が原子空孔の位置と遷移先の組み合わせによって異なるという点である。そのため移動エネルギーを定数として kMC を解析することはできず、空孔の位置と遷移先の組み合わせによって決めなければならない。全ての原子間において NEB を行えばその値は求まるが、それでは組み合わせが膨大になり現実的でない。

しかし計算に用いる粒界には規則性があり、環境が同じ原子位置数種類に分類できる。そもそも粒界構造を作成する際に単位セルを定義して作成するため、そのセルに含まれる原子数程度の種類の原子位置に分類することができる。よって原子の種類を定義し、

それらすべての組み合わせに対する移動エネルギーを NEB によって計算すれば全ての原子位置の組み合わせについて移動エネルギーを求めることが可能になる。本研究においては原子空孔は原子の位置に存在するものと仮定し、移動エネルギーは NEB によって求めた最小エネルギー経路のうちエネルギーの最小値と最大値の差を移動エネルギーとした。

3.4 結晶粒界領域の定義

従来から結晶粒界幅は数 Å であると言われてきた[9]。Fig. 3.5 にねじれ粒界において空孔とエネルギーが結晶粒界から離れるにつれてどのように変わっていくかを示した。各ローカルミニマム間のエネルギー障壁が移動エネルギーである。

これにより結晶粒界から 4Å 以内では移動エネルギーの変化が大きく、結晶粒内と同じ値として kMC を行えないことがわかる。

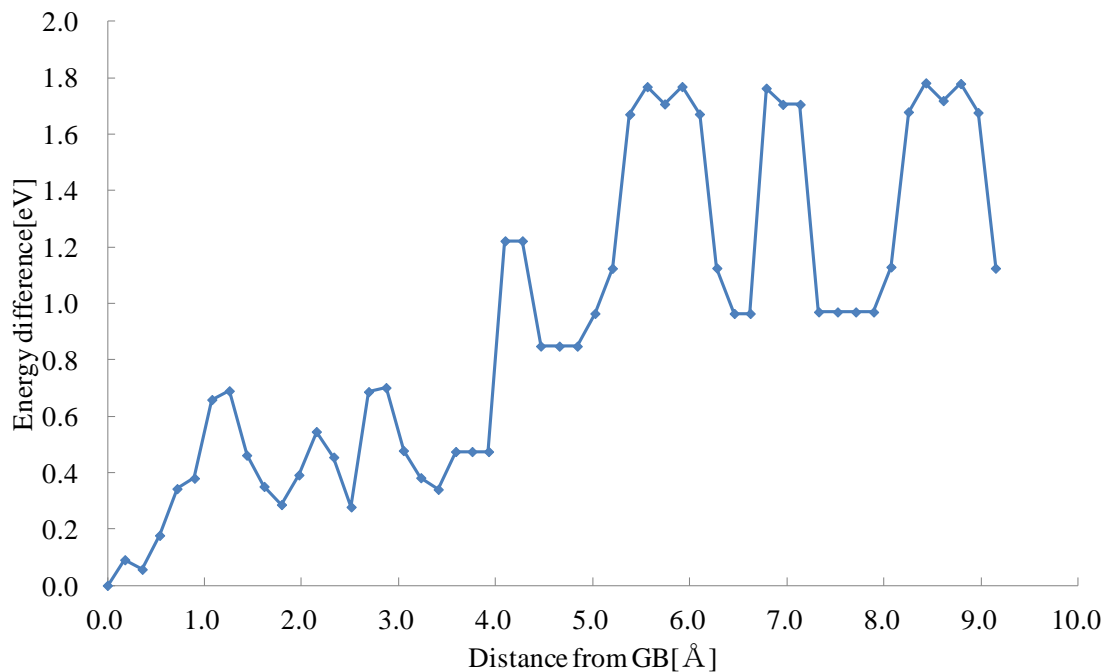


Fig. 3.5 粒界と空孔の距離によるエネルギーの変化

結晶粒内における第二近接原子間の距離は格子定数と一致し、 2.87\AA である。よって緩和済の各粒界において、 2.87\AA 未満の原子位置を隣接原子と定義し、交換する可能性のある位置とした。

3.4.1 $\Sigma 11$ 傾角粒界

$\Sigma 11$ 傾角粒界での計算方法について述べる。Fig. 3.6のように原子を配置した。色は配位数を表す。

粒界面は(1 -1 3)であり、傾角軸は[110]、misorientationは 129.5° の粒界で計算セルサイズは(37.82\AA , 53.25\AA , 32.69\AA)である。計算セル内にFe原子を5504個含み、X-Z面内に結晶粒界が存在し、Y軸が面外方向となる。計算においてはX,Y,Zの三方向に周期境界条件を適用した。

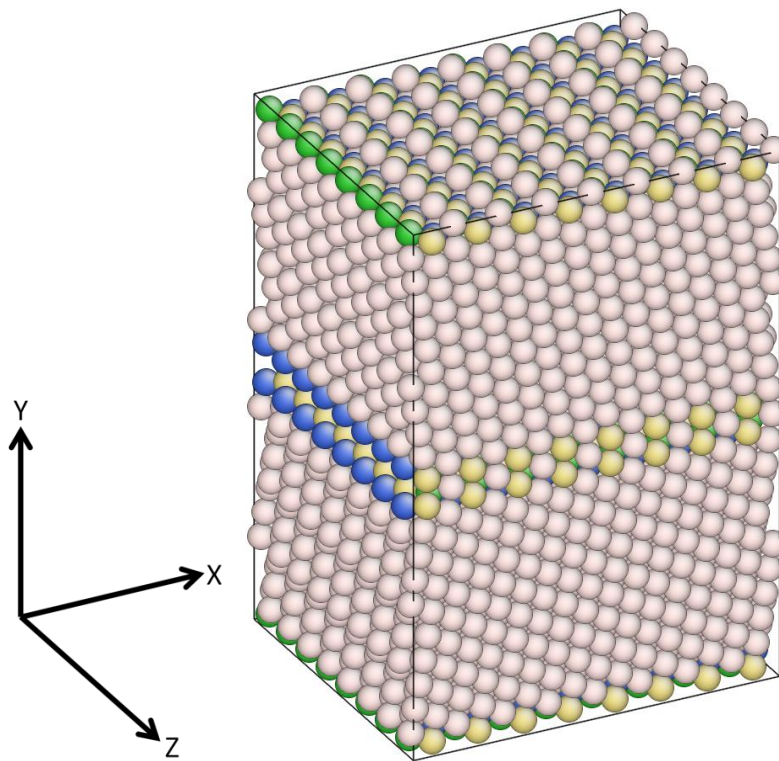
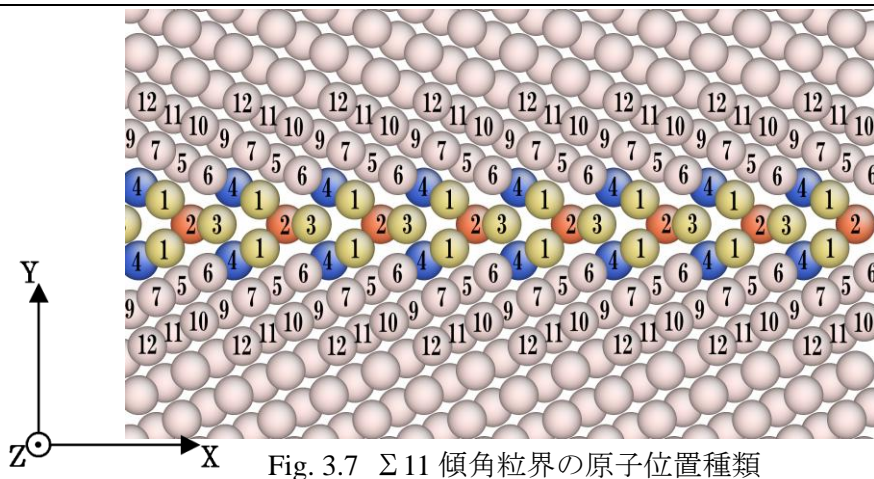


Fig. 3.6 $\Sigma 11$ 傾角粒界

粒界の生成において、結晶粒内の構造を傾けて生成すると近すぎる原子が発生する。そのため、緩和前の構造で、結晶における第一隣接原子間距離である 2.485\AA よりも接近している原子は消去し、その中間位置に原子を置いた。

粒界の原子を一つ取り除くことで空孔を導入した. 853K で MD 計算を 10.80ns 行い、その間粒界構造が保たれることを確認した。

結晶粒界領域の原子を Fig. 3.7 のとおり定義する。

Fig. 3.7 $\Sigma 11$ 傾角粒界の原子位置種類

このうち結晶粒界から 4\AA 以内の原子は 7 までであるが、7 からジャンプする可能性がある原子は 12 までであるので、1~12 までの原子について、隣接原子とのジャンプの際の移動エネルギーを計算した。例えば、1 の位置に空孔が存在した場合、その隣接原子は 1, 2, 左の 3, 右の 3, 4, 5, 左の 6, 右の 6, 7 の位置にある 9 個の原子である。同様に 1~12 の位置に空孔があったときにその隣接原子位置への移動エネルギーを求めれば、結晶粒界中を含むモデルの全ての空孔移動経路の移動エネルギーを求めることができる。

結晶粒内の移動エネルギー E_{migbulk} は NEB で求めた 0.85eV としている。粒内の原子位置と粒界領域内の原子位置間でジャンプする場合は、粒内での空孔形成エネルギーを E_{vfbulk} 、結晶粒界領域内の空孔形成エネルギーを E_{vfGB} 、粒内から粒界領域への移動エネルギーを $E_{\text{mig(bulk}\rightarrow\text{GB})}$ 、粒界領域から粒内への移動エネルギーを $E_{\text{mig(GB}\rightarrow\text{bulk})}$ として、

$$E_{\text{mig(bulk}\rightarrow\text{GB})} = E_{\text{migbulk}} - \frac{(E_{\text{vfbulk}} - E_{\text{vfGB}})}{2} \quad (3.9)$$

$$E_{\text{mig(GB}\rightarrow\text{bulk})} = E_{\text{migbulk}} + \frac{(E_{\text{vfbulk}} - E_{\text{vfGB}})}{2} \quad (3.10)$$

と定義する。空孔形成エネルギーは、空孔が安定位置にある場合の系全体のエネルギーを表すために便宜的に用いている。

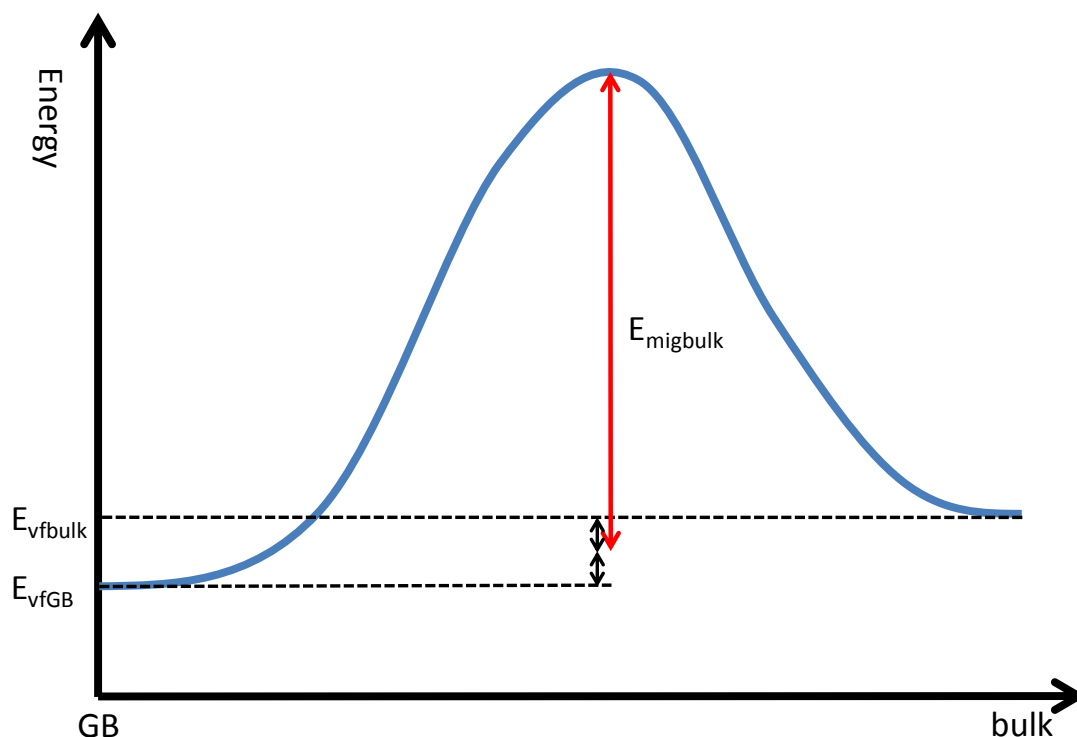


Fig. 3.8 粒界と粒内をまたぐ移動エネルギーの扱い

$i \rightarrow j$ と遷移する場合の移動エネルギーと $j \rightarrow i$ と遷移する場合の移動エネルギーの差が i と j の空孔形成エネルギーの差に相当する。ある位置の空孔が他の位置に遷移する場合、経路によって差が出ることはない。しかし NEB には計算誤差があるため、全てのジャンプパターンについて計算すると経路による違いが出てしまう。

そのため、まず各位置での空孔形成エネルギーを計算し、重複しない組み合わせについて移動エネルギーを計算したあと、空孔形成エネルギーの差から逆への移動エネルギーを求めた。移動する原子の組み合わせとその移動エネルギーは付録に記した。

3.4.2 ねじれ粒界

ねじれ粒界での計算方法について述べる。Fig. 3.9 のように原子を配置した。色は配位数を表す。

粒界面は(010)であり、傾角軸は[010]、misorientation は 53.13° の粒界で計算セルサイズは(44.78Å, 47.13Å, 44.78Å)である。計算セル内に Fe 原子を 7840 個含み、X-Z 面内に結晶粒界が存在し、Y 軸が面外方向となる。計算においては X, Y, Z の三方向に周期境界条件を適用した。

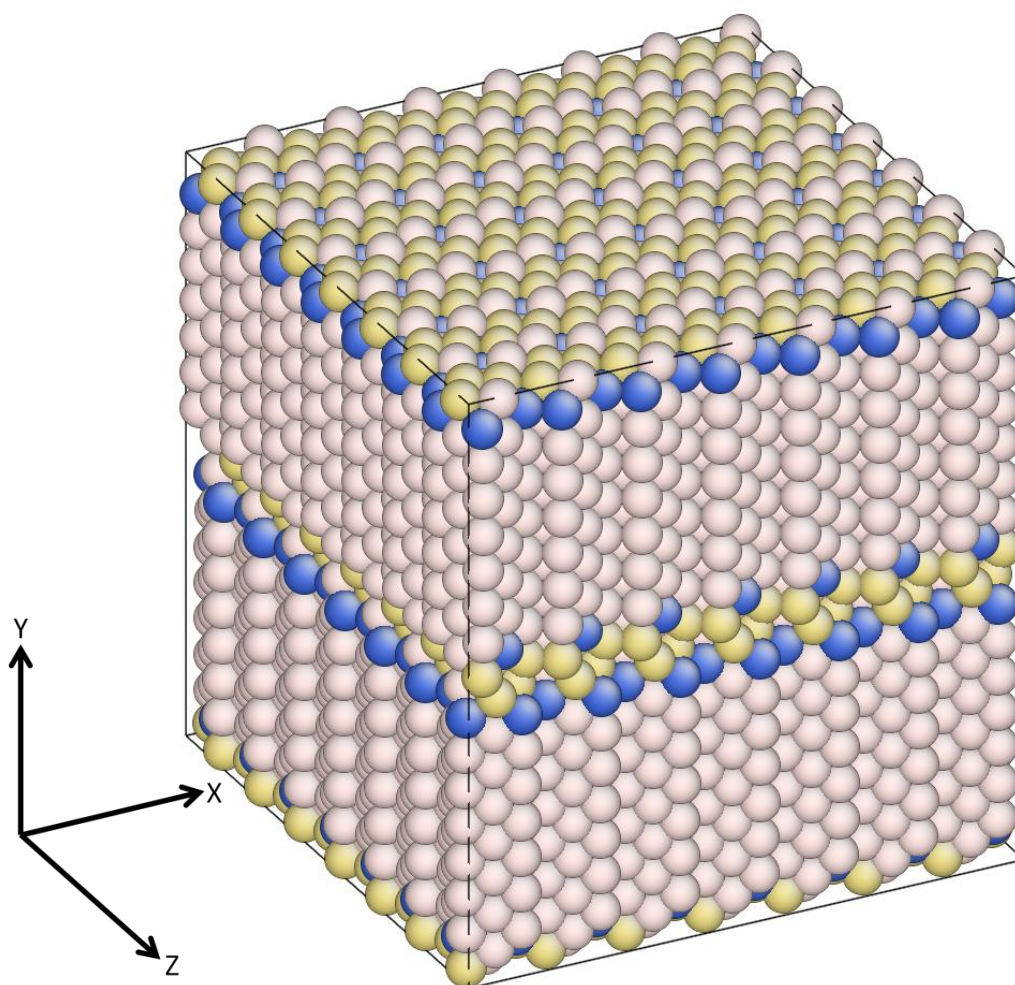


Fig. 3.9 ねじれ粒界

ねじれ粒界の場合は粒界面内に平行な面内に含まれる原子について原子の位置を定義することが出来る。緩和前の各層の間の距離は格子定数の半分の 1.435 \AA なので、第三層までが 4 \AA 以内に含まれる。 $\Sigma 11$ 傾角粒界では、 4 \AA 以内の原子に隣接する原子まで結晶粒内とは区別して計算したが、ねじれ粒界では原子位置の種類が多く、組み合わせが膨大になる。そのため第三層までの原子に対して位置を定義した。

Fig. 3.10 は粒界面に最も近い面，第二層目が Fig. 3.11，第三層目が Fig. 3.12 である。すなわち，Fig. 3.10 の面は Fig. 3.11 の面と，Fig. 3.10 を Y 軸まわりに 53.13° 回転させた面に挟まれている。

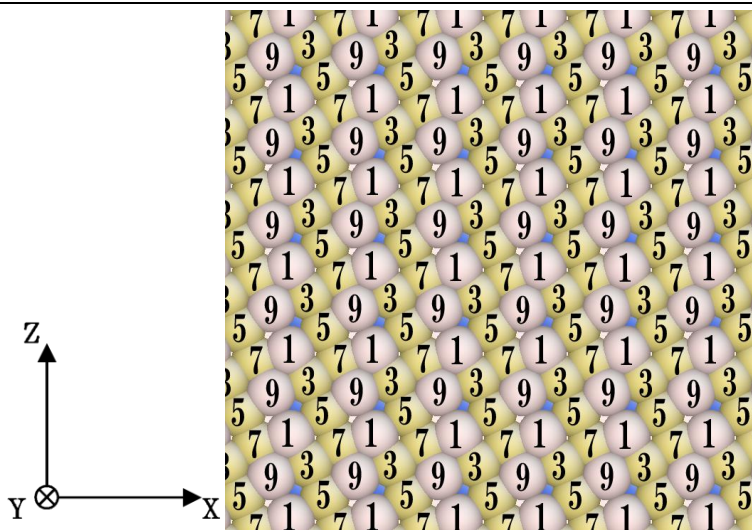


Fig. 3.10 ねじれ粒界の原子位置種類 1

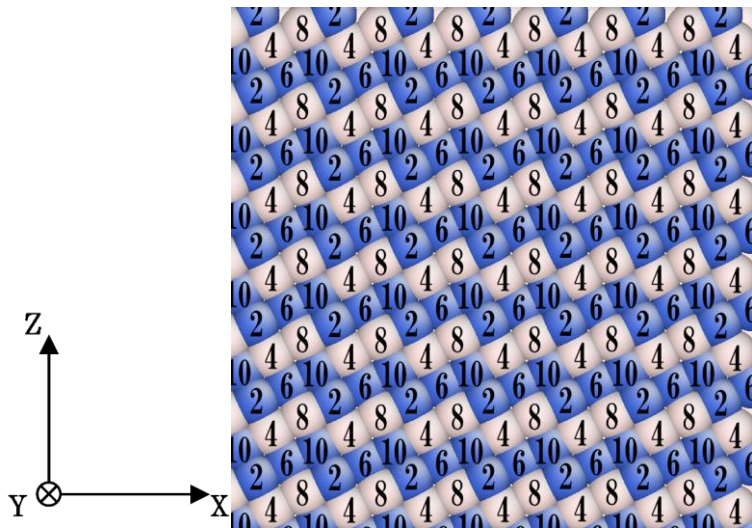


Fig. 3.11 ねじれ粒界の原子位置種類 2

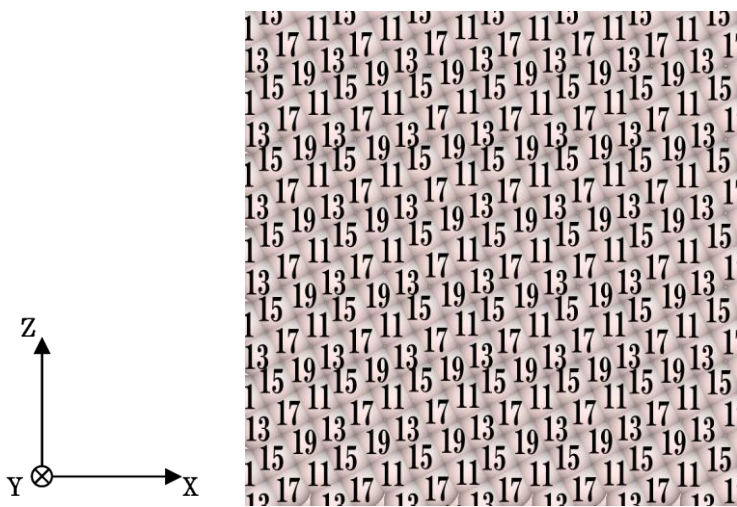


Fig. 3.12 ねじれ粒界の原子位置種類 3

3.5 応力依存性

応力がかかっている状態での計算をする場合、その応力をかけた場合のセルサイズに変形させて NEB 計算を行い、移動エネルギーを算出する。

応力なし、X, Y, Z 方向それぞれに 1GPa 引張、1GPa の 5 ケースについて計算を行った。

実際にクリープが発生するような状況ではマクロな応力は数十～数百 MPa しか負荷されないが局所的には結晶の異方性による応力集中で約 1.5 倍の応力がかかり、さらに結晶粒界付近に析出炭化物などが存在すると歪の蓄積により応力集中が発生する。さらに計算誤差も考慮し応力の効果に注目するため 1GPa の応力をかけた。

実際の結晶粒界の多くはこれほどまでに規則性があるわけではないが、実験からも結晶粒界には面内にも異方性があることがわかっている[9]。つまりある程度規則的な配列になっているといえる。そのため、構造の周期性を仮定して kMC を行うことは妥当だと考えられる。

4 計算結果と考察

4.1 $\Sigma 11$ 傾角粒界

$\Sigma 11$ 傾角粒界について行った解析について述べる.

kMC シミュレーション条件

頻度因子 : 10^{13}

温度 : 400K, 600K, 800K, 853K, 1000K, 1200K, 1400K, 1600K

粒界領域中の位置 3 の原子を取り除くことで空孔を一個導入

約 10^8 ステップ計算することになる時間を指定して, その指定時間の 0.0001 倍の時間がたつごとに MSD の値を記録. すなわち 10000 回記録しておく.

計算に用いるランダム関数の seed を変化させて 10 回計算し, MSD を加算する.

Fig. 4.1 に 853K, 無応力で 10 回加算した MSD の計算結果を示す. 横軸は時間[s], 縦軸 MSD[\AA^2]であり, フィッティングした一次関数も示す.

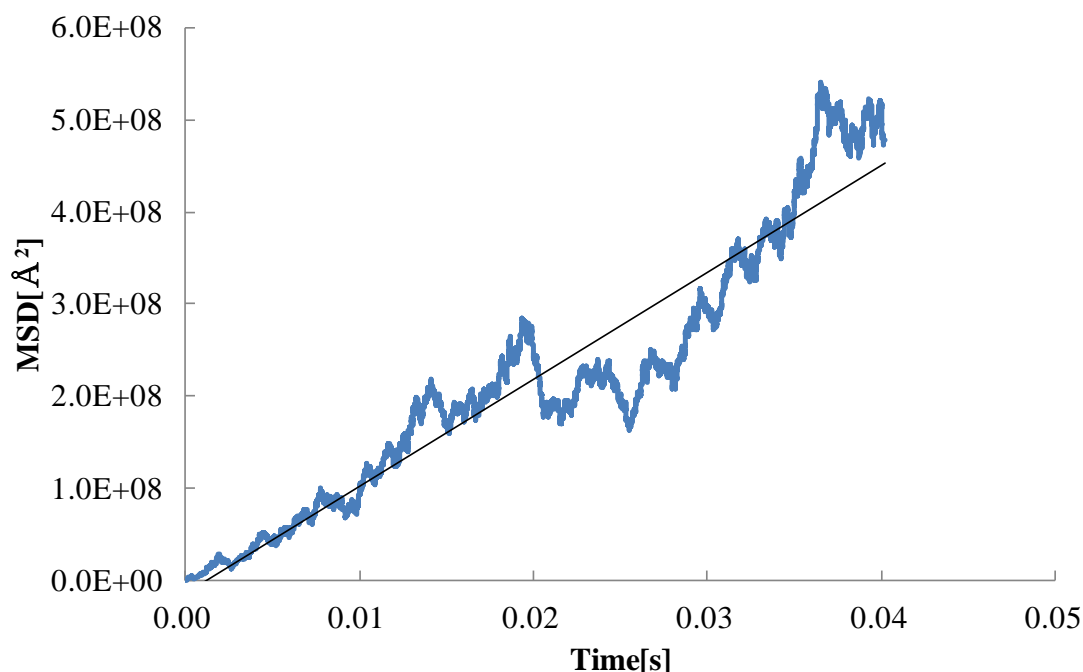


Fig. 4.1 $\Sigma 11$ 傾角粒界における 853K での空孔の MSD

アインシュタインの式より, この MSD の傾きが拡散係数に対応する. X, Y, Z 方向それぞれの値も計算可能である.

各温度において計算し, 方向ごとに空孔一個あたりの拡散係数をアレニウスプロットしたものが Fig. 4.2 である.

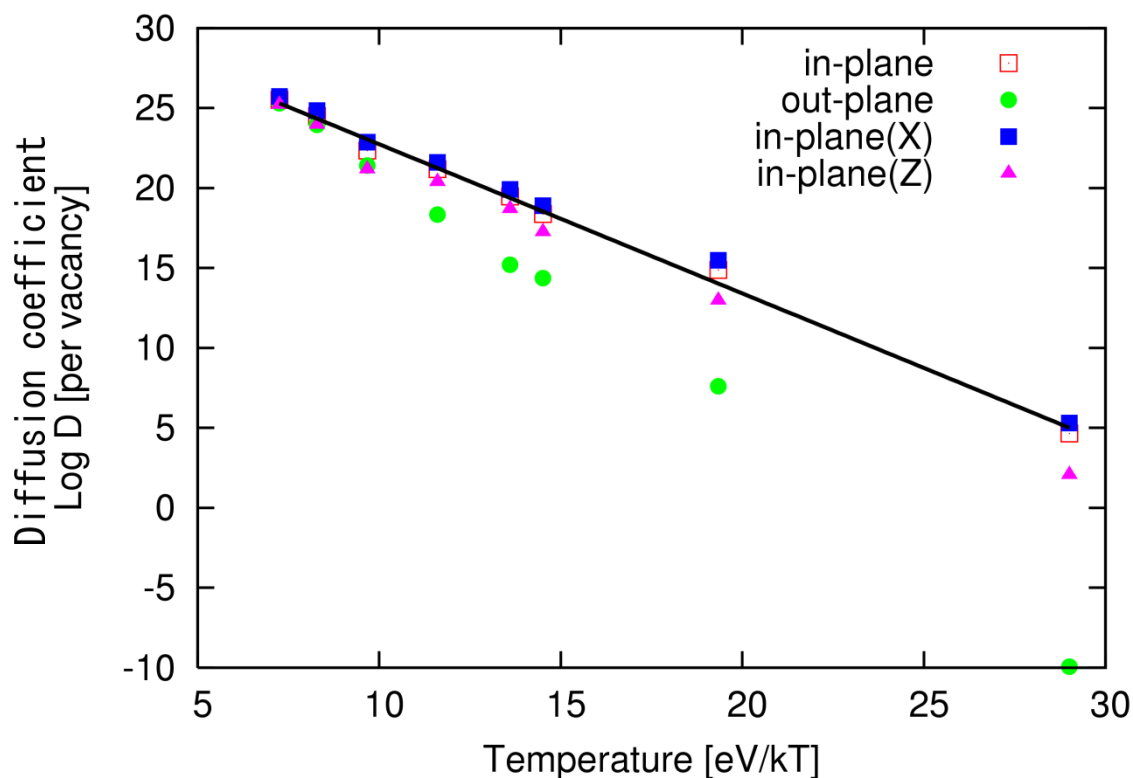


Fig. 4.2 $\Sigma 11$ 傾角粒界における空孔の拡散係数のアレニウスプロット

縦軸は空孔 1 つあたりの拡散係数 [$\text{\AA}^2/\text{s}$] の自然対数, 横軸は温度 T として [eV/kT] である。

面内拡散について最小二乗法でフィッティングした近似直線も記した。

これから, X 方向の拡散係数が Z 方向より大きく, 粒界面内と面外方向だけでなく面内でも拡散係数と移動エネルギーに明確な異方性があることがわかる。また, プロットの傾きより計算した移動エネルギーは面内については $0.93 \pm 0.03 \text{eV}$ であり, 面外は $1.60 \pm 0.04 \text{eV}$ である。

Fig. 4.2 の面内拡散の傾きが広い範囲で変わらないことから, 高温と低温で空孔のジャンプ経路が変わらないと考えられる。

853K の 10 万ステップ中の発生したジャンプと移動エネルギーの分布を調べた。

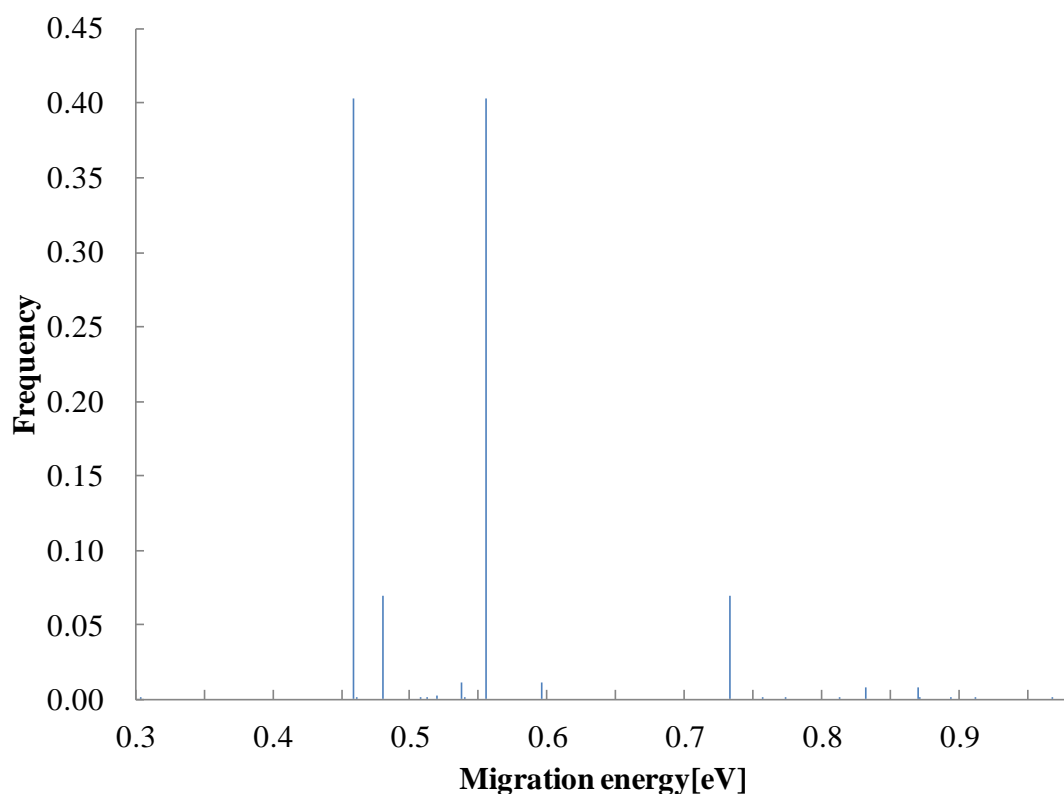


Fig. 4.3 $\Sigma 11$ 傾角粒界における空孔の移動エネルギーの頻度

横軸が発生したジャンプの移動エネルギー，縦軸がその頻度である．一部のジャンプが特に多く発生していることがわかる．ジャンプの発生頻度が高い順にそのジャンプの組み合わせを調べ Table 4.1 に示す．

Table 4.1 $\Sigma 11$ 傾角粒界における頻度の高いジャンプ

頻度	移動エネルギー[eV]	元の位置	ジャンプ先の位置
0.4036	0.45765	3	右 1
0.4035	0.55468	1	左 3
0.0696	0.47983	7	右 1
0.0695	0.7327	1	左 7
0.0114	0.59445	1	右 6
0.0113	0.53607	6	左 1
0.0086	0.86907	6	右 3
0.0085	0.83042	3	左 6

Table 4.1 で表される経路を Fig. 4.4 に示す．

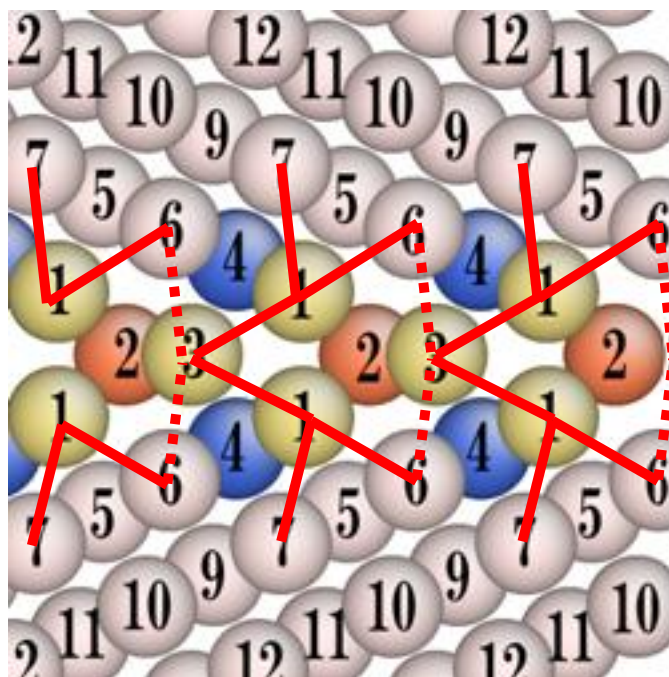


Fig. 4.4 $\Sigma 11$ 傾角粒界における主な空孔拡散経路

赤線が発生頻度の高い空孔の拡散経路を示す. 点線で示した部分が最も移動エネルギーが高い部分である.

Fig. 4.4 に示した拡散経路のうち, 空孔が面内を拡散する場合には3~6間を必ず通らなくてはならず, 律速になっている. そのため結果的に最も移動エネルギーの大きい6→右3の移動エネルギーが結晶粒界の面内移動エネルギーになると考えられる.

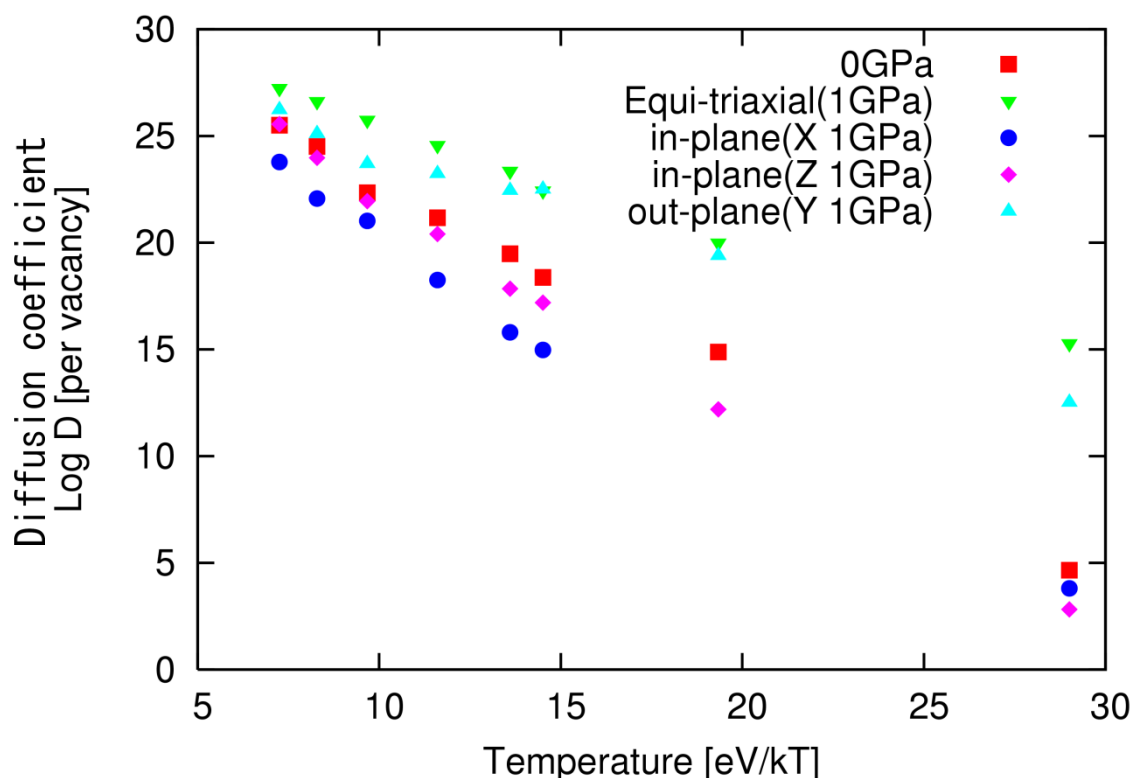
4.2 $\Sigma 11$ 傾角粒界における応力の影響Fig. 4.5 $\Sigma 11$ 傾角粒界における応力変化時の空孔拡散係数のアレニウスプロット

Fig. 4.5 に各応力をかけた場合の拡散係数を示す．面内方向 (X 軸方向, Z 軸方向), 面外方向, 三軸等軸引張それぞれ 1GPa の応力をかけた場合の拡散係数のアレニウスプロットである．

面外方向引張では面内拡散の移動エネルギーが $0.60 \pm 0.03 \text{eV}$, 三軸等軸引張では面内拡散の移動エネルギーが $0.55 \pm 0.02 \text{eV}$ となり, 無応力の $0.93 \pm 0.03 \text{eV}$ と比べて低下した．また, それに伴い拡散係数が増加していることがわかる．

面外引張の場合の拡散経路を調査し, 発生頻度の高いジャンプを Table 4.2 に示す．

Table 4.2 $\Sigma 11$ 傾角粒界における面外引張応力時の頻度の高いジャンプ

頻度	移動エネルギー[eV]	元の位置	ジャンプ先の位置
0.1648	0.34198	7	右 1
0.1633	0.36247	6	右 7
0.1626	0.45038	1	左 7
0.1621	0.67557	1	右 6
0.1610	0.29845	7	左 6
0.1600	0.63119	6	左 1

Table 4.2 で表される経路を Fig. 4.6 に示す

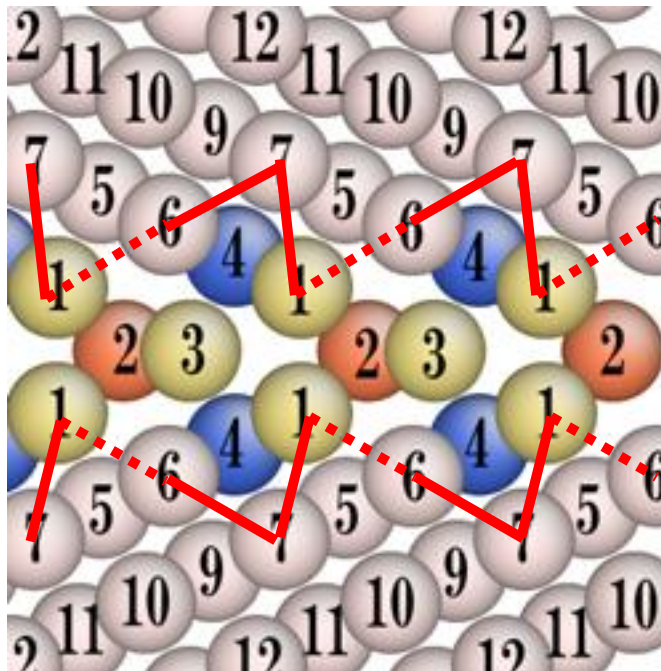


Fig. 4.6 $\Sigma 11$ 傾角粒界における面外引張応力時の主な空孔拡散経路

最も移動エネルギーが高い経路は 1→右 6 へジャンプする部分の 0.68eV である.

Fig. 4.6 から, $\Sigma 11$ 傾角粒界では面外引張応力を付加すると支配的な空孔拡散経路が変化することにより空孔拡散の移動エネルギーが大きく変化することがわかった. 応力による面内移動エネルギーとそれぞれ律速となる部分の移動エネルギーを Table 4.3 に示す.

Table 4.3 $\Sigma 11$ 傾角粒界における応力による移動エネルギーの変化

	in-plane	rate-limiting
0GPa	0.93 ± 0.03	0.87 (6→3)
1GPa	0.60 ± 0.03	0.67 (1→6)

律速となるジャンプの移動エネルギーの変化に対応していることがわかる.

粒内における空孔の移動エネルギーは 0.85eV であることから, $\Sigma 11$ 傾角粒界において面内移動エネルギーは粒内に比べて低くないといえる. 空孔一個に注目した場合, その空孔は拡散しにくい.

一般に粒界での自己拡散係数は粒内に比べて大きいと言われ, 実験的にも確かめられ

ている[5]. しかし自己拡散係数と、空孔一個あたりの拡散係数は異なるものであり、無応力の $\Sigma 11$ 傾角粒界での移動エネルギーが粒内よりも大きいことと、粒界での自己拡散係数が大きいことは矛盾しているわけではない. 粒界での空孔数が多い場合、空孔の移動エネルギーは大きいにもかかわらず自己拡散係数は大きくなる.

kMC シミュレーション中、粒界領域に空孔が存在した時間比率を調べた. 原子位置一箇所あたり、空孔が存在する時間の比率を、粒内の値を 1 とした倍率で Table 4.4 に示す. 853K での値である.

Table 4.4 $\Sigma 11$ 傾角粒界における粒界での空孔存在時間比率

応力なし	面内 (X 軸)引張	面外引張	面内 (Z 軸)引張	三軸等軸引張
931	1814	993	119	75

このように、粒内に比べて粒界に空孔が存在する時間比率が高い. このため、空孔が粒界中に存在する確率が高く、空孔数が多くなる.

面外引張応力をかけた場合でも、無応力に比べ存在時間比率に大きな変化はない. すなわち、面外引張の場合は面内移動エネルギーの変化がそのまま自己拡散係数の変化にあらわれると考えられる.

4.3 ねじれ粒界

ねじれ粒界について行った解析について述べる.

kMC シミュレーション条件

頻度因子 : 10^{13}

温度 : 400K, 600K, 800K, 853K, 1000K, 1200K, 1400K, 1600K

粒界中に空孔を一個導入

計算に用いるランダム関数の seed を変化させて 10 回計算し, MSD を加算する

Fig. 4.7 に 853K, 無応力での MSD の計算結果を示す. 横軸は時間[s], 縦軸は MSD[\AA^2] であり, フィッティングした一次関数も示す.

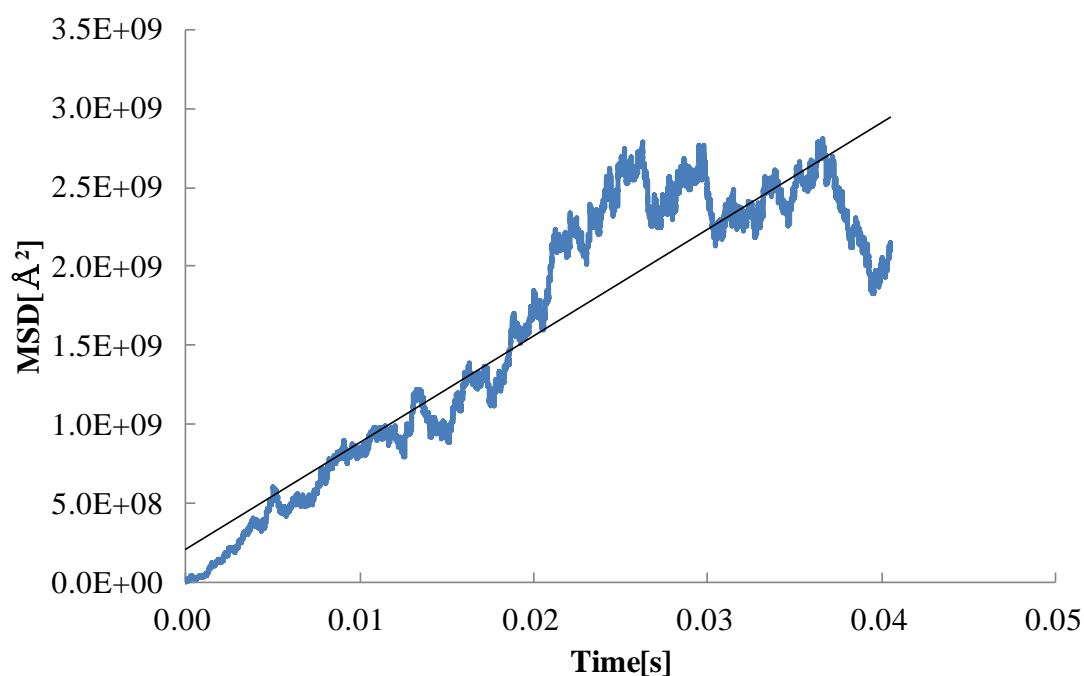


Fig. 4.7 ねじれ粒界における 853K での空孔の MSD

アインシュタインの式より, この MSD の傾きが拡散係数に対応する. X, Y, Z 方向それぞれの値も計算可能である.

各温度において計算し, 方向ごとに空孔一個あたりの拡散係数をアレニウスプロットしたものが Fig. 4.8 である.

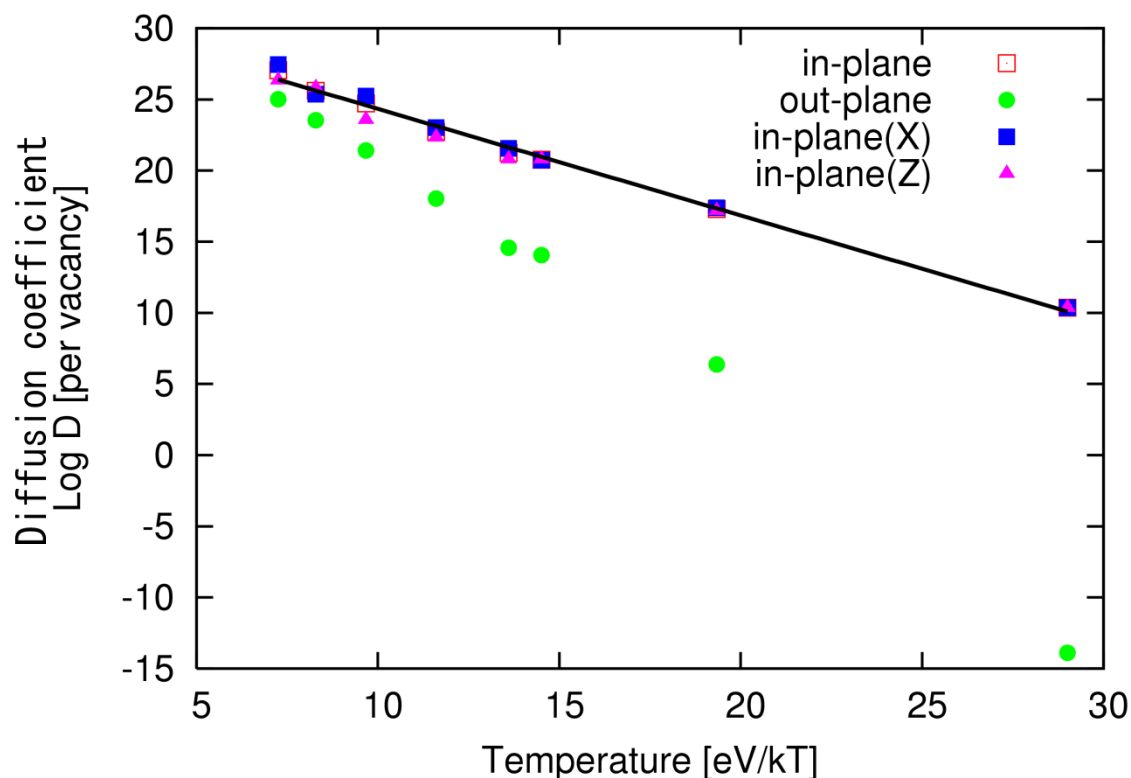


Fig. 4.8 ねじれ粒界における空孔の拡散係数のアレニウスプロット

縦軸は空孔 1 つあたりの拡散係数 [$\text{\AA}^2/\text{s}$] の自然対数, 横軸は温度 T として [eV/kT] である. 面内拡散に相当する X-Z 面の拡散について最小二乗法でフィッティングした近似直線も記した.

これから, X 方向の拡散係数と Z 方向の拡散係数の差が小さく, 異方性が見られない. また, 面内の拡散係数は $0.75 \pm 0.02 \text{eV}$ であり, 面外の拡散係数は $1.76 \pm 0.06 \text{eV}$ である. Fig. 4.8 の傾きが広い範囲で変わらないことから面内拡散の傾きが一定であることから高温と低温で空孔のジャンプ経路が変わらないと考えられる.

853K の 10 万ステップ中の発生したジャンプと移動エネルギーの分布を調べた.

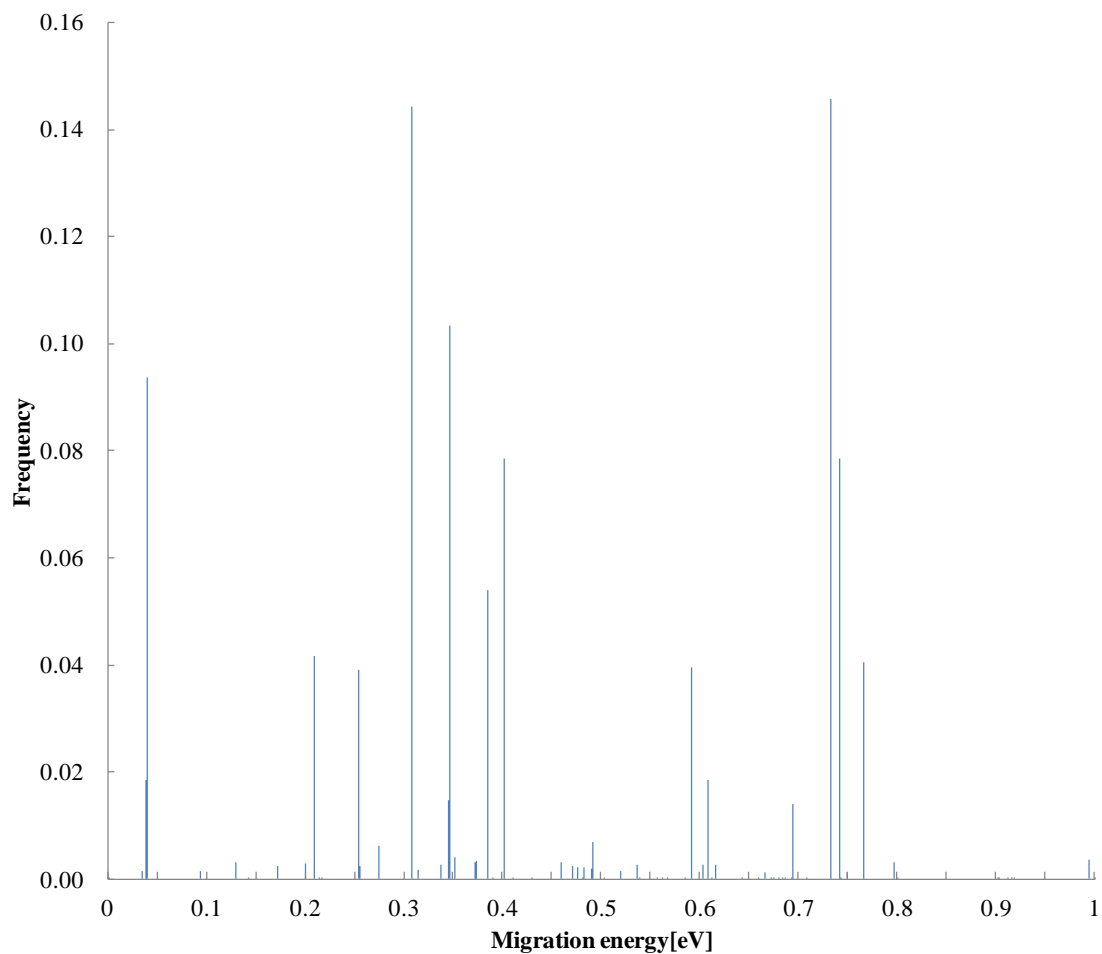


Fig. 4.9 ねじれ粒界における空孔の移動エネルギーの頻度

横軸が発生したジャンプの移動エネルギー，縦軸がその頻度である． $\Sigma 11$ 傾角粒界に比べて起こりうるジャンプの種類が多くなっていることがわかる．ジャンプの発生頻度が高い順にそのジャンプの組み合わせを Table 4.5 に示す．

Table 4.5 ねじれ粒界における頻度の高いジャンプ

頻度	移動エネルギー[eV]	元の位置	ジャンプ先の位置
0.1457	0.73108	5	3
0.1444	0.30622	3	5
0.1033	0.34513	1	1
0.0937	0.03867	3	3
0.0785	0.74042	5	7
0.0785	0.40055	7	5
0.0539	0.38366	7	7

0.0416	0.20822	8	5
0.0406	0.76433	5	8
0.0395	0.59069	1	8
0.0390	0.25335	8	1
0.0185	0.60713	5	9
0.0185	0.03794	9	5
0.0147	0.34349	9	1
0.0140	0.69390	1	9

発生頻度が多く，代表的な拡散経路を Fig. 4.10 に示す。

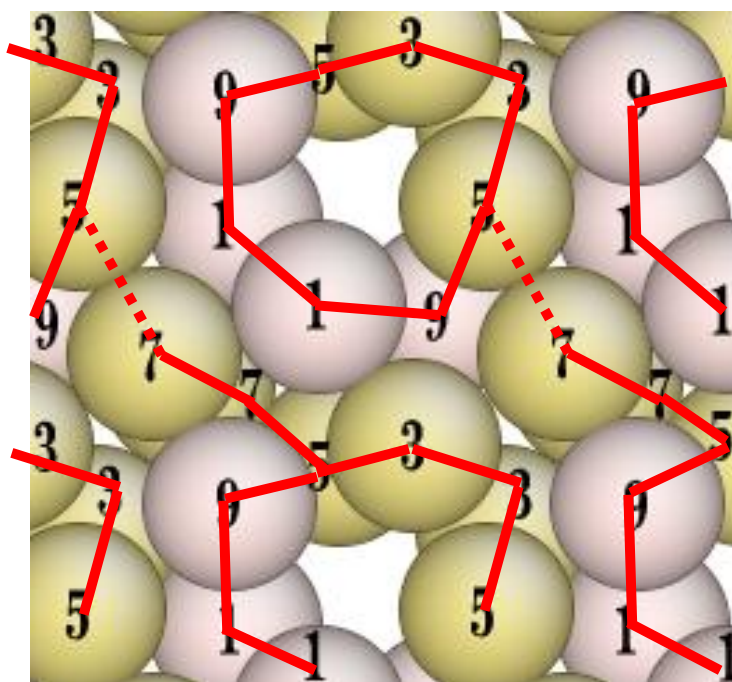


Fig. 4.10 ねじれ粒界における主な空孔拡散経路

赤線が発生頻度の高い空孔の拡散経路を示す。点線で示した部分が最も移動エネルギーが高い部分である。Fig. 4.10 に示した拡散経路のうち，空孔が面内を拡散する場合には 5~7 間を必ず通らなくてはならず，律速になっている。そのため結果的に最も移動エネルギーの大きい 5~7 の移動エネルギーが結晶粒界の面内移動エネルギーになると考えられる。

4.4 ねじれ粒界における応力の影響

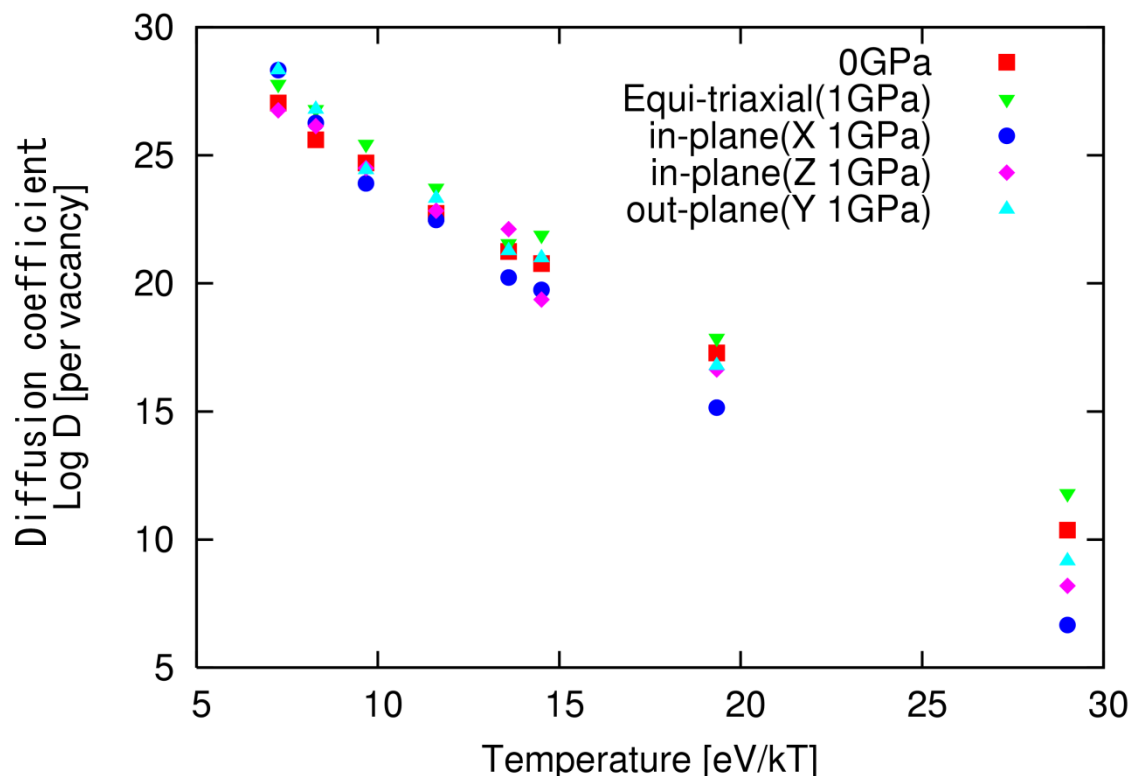


Fig. 4.11 ねじれ粒界における応力変化時の空孔拡散係数のアレニウスプロット

Fig. 4.11 に各応力をかけた場合の拡散係数を示す。面内方向 (X 軸方向, Z 軸方向), 面外方向, 三軸等軸引張それぞれ 1GPa の応力をかけた場合の拡散係数のアレニウスプロットである。

$\Sigma 11$ 傾角粒界に比べて応力による拡散係数や移動エネルギーのばらつきが小さいことがわかる。無応力の移動エネルギー $0.75 \pm 0.02 \text{eV}$ に比べて面外引張応力の場合 $0.85 \pm 0.03 \text{eV}$ に増加し、それに伴ない拡散係数も低下した。

面外引張の場合についてそれぞれの経路のエネルギーを Table 4.6 に示す

Table 4.6 ねじれ粒界における面外引張応力時の頻度の高いジャンプ

頻度	移動エネルギー[eV]	元の位置	ジャンプ先の位置
0.4122	0.409082	1	1
0.0584	0.167505	9	3
0.0569	0.249972	3	9
0.0567	0.30222	3	3
0.0490	0.699181	5	9
0.0476	0.194547	9	5

0.0381	0.45182	7	5
0.0379	0.761845	5	7
0.0315	0.735197	1	9
0.0311	0.302743	9	1
0.0285	0.366861	7	7
0.0180	0.421469	3	5
0.0171	0.843636	5	3

無応力に比べて 3~9 のジャンプが大幅に増加したものの、それ以外のジャンプは大きくは変わらない。

Table 4.6 から 5→7 が 0.76eV に増加したことと、5→3 が 0.84eV に増加したことで面内拡散の移動エネルギーが増加したと思われる。ねじれ粒界は、面外引張応力を付加すると支配的な空孔拡散経路は変化せず、律速となる部分の移動エネルギーの変化により空孔拡散の移動エネルギーが変化することがわかった。応力による面内移動エネルギーとそれぞれ律速となる部分の移動エネルギーを Table 4.7 に示す。

Table 4.7 ねじれ粒界における応力による移動エネルギーの変化

	in-plane	rate-limiting
0GPa	0.75±0.02	0.74 (5→7)
1GPa	0.85±0.03	0.84 (5→3)

Σ11 傾角粒界と異なり主な拡散経路は大きく変化しないため、移動エネルギーの応力による変化が小さいと考えられる。

kMC シミュレーション中、粒界領域に空孔が存在した時間比率を調べた。原子位置一箇所あたり、空孔が存在する時間の比率を、粒内の値を 1 とした倍率で Table 4.8 に示す。853K での値である

Table 4.8 ねじれ粒界における空孔存在時間比率

応力なし	面内 (X 軸)引張	面外引張	面内 (Z 軸)引張	三軸等軸引張
992	4158	240	990	1139

粒内における空孔の移動エネルギーは 0.85eV であることから、ねじれ粒界において面内移動エネルギーは粒内に比べて低く、空孔存在時間比率も大きいいため、粒内に比べて拡散しやすい。

面外引張応力をかけた場合については、移動エネルギーが増加するだけでなく、空孔の存在比率も低下している。そのため、無応力に比べて空孔拡散は起こりにくくなっ

ていると考えられる

5 Boost MD による計算

kMC は空孔拡散に限ってシミュレーションを行うには適しているが、空孔が存在する場所を原子が存在する場所に限っていることや、エントロピー変化 ΔS_m が温度によらないと仮定していること、振動数 ν を一定と仮定していることなどの仮定が正しいか検証する必要がある。さらに、空孔を含んでいても空孔拡散以外の機構による自己拡散が起きる可能性もある。

空孔拡散以外の機構が存在するか調べ、その影響が無い場合には kMC シミュレーションの妥当性を調べるために Boost MD を行った。

まず空孔を導入しないモデルで通常の MD 計算を行い、熱応力を緩和するためセルサイズを 100step ごとに調節することで応力をほぼ一定に制御して 50000step 計算をした。熱応力緩和後のセルサイズのモデルに対して結晶粒界上に空孔を 5 個導入し、BoostMD 計算を行った。

計算誤差による並進運動や粒界の移動による MSD の増加を防ぐために原子の一部を固定した。

計算に用いた $\Sigma 11$ 傾角粒界を Fig. 5.1 に示す。熱応力緩和前のセルサイズ(37.8 Å, 28.6 Å, 45.0 Å)である。本解析で用いたポテンシャルのカットオフ長さが 4.1615 Å であることから、4.1615 Å の幅を持つ領域 Area2, Area3 を定義した。Area3 の原子は固定し、Area2 の原子は、Area2 の原子の平均温度が指定した温度になるように制御している。Area1 は Area1 の原子の平均温度が指定した温度になるように制御した。Area2 を挟むことにより Area3 の OK の原子と解析対象となる Area1 の原子が接触して、極端な温度勾配が粒界に影響をあたえるのを防ぐことができる。

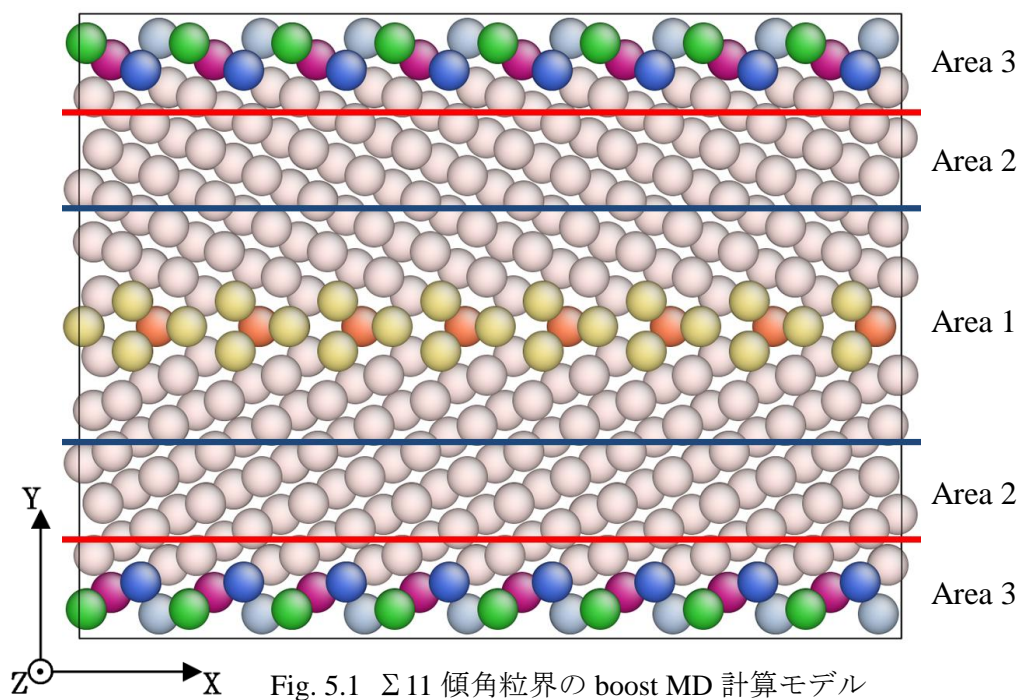
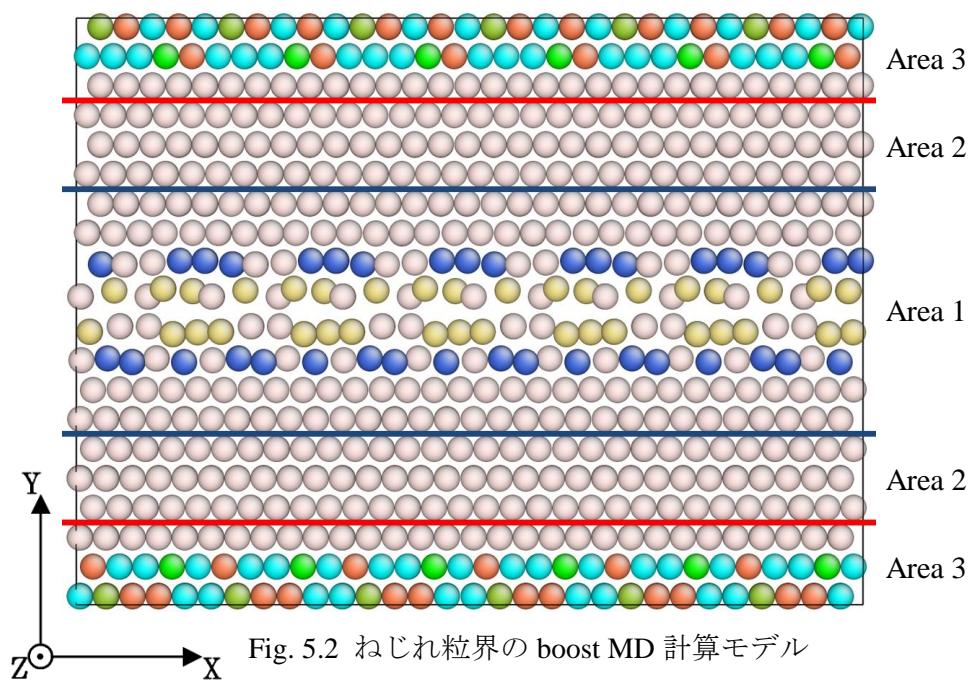
Fig. 5.1 $\Sigma 11$ 傾角粒界の boost MD 計算モデル

Fig. 5.2 ねじれ粒界の boost MD 計算モデル

同様に Fig. 5.2 にねじれ粒界における領域の定義を示した. 熱応力緩和前のセルサイズは(38.8 Å, 29.1 Å, 38.8 Å)である. このモデルにおいては面内拡散についてのみ解析することができる.

5.1 $\Sigma 11$ 傾角粒界

853K で、空孔を一個だけ導入して boost MD 計算を行い、空孔の拡散経路を調べた。初期構造は Fig. 5.3 である。

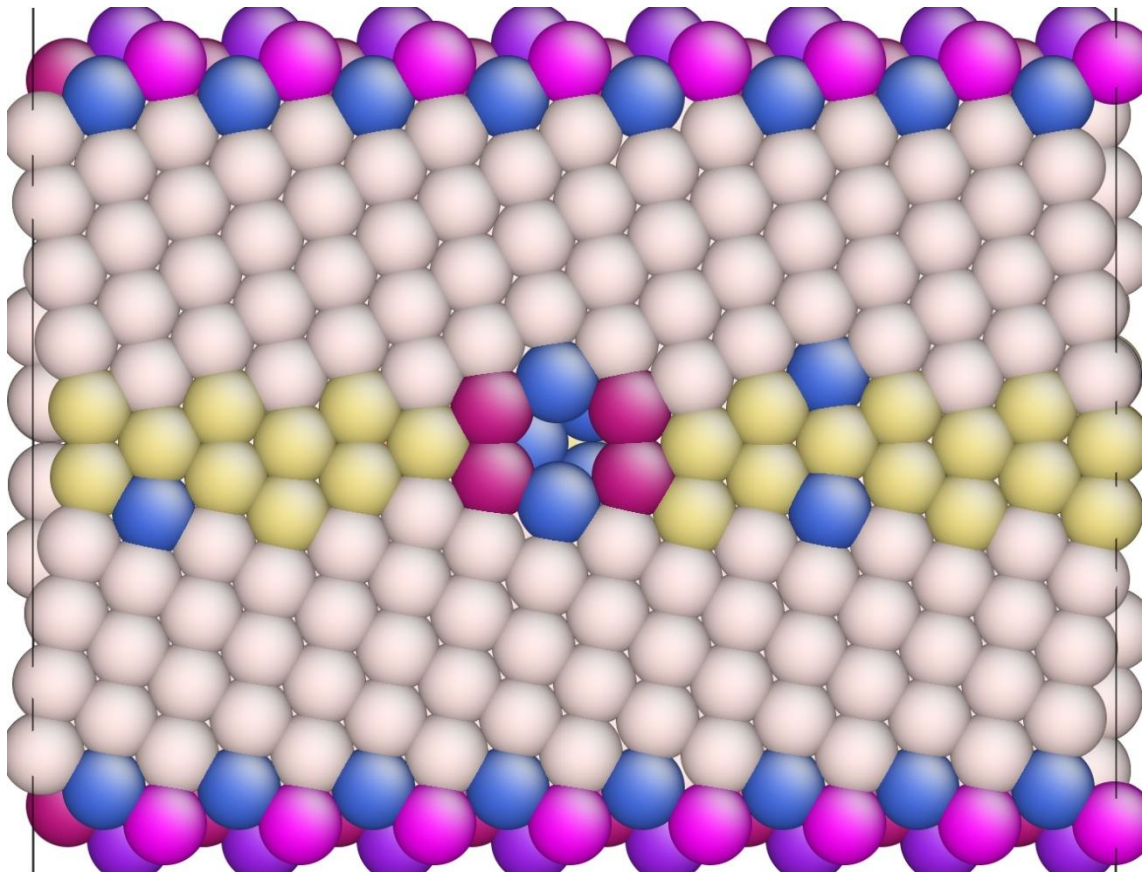


Fig. 5.3 $\Sigma 11$ 傾角粒界の初期空孔位置

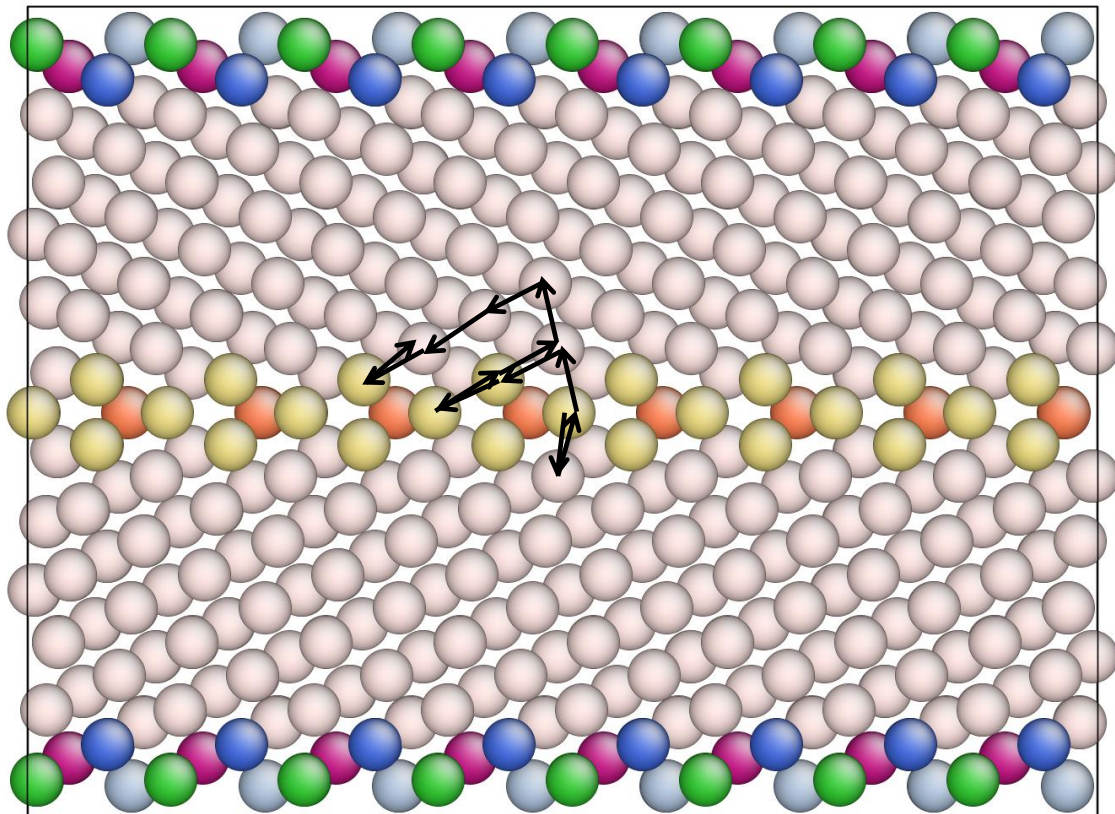


Fig. 5.4 $\Sigma 11$ 傾角粒界の空孔拡散経路

最初の 12 ジャンプを観察し→で示した. Fig. 5.4 で観察された空孔拡散経路は kMC で主に観察された経路に加えて $6 \rightarrow 10$ の遷移が観察されたが概ね kMC の結果とあっている. また, 格子間原子の生成なども観察されなかったため, 空孔機構による拡散が支配的であると考えられる.

粒界領域中から 5 個の原子を抜き出すことで空孔を導入し, boost MD 計算を行った.

MSD の傾きから原子の自己拡散係数を求め, 空孔数で割った方向ごとの拡散係数を Fig. 5.5 示す. X-Z は面内拡散係数である. 600K 以下では加速化の限界のため拡散しなかった.

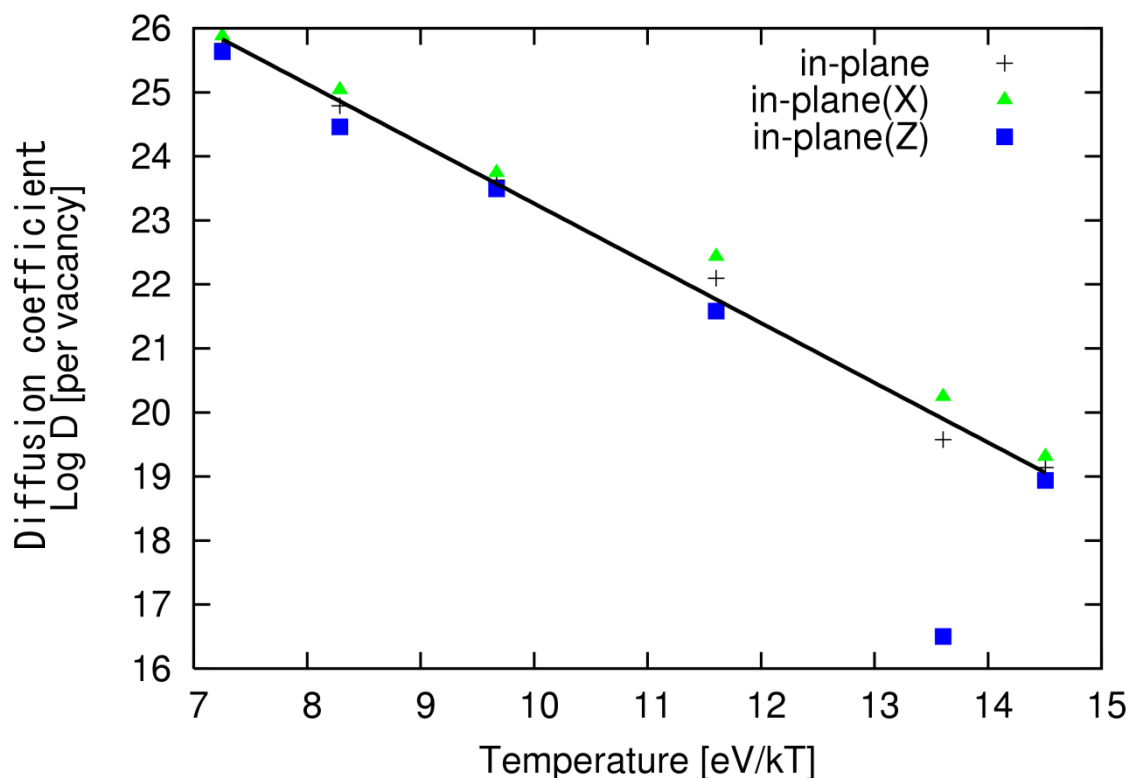


Fig. 5.5 $\Sigma 11$ 傾角粒界の空孔拡散係数のアレニウスプロット

これにより面内拡散係数は $0.93 \pm 0.04 \text{eV}$ と求められた. kMC の計算結果 $0.93 \pm 0.03 \text{eV}$ とよく一致している. また, X 方向拡散が Z 方向拡散よりも大きくなる傾向も一致している.

本研究で kMC 計算に用いた $\Sigma 11$ 傾角粒界モデルは妥当であり, 850K 以下のクリープが起こるような温度域での空孔拡散をよく再現できているといえる.

5.2 ねじれ粒界

最初に応力が0になるセルサイズを空孔を含めないモデルで MD 計算をして求める際, 1200K 以上では空孔を導入しなくても拡散が発生し, MSD が傾きをもつようになった. すなわち 1200K 以上では空孔機構以外による拡散が発生するということである. よって 1000K 以下のみ boost MD 計算を行った.

MSD の傾きから原子の自己拡散係数を求め, 空孔数で割った方向ごとの拡散係数を示す.

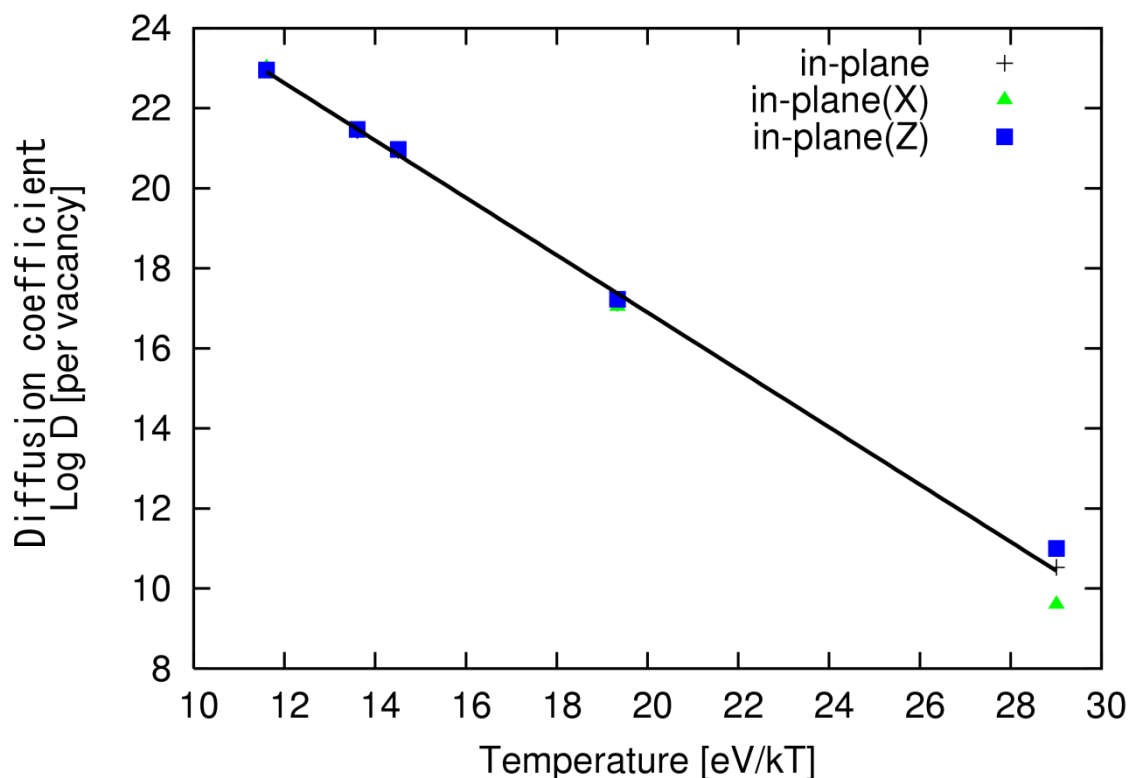


Fig. 5.6 ねじれ粒界の空孔拡散係数のアレニウスプロット

Boost MD によるねじれ粒界の計算結果 Fig. 5.6 から求めた移動エネルギーは $0.72 \pm 0.01 \text{eV}$ と求められた。これは kMC による計算結果 $0.75 \pm 0.02 \text{eV}$ とよく一致している。

ねじれにおいては空孔の移動を観察することは困難なため行っていない。しかし、移動エネルギーがほぼ一致していることから、空孔拡散よりも移動エネルギーが低い事象は起こっておらず、自己拡散においては空孔拡散が支配的と考えられる。

本研究で kMC 計算に用いたねじれ粒界モデルは妥当であり、850K 以下のクリープが起こるような温度域での空孔拡散をよく再現できているといえる。

6 結論と展望

6.1 結論

鉄鋼材料において粒界クリープが起きる 850K 程度以下の温度域へ適用できる, kMC を用いた空孔拡散解析方法を提案した. $\Sigma 11$ 傾角粒界とねじれ粒界に対して適用し, 面内拡散係数と面外拡散係数を求めた. これにより面内拡散係数を支配する律速となる経路があることがわかった.

また, $\Sigma 11$ 傾角粒界では応力により拡散経路が変わることでねじれ粒界よりも拡散係数の応力依存性大きいことを明らかにした.

面内拡散係数が boost MD で求めた拡散係数とほぼ一致することを確認し, 提案した kMC の妥当性と空孔を含む粒界では空孔拡散が支配的であることがわかった.

面外方向の引張応力によって粒界での空孔拡散が促進されるという現象は, 粒界クリープが発生する温度域においては $\Sigma 11$ 傾角粒界では観察された. しかしねじれ粒界に関しては面内空孔拡散の移動エネルギーが増加し, 拡散しにくくなるという結果が得られた.

6.2 展望

クリープボイド発生過程のうち, 本研究では粒界における空孔拡散に注目した. その結果どの粒界でも粒界面外引張応力によって空孔拡散が促進されるわけではなく, 構造によって応力の影響が異なることがわかった. ボイド発生モデル[2]では, 粒界での空孔拡散が面外方向の引張応力によって促進され, 応力軸に垂直な粒界でボイドが発生するとしている. しかしそれが成り立たない粒界も有りうるということである.

今後は純粋な粒界だけの解析ではなく, 析出炭化物のボイド発生核としての能力に応力が与える影響に注目すべきである.

7 参考資料

- [1]. 緒方隆志, タービンロータ材のクリープボイド成長挙動の解明とボイド成長シミュレーションプログラムの開発, 電力中央研究所, 研究報告:T03007, 2003.
- [2]. 中村馨, 緒方隆志, クリープボイド発生観察によるボイド発生モデルの開発, 電力中央研究所, 研究報告: Q08008, 2009.
- [3]. 多田直哉, 高温環境下での材料寿命予測, 日本機械学会誌, Vol.113, No.1094, pp.8-11, 2010.
- [4]. 田村広治, 火力発電プラントの余寿命診断技術, 溶接学会誌, 65(2), pp.147-153, 1996.
- [5]. 丸山公一, 中島英治, 高温強度の材料科学 - クリープ理論と実用材料への適用, 内田老鶴圃, 1997.
- [6]. Th.ホイマン著, H.メーカー協力, 藤川辰一郎訳, 金属における拡散, シュプリンガー・フェアラーク東京, 2005.
- [7]. 日本機械学会編, 動力プラント・構造物の余寿命評価技術, 技報堂出版, 1992.
- [8]. 角屋好邦, 蒸気タービン部材のクリープ損傷と寿命評価, 火力原子力発電, 50(9), pp.1092-1101, 1999.
- [9]. 小岩昌宏, 中島英雄, 材料における拡散, 2009.
- [10]. A.Suzuki and Y.Mishin “Atomistic Modeling of Point Defects and Diffusion in Copper Grain Boundaries” INTERFACE SCIENCE 11, 131-148, 2003.
- [11]. M. S. Daw and M. I. Baskes. Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals. Phys. Rev. B, Vol. 29, pp. 6443–6453, (1984)
- [12]. P.A.T. Olsson “Semi-empirical atomistic study of point defect properties in BCC transition metals” Comp. Mater. Sci. 47 (2009) 135-145.
- [13]. Shotaro Hara and Ju Li “Adaptive strain-boost hyperdynamics simulations of stress-driven atomic processes” Phys. Rev. B 82 (2010) 184114.
- [14]. A F. Voter, Phys. Rev. Lett. 78, 3908 (1997)
- [15]. R. A. Miron, et al., J. Chem. Phys., 119, 6210 (2003)
- [16]. F. Shimizu, et al., Mater. Trans. 48, 2923 (2007)
- [17]. G. Henkelman and H. Jonsson, J. Chem. Phys. 113, 9978 (2000)
- [18]. G. Henkelman, B. P. Uberuaga, and H. Jonsson, J. Chem. Phys. 113, 9901(2000)
- [19]. Hestenes, Magnus R., Stiefel, Eduard, Journal of Research of the National Bureau of Standards 49,6(1952)
- [20]. 幾原雄一: “セラミック材料の物理—結晶と界面—”. 日刊工業新聞社, 1999.
- [21]. 岡崎進: コンピュータシミュレーションの基礎. 化学同人, 2000.

8 付録

kMC 計算に用いた移動エネルギーを示す.

Table 8.1 無応力 $\Sigma 11$ 傾角粒界空孔移動
エネルギー

元の位置	移動先位置	移動エネルギー
1	2	3.01187
1	右 3	1.71732
1	5	1.78161
1	右 6	0.59445
1	7	0.7327
1	4	1.01557
1	左 3	0.55468
1	1	0.97704
1	左 6	2.33204
2	1	2.56485
2	3	0.87042
2	右 4	1.05259
2	5	3.57123
2	6	3.05967
2	左 4	1.19059
3	左上 1	1.62029
3	2	1.22041
3	右上 4	1.38711
3	左上 6	0.83042
3	左下 1	1.62029
3	右下 1	0.45765
3	右上 1	0.45765
3	左下 6	0.83042
3	右下 4	1.38711
4	左 2	1.00239
4	3	0.98693
4	右 5	1.53276
4	6	0.96656
4	7	3.18376

4	1	0.51836
4	左 5	1.01782
4	右 2	1.14039
4	9	0.977408
5	1	1.1532
5	2	3.38984
5	右 4	1.40157
5	6	0.5388
5	7	0.98321
5	右 4	0.88663
5	左 9	1.63003
5	右 9	1.025418
5	10	3.136162
5	11	2.438669
6	1	0.53607
6	2	3.4483
6	3	0.86907
6	4	1.40539
6	5	1.10882
6	右 7	2.99155
6	左 7	2.5342
6	右 1	2.27366
6	9	1.012183
6	10	3.871887
7	4	3.4281
7	左 6	2.79707
7	1	0.47983
7	右 6	2.33972
7	5	1.35875
7	9	2.563043
7	左 10	2.908961
7	右 10	0.459776
7	11	1.882521

7	12	0.811391
9	4	0.910146
9	左 5	1.089346
9	右 5	1.693958
9	6	0.506091
9	7	2.251433
9	10	0.755877
9	左 11	2.286693
9	右 11	2.411139
9	12	3.375908
10	5	3.354313
10	6	3.520018
10	左 7	0.302388
10	右 7	2.751573
10	9	0.910099
10	11	1.48721
10	左 12	3.058701
10	右 12	1.969802
11	5	2.394488
11	7	1.462801
11	左 9	2.30303
11	右 9	2.178584
11	10	1.224878
11	12	0.772722
12	7	0.511353
12	9	3.38748
12	左 10	1.827152
12	右 10	2.91605
12	11	0.892404

Table 8.2 面外 1GPa 引張 $\Sigma 11$ 傾角粒界
空孔移動エネルギー

元の位置	移動先位置	移動エネルギー
1	2	1.78808
1	右 3	1.6651
1	5	1.83005
1	右 6	0.67557
1	7	0.45038
1	4	1.03931
1	左 3	2.78173
1	1	1.07141
1	左 6	2.39124
2	1	1.32313
2	3	0.8556
2	右 4	1.06982
2	5	2.73279
2	6	3.2633
2	左 4	1.3021
3	左上 1	1.4969
3	2	1.15235
3	右上 4	1.35537
3	左上 6	0.88337
3	左下 1	1.4969
3	右下 1	2.61353
3	右上 1	2.61353
3	左下 6	0.88337
3	右下 4	1.35537
4	左 2	1.02067
4	3	1.00946
4	右 5	1.45005
4	6	0.82183
4	7	3.39657
4	1	0.5252
4	左 5	1.03444

4	右 2	1.25294
4	9	1.029754
5	1	1.2074
5	2	2.5751
5	右 4	1.34151
5	6	0.82906
5	7	0.26146
5	右 4	0.9259
5	左 9	1.611231
5	右 9	2.785441
5	10	3.057125
5	11	0.949871
6	1	0.63119
6	2	3.68387
6	3	1.00719
6	4	1.29156
6	5	1.40733
6	右 7	0.36247
6	左 7	2.69291
6	右 1	2.34686
6	9	1.755191
6	10	1.706186
7	4	3.80229
7	左 6	0.29845
7	1	0.34198
7	右 6	2.62889
7	5	0.77571
7	9	1.009385
7	左 10	2.924608
7	右 10	1.056449
7	11	2.803734
7	12	3.463763
9	4	0.930775
9	左 5	2.795001
9	右 5	1.62079

9	6	1.186482
9	7	0.504693
9	10	0.778771
9	左 11	2.027142
9	右 11	0.857733
9	12	3.29562
10	5	3.322411
10	6	1.393204
10	左 7	0.807483
10	右 7	2.675642
10	9	1.034498
10	11	2.494509
10	左 12	3.169295
10	右 12	0.623305
11	5	0.871744
11	7	2.211355
11	左 9	0.770046
11	右 9	1.939455
11	10	2.151095
11	12	5.957119
12	7	3.057078
12	9	3.393628
12	左 10	0.465586
12	右 10	3.011576
12	11	6.142814

Table 8.3 1GPa 三軸等軸引張 $\Sigma 11$ 傾角
粒界空孔移動エネルギー

元の位置	移動先位置	移動エネルギー
1	2	0.99584
1	右 3	1.72739
1	5	1.67193
1	右 6	0.60924
1	7	0.26723
1	4	0.84334
1	左 3	0.79785
1	1	0.81656
1	左 6	2.1753
2	1	0.76528
2	3	0.89578
2	右 4	1.05959
2	5	0.24864
2	6	3.09529
2	左 4	1.28891
3	左上 1	1.80439
3	2	1.20334
3	右上 4	1.36412
3	左上 6	0.80585
3	左下 1	1.80439
3	右下 1	0.87486
3	右上 1	0.87486
3	左下 6	0.80585
3	右下 4	1.36412
4	左 2	1.00725
4	3	1.00423
4	右 5	1.47001
4	6	0.23058
4	7	3.1923
4	1	0.56044
4	左 5	1.14882

4	右 2	1.23658
4	9	1.080488
5	1	1.24867
5	2	0.05594
5	右 4	1.32965
5	6	0.81591
5	7	0.97593
5	右 4	1.00845
5	左 9	0.275761
5	右 9	1.444972
5	10	3.163391
5	11	0.957105
6	1	0.62887
6	2	3.34548
6	3	0.74847
6	4	0.5331
6	5	1.2588
6	右 7	0.34688
6	左 7	2.58233
6	右 1	2.19493
6	9	1.618166
6	10	0.662838
7	4	3.41782
7	左 6	0.26987
7	1	0.20985
7	右 6	2.50532
7	5	1.34182
7	9	1.113956
7	左 10	2.874505
7	右 10	0.46543
7	11	1.932161
7	12	1.726159
9	4	0.931197
9	左 5	1.436048
9	右 5	0.266837

9	6	1.16635
9	7	0.739149
9	10	0.67725
9	左 11	2.081478
9	右 11	0.850096
9	12	3.272015
10	5	3.373054
10	6	0.42961
10	左 7	0.30921
10	右 7	2.718285
10	9	0.895837
10	11	0.847507
10	左 12	3.061878
10	右 12	0.589669
11	5	0.912415
11	7	1.521588
11	左 9	0.81433
11	右 9	2.045712
11	10	0.593155
11	12	0.967293
12	7	1.428773
12	9	3.349436
12	左 10	0.448504
12	右 10	2.920712
12	11	1.080479

Table 8.4 面内 (X 軸)1GPa 引張 Σ 11 傾
角粒界空孔移動エネルギー

元の位置	移動先位置	移動エネルギー
1	2	3.12508
1	右 3	1.45247
1	5	1.85664
1	右 6	3.62589
1	7	0.48776
1	4	4.03282
1	左 3	3.23654
1	1	0.20425
1	左 6	2.49287
2	1	2.55058
2	3	0.84451
2	右 4	7.76018
2	5	0.59413
2	6	3.10175
2	左 4	1.11609
3	左上 1	1.23729
3	2	1.20383
3	右上 4	1.39313
3	左上 6	0.82158
3	左下 1	1.23729
3	右下 1	3.02135
3	右上 1	3.02135
3	左下 6	0.82158
3	右下 4	1.39313
4	左 2	7.70702
4	3	0.98065
4	右 5	1.5413
4	6	0.49317
4	7	3.12965
4	1	3.40516
4	左 5	1.01038

4	右 2	1.06293
4	9	4.187597
5	1	1.09494
5	2	0.40694
5	右 4	1.40727
5	6	0.98873
5	7	0.88464
5	右 4	0.87634
5	左 9	1.713692
5	右 9	0.969998
5	10	3.050846
5	11	3.618955
6	1	3.44465
6	2	3.49502
6	3	0.85553
6	4	0.93959
6	5	1.56919
6	右 7	7.78226
6	左 7	2.57537
6	右 1	2.31163
6	9	1.663165
6	10	1.41332
7	4	3.36009
7	左 6	7.56628
7	1	0.09055
7	右 6	2.35939
7	5	1.24911
7	9	2.564895
7	左 10	2.808324
7	右 10	3.732041
7	11	1.849638
7	12	1.070477
9	4	4.129041
9	左 5	1.045476
9	右 5	1.78917

9	6	1.15819
9	7	2.275898
9	10	0.791813
9	左 11	2.287092
9	右 11	1.704958
9	12	3.142337
10	5	3.379402
10	6	1.161422
10	左 7	3.696123
10	右 7	2.772406
10	9	1.044891
10	11	2.849198
10	左 12	3.187544
10	右 12	0.638124
11	5	3.566949
11	7	1.433158
11	左 9	1.577474
11	右 9	2.159608
11	10	2.468636
11	12	1.587834
12	7	0.770533
12	9	3.131389
12	左 10	0.374099
12	右 10	2.923518
12	11	1.70437

Table 8.5 面内 (Z 軸)引張 $\Sigma 11$ 傾角粒界
空孔移動エネルギー

元の位置	移動先位置	移動エネルギー
1	2	2.89563
1	右 3	1.70649
1	5	1.73479
1	右 6	1.41134
1	7	1.20288
1	4	0.99895
1	左 3	0
1	1	0.8444
1	左 6	2.19679
2	1	2.58674
2	3	0.86274
2	右 4	5.95517
2	5	1.00278
2	6	3.18345
2	左 4	1.30366
3	左上 1	1.74945
3	2	1.21459
3	右上 4	1.39171
3	左上 6	0.80913
3	左下 1	1.74945
3	右下 1	0.04296
3	右上 1	0.04296
3	左下 6	0.80913
3	右下 4	1.39171
4	左 2	5.90724
4	3	0.99194
4	右 5	1.47483
4	6	0.98461
4	7	3.26948
4	1	0.64213
4	左 5	1.00773

4	右 2	1.25573
4	9	0.937814
5	1	1.24624
5	2	0.82312
5	右 4	1.3431
5	6	0.83117
5	7	0.91339
5	右 4	0.876
5	左 9	1.641004
5	右 9	1.716445
5	10	3.142123
5	11	2.723457
6	1	1.3904
6	2	3.4714
6	3	0.74523
6	4	1.32048
6	5	1.29877
6	右 7	0.56145
6	左 7	2.586
6	右 1	2.17585
6	9	1.654649
6	10	1.152368
7	4	3.52882
7	左 6	0.48491
7	1	1.10541
7	右 6	2.50947
7	5	1.30447
7	9	0.866017
7	左 10	2.881358
7	右 10	0.457054
7	11	2.715134
7	12	1.602502
9	4	0.809768
9	左 5	1.720132
9	右 5	1.644691

9	6	1.190729
9	7	0.478632
9	10	0.751975
9	左 11	2.118415
9	右 11	1.074225
9	12	3.409784
10	5	3.374079
10	6	0.916718
10	左 7	0.297938
10	右 7	2.722242
10	9	0.980244
10	11	2.343391
10	左 12	3.067607
10	右 12	1.609781
11	5	2.689384
11	7	2.28999
11	左 9	1.036465
11	右 9	2.080655
11	10	2.077362
11	12	3.805118
12	7	1.30003
12	9	3.494696
12	左 10	1.466425
12	右 10	2.924251
12	11	3.92779

Table 8.6 無応力ねじれ粒界空孔移動エネルギー

元の位置	移動先位置	移動エネルギー
1	1	0.345132
1	2	0.795391
1	3	1.360588
1	4	0.707195
1	7	1.520885
1	8	0.590687
1	9	0.693901
1	10	0.535431
2	1	0.37141
2	3	0.273017
2	4	0.79976
2	5	0.350954
2	8	0.372253
2	9	0.843589
2	10	0.682579
2	11	0.925177
2	13	0.9971
2	15	1.068445
2	19	0.642838
3	1	1.154505
3	2	0.490914
3	3	0.038672
3	4	0.915212
3	5	3.03039
3	25	0.306223
3	6	0.601414
3	7	0.664006
3	9	0.614458
3	10	1.130687
3	13	1.494268
4	1	0.141899

4	2	0.658444
4	3	0.555999
4	5	0.71583
4	7	0.691912
4	10	2.202943
4	11	0.538218
4	13	0.801199
4	15	0.903598
4	17	1.087355
5	2	0.993707
5	3	3.455246
5	23	0.731079
5	4	1.499899
5	6	1.937344
5	7	0.740423
5	8	0.764329
5	9	0.607126
5	15	1.932846
6	3	0.254863
6	5	1.165936
6	7	0.480327
6	8	2.391999
6	9	0.409044
6	10	2.208457
6	13	0.428298
6	15	0.783362
6	17	1.059235
6	19	0.128495
7	1	1.399781
7	3	0.748986
7	4	1.136105
7	5	0.400546
7	6	0.911858
7	7	0.383663
7	8	0.901825

7	9	1.416482	11	4	0.561841
7	29	0.902617	11	8	0.3139
7	10	1.224234	11	10	0.502697
7	17	1.440672	11	17	2.269578
8	1	0.25335	11	19	0.033378
8	2	0.458897	13	2	0.655291
8	5	0.208219	13	3	0.934562
8	6	2.607296	13	4	0.600706
8	7	0.685592	13	6	0.215144
8	9	0.851652	13	10	0.447809
8	11	0.518237	13	15	1.129822
8	15	1.395732	13	19	0.388018
8	17	0.99909	15	2	0.496933
8	19	0.481466	15	4	0.473401
9	1	0.343491	15	5	0.71858
9	2	0.917159	15	6	0.340504
9	3	0.470131	15	8	0.737576
9	5	0.037942	15	13	0.900118
9	6	0.611268	15	17	1.141133
9	7	1.187175	17	4	0.657159
9	27	0.673311	17	6	0.616376
9	8	0.838579	17	7	0.566283
9	10	0.489128	17	8	0.340933
10	1	0.170674	17	10	0.278692
10	2	0.741803	17	11	1.815759
10	3	0.972014	17	15	1.141133
10	4	2.403484	19	2	0.584767
10	6	2.396336	19	6	0.199078
10	7	0.980581	19	8	0.336751
10	9	0.474782	19	10	0.556686
10	11	0.679614	19	11	0.093
10	13	0.848842	19	13	0.671756
10	17	0.909429			
10	19	0.673982			
11	2	0.807483			

Table 8.7 面外 1GPa 引張ねじれ粒界空
孔移動エネルギー

元の位置	移動先位置	移動エネルギー
1	1	0.409082
1	2	1.052889
1	3	1.493734
1	4	0.801907
1	7	1.480113
1	8	1.00076
1	9	0.735197
1	10	0.495556
2	1	0.542691
2	3	0.459798
2	4	0.794209
2	5	0.406812
2	8	0.605423
2	9	0.743728
2	10	0.767622
2	11	1.208336
2	13	0.818661
2	15	1.101484
2	19	0.635307
3	1	1.143748
3	2	0.62001
3	3	0.30222
3	4	1.03972
3	5	4.038409
3	25	0.421469
3	6	0.607511
3	7	0.596579
3	9	0.249972
3	10	1.118604
3	13	1.616278
4	1	0.174755

4	2	0.677256
4	3	0.762555
4	5	0.61748
4	7	0.732913
4	10	1.590459
4	11	0.56658
4	13	0.831787
4	15	0.952363
4	17	0.749136
5	2	0.989191
5	3	4.460576
5	23	0.843636
5	4	1.316812
5	6	1.259807
5	7	0.761845
5	8	0.877266
5	9	0.699181
5	15	2.181582
6	3	0.277739
6	5	0.507868
6	7	0.436447
6	8	0.207183
6	9	0.480513
6	10	2.19116
6	13	0.788652
6	15	0.914002
6	17	0.980006
6	19	0.513387
7	1	1.242269
7	3	0.708722
7	4	1.12222
7	5	0.45182
7	6	0.878362
7	7	0.366861
7	8	0.970334

7	9	1.357979		11	4	0.497946
7	29	1.023257		11	8	0.108097
7	10	1.155574		11	10	0.50558
7	17	1.680077		11	17	2.1353
8	1	0.255584		11	19	0.447489
8	2	0.370446		13	2	0.379365
8	5	0.05991		13	3	1.01677
8	6	0.141766		13	4	0.509445
8	7	0.463002		13	6	0.518916
8	9	0.827234		13	10	1.627743
8	11	0.058707		13	15	0.935481
8	15	1.125573		13	19	0.185287
8	17	1.046564		15	2	0.528189
8	19	0.497723		15	4	0.496021
9	1	0.302743		15	5	1.025907
9	2	0.821473		15	6	0.510266
9	3	0.167505		15	8	0.787255
9	5	0.194547		15	13	0.801481
9	6	0.727818		15	17	1.119795
9	7	1.163369		17	4	0.292794
9	27	0.828647		17	6	0.57627
9	8	1.139956		17	7	0.834427
9	10	0.338625		17	8	0.708245
10	1	0		17	10	0.394892
10	2	0.782265		17	11	1.747592
10	3	0.973035		17	15	1.119795
10	4	1.722055		19	2	0.553467
10	6	2.375363		19	6	0.601106
10	7	0.897862		19	8	0.65086
10	9	0.275523		19	10	0.575923
10	11	0.70581		19	11	0.551235
10	13	2.081682		19	13	0.542742
10	17	0.98283				
10	19	0.672407				
11	2	1.022748				

Table 8.8 1GPa 三軸等軸引張ねじれ粒界
空孔移動エネルギー

元の位置	移動先位置	移動エネルギー
1	1	0.359809
1	2	0.782703
1	3	1.510501
1	4	0.835248
1	7	1.528629
1	8	0.61007
1	9	0.687367
1	10	0.51444
2	1	0.383977
2	3	0.353977
2	4	0.918787
2	5	0.199275
2	8	0.290674
2	9	0.858506
2	10	0.680366
2	11	0.939394
2	13	1.053901
2	15	1.140414
2	19	0.640118
3	1	1.270026
3	2	0.512228
3	3	0.023619
3	4	0.795332
3	5	3.065662
3	25	0.271128
3	6	0.645684
3	7	0.677933
3	9	0.522835
3	10	1.094085
3	13	1.656101
4	1	0.263802

4	2	0.746067
4	3	0.464361
4	5	0.768985
4	7	0.66873
4	10	2.318575
4	11	0.560915
4	13	0.839742
4	15	1.233535
4	17	0.746755
5	2	0.799344
5	3	3.507481
5	23	0.712947
5	4	1.541774
5	6	1.720036
5	7	0.547401
5	8	0.652642
5	9	0.610777
5	15	1.868998
6	3	0.321669
6	5	0.954202
6	7	0.323056
6	8	2.434277
6	9	0.301614
6	10	2.202724
6	13	0.828145
6	15	0.723917
6	17	1.071395
6	19	0.44332
7	1	1.392464
7	3	0.782242
7	4	1.10401
7	5	0.209892
7	6	0.75138
7	7	0.227538
7	8	0.747094

7	9	1.451463		11	4	0.589233
7	29	1.013588		11	8	0.11878
7	10	1.211245		11	10	0.500862
7	17	1.583747		11	17	2.344927
8	1	0.389453		11	19	0.084819
8	2	0.468783		13	2	0.575646
8	5	0.230681		13	3	1.019596
8	6	2.778149		13	4	0.534208
8	7	0.662642		13	6	0.515654
8	9	0.974995		13	10	0.269413
8	11	0.44129		13	15	1.126039
8	15	1.382497		13	19	0.403529
8	17	1.188801		15	2	0.543927
8	19	0.492729		15	4	0.809768
9	1	0.349885		15	5	0.67244
9	2	0.919749		15	6	0.293193
9	3	0.425828		15	8	0.607901
9	5	0.071951		15	13	1.007806
9	6	0.528621		15	17	1.044633
9	7	1.250146		17	4	0.322988
9	27	0.812271		17	6	0.640671
9	8	0.85813		17	7	0.724699
9	10	0.514141		17	8	0.414205
10	1	0.140992		17	10	0.065617
10	2	0.705643		17	11	1.892841
10	3	0.961111		17	15	1.044633
10	4	2.516572		19	2	0.554698
10	6	2.393765		19	6	0.523664
10	7	0.973962		19	8	0.229201
10	9	0.478174		19	10	0.564905
10	11	0.670541		19	11	0.143801
10	13	0.772945		19	13	0.796364
10	17	0.687382				
10	19	0.675601				
11	2	0.794993				

Table 8.9 面内 (X 軸)1GPa 引張ねじれ
粒界空孔移動エネルギー

元の位置	移動先位置	移動エネルギー
1	1	0.361589
1	2	0.86698
1	3	1.542271
1	4	0.809424
1	7	1.581018
1	8	0.573646
1	9	0.690364
1	10	0.497962
2	1	0.463471
2	3	0.25315
2	4	0.830258
2	5	0.203376
2	8	0.386536
2	9	0.846135
2	10	0.486218
2	11	0.886389
2	13	0.903226
2	15	1.013422
2	19	0.652052
3	1	1.324745
3	2	0.439133
3	3	0.050046
3	4	1.024744
3	5	3.054031
3	25	0.357664
3	6	0.609394
3	7	0.67805
3	9	0.595736
3	10	1.122
3	13	0.646954
4	1	0.253231

4	2	0.677574
4	3	0.686077
4	5	0.713741
4	7	0.696224
4	10	2.371111
4	11	0.512938
4	13	0.83103
4	15	0.901087
4	17	0.760538
5	2	0.933597
5	3	3.598269
5	23	0.901903
5	4	1.596647
5	6	1.332046
5	7	0.435663
5	8	0.733448
5	9	0.70395
5	15	1.936075
6	3	0.28587
6	5	0.464283
6	7	0.469366
6	8	2.487497
6	9	0.24141
6	10	2.327409
6	13	0.854596
6	15	0.808034
6	17	1.042345
6	19	0.369445
7	1	1.472068
7	3	0.786626
7	4	1.143467
7	5	0
7	6	0.901466
7	7	0.137715
7	8	0.833411

7	9	1.4535		11	4	0.549264
7	29	0.947846		11	8	0.092956
7	10	1.22048		11	10	0.481051
7	17	1.818849		11	17	2.268467
8	1	0.340656		11	19	0.658653
8	2	0.557054		13	2	0.442255
8	5	0.173745		13	3	1E-07
8	6	2.795557		13	4	0.522743
8	7	0.709371		13	6	0.531166
8	9	0.939383		13	10	0.356175
8	11	0.379833		13	15	1.081532
8	15	1.441185		13	19	0.415041
8	17	1.183423		15	2	0.438306
8	19	0.467649		15	4	0.478656
9	1	0.313127		15	5	0.630737
9	2	0.872407		15	6	0.370459
9	3	0.436024		15	8	0.69555
9	5	0		15	13	0.967387
9	6	0.405222		15	17	1.102837
9	7	1.185212		17	4	0.338106
9	27	0.679558		17	6	0.60477
9	8	0.795135		17	7	0.949174
9	10	0.432862		17	8	0.437788
10	1	0.169591		17	10	0.053726
10	2	0.561357		17	11	1.80971
10	3	1.011156		17	15	1.102837
10	4	2.598934		19	2	0.595501
10	6	2.540089		19	6	0.450435
10	7	1.001059		19	8	0.240579
10	9	0.481729		19	10	0.53112
10	11	0.672548		19	11	0.718461
10	13	0.892284		19	13	0.819461
10	17	0.70398				
10	19	0.66281				
11	2	0.770031				

Table 8.10 面内 (Z 軸)1GPa 引張ねじれ
粒界空孔移動エネルギー

元の位置	移動先位置	移動エネルギー
1	1	0.382435
1	2	0.788923
1	3	1.290549
1	4	0.743107
1	7	1.551308
1	8	0.580786
1	9	0.706588
1	10	0.516764
2	1	0.371907
2	3	0.260845
2	4	0.957494
2	5	0.243262
2	8	0.47099
2	9	0.79001
2	10	0.867535
2	11	0.938528
2	13	1.024423
2	15	1.139645
2	19	0.632296
3	1	1.173615
3	2	0.560928
3	3	0.574217
3	4	0.911269
3	5	3.170492
3	25	0.352424
3	6	0.660202
3	7	0.653123
3	9	0.720219
3	10	1.219556
3	13	1.628528
4	1	0.175723

4	2	0.807127
4	3	0.460819
4	5	0.871292
4	7	0.678161
4	10	2.216866
4	11	0.594837
4	13	0.84315
4	15	1.543998
4	17	0.745242
5	2	0.871135
5	3	3.498282
5	23	0.680215
5	4	1.649533
5	6	1.896757
5	7	0.662968
5	8	0.806267
5	9	0.590289
5	15	1.896324
6	3	0.229201
6	5	1.137965
6	7	0.661668
6	8	2.4185
6	9	0.2744
6	10	2.246629
6	13	0.594644
6	15	0.837789
6	17	1.056871
6	19	0.433993
7	1	1.430651
7	3	0.6494
7	4	1.124888
7	5	0.331453
7	6	1.088946
7	7	0.45152
7	8	0.796501

7	9	1.474332	11	4	0.617195
7	29	0.91326	11	8	0.252712
7	10	1.209806	11	10	0.501389
7	17	1.806104	11	17	2.27637
8	1	0.235221	11	19	0.672614
8	2	0.54244	13	2	0.570275
8	5	0.249844	13	3	0.874298
8	6	2.62087	13	4	0.539369
8	7	0.571592	13	6	0.271415
8	9	0.871094	13	10	0.271487
8	11	0.452171	13	15	0.980301
8	15	1.404066	13	19	0.415998
8	17	1.110118	15	2	0.560703
8	19	0.451686	15	4	1.115424
9	1	0.327827	15	5	0.689508
9	2	0.828266	15	6	0.389766
9	3	0.458392	15	8	0.753674
9	5	0.000671	15	13	0.855507
9	6	0.443574	15	17	1.146924
9	7	1.216228	17	4	0.316668
9	27	0.655156	17	6	0.608848
9	8	0.837899	17	7	0.930803
9	10	0.494724	17	8	0.459726
10	1	0.151913	17	10	0.018143
10	2	0.919701	17	11	1.825437
10	3	0.971639	17	15	1.146924
10	4	2.4194	19	2	0.562504
10	6	2.429714	19	6	0.49512
10	7	0.965613	19	8	0.310444
10	9	0.508635	19	10	0.567969
10	11	0.681564	19	11	0.730831
10	13	0.777801	19	13	0.800354
10	17	0.649251			
10	19	0.689927			
11	2	0.810519			

謝辞

指導教員の泉先生には、研究の指導全般をしていただきありがとうございました。研究室の環境も十分すぎるほどに整備していただき、とても居心地良く研究をすすめることが出来ました。一緒に魔法少女まどか☆マギカを鑑賞したことはいい思い出になりました。酒井先生には研究会でいつも鋭い指摘をしていただき、研究の参考になりました。

原先生にはいつも助けていただいて本当に感謝しております。こうして修士論文を提出できたのも原先生のおかげです。お子さんの御誕生おめでとうございます。

田中展さんにはアメちゃんをたくさんいただき感謝しております。お陰様で糖分不足にならず研究が進められました。いつも計算機壊してすみませんでした。髪の毛大事にしてください。

秘書の小山さんや元秘書の入口さんにはいつも旅費申請の手続きなど迅速にやっていただきありがとうございました。

技術職員の浅川さんにはよく食堂で一緒になった時に材料系の研究の動向をお話させていただき楽しかったです。

電力中央研究所の熊谷さんには研究のアドバイスやポテンシャルの提供などしていただき感謝申し上げます。

日本原子力研究開発機構の都留さんには計算データを提供していただきありがとうございました。

孫さんや曲さんには忘年会で本場の餃子を作っていただいたのが一番記憶に残っています。一緒に食べた唐辛子には泣かされましたが

社会人博士の戒田さんとは研究室バドミントン大会で対戦し楽しかったです。

もう卒業してしまった先輩方にはとてもお世話になりました。研究室合宿や旅行などとても楽しかったです。この修論のフォーマットも先輩方のものを参考にさせてもらっています。

緒方君を見ると4年生の時に研究室と一緒に泊まった時にうまかつちゃんを作ってくれたことを思い出します。神谷君はいつもヨーグルトと野菜ジュースを百円ローソンの買っていた気がします。熊沢卓君こと熊澤卓君は同じ会社の同じ寮に入ることになるので、また Word の使い方に困ったら教えて下さい。前田君はいつも2ちゃんねるをしていました。松本君が毎日サブウェイを食べていたせいで私も M2 の2月からサブウェイを毎日食べるようになりました。

木村君には MD やプログラミングの件でいろいろ教えていただきとても感謝しています。いつも sstl でジョブ流し過ぎてすみませんでした。桐谷君はとてもすごい人です。これからもぜひ研究室で布教してください。四方君はいつも美味しいコーヒーを入れてくれてありがとうございました。高尾君は日本の復興のため頑張ってください。田矢君はいつも隣でまとめサイトを見ていた気がします。村中君はハイスペックなので世界で活躍する人材になってください。森住君にはいつも得情報を教えてもらいました。

池田君は男塾みたいな寮でこれからも男らしくなってください。ウラヌン ウァチャラポン君には iPad で遊ばせてくれてありがとうございました。栗山君はいつも他の B4 にいじられていましたがそれを受け止める器の大きい人なのだと思います。興石君はいつも労安研に行っていたみたいですね。小林君はその筋肉を生かして仕事頑張ってください。白井くんは来年度は金子研に行ってしまうみたいですが、酒井研とのギャップに負けずに頑張ってください。成田君は卒論試問の試問教員とのやり取りが素晴らしかったです。

酒井泉研究室での3年間は、研究面だけでなく、楽しいことがいっぱいあり、大変充実した生活を送ることができました。3年間ありがとうございました。多分無いと思いますがもしも万が一帰ってくるようなことがあればその時はよろしくお願いします。