

原子力材料研究における第一原理計算・分子動力学シミュレーションと実験的エビデンス

鈴木 知明

日本原子力研究開発機構
システム計算科学センター

原子力材料研究における第一原理計算・分子動力学シミュレーションと実験的エビデンス

鈴木 知明

日本原子力研究開発機構・システム計算科学センター
〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4
suzudo.tomoaki@jaea.go.jp

原子力分野における構造材料は放射性物質を閉じ込めるという非常に重要な役割を担っており、究極の信頼性が求められている。照射や時間経過によって材料の微細構造がどのように変化するか、そしてその変化によってどのような機械的性質の変化・劣化がもたらされるのかについては定性的にはある程度の理解が得られている (Fig. 1)。しかしながら、実際の材料では Fig. 1 で示したような素課程が複雑に相互作用しており、そのシナジー効果は残念ながら我々の理解を超えている。

このような材料の複雑現象に対して、原子スケールから装置スケールまで切れ目なしで連結されたモデリング手法、いわゆるマルチスケール材料モデリング手法が解決のキーとなると期待されてきた。しかしながら、これまでのところその試みが成功したとは言い難い。その原因の一つは、原子スケールの材料物理の理解がいまだに十分ではないことが挙げられる。たとえば、典型的な材料中の格子欠陥で変形の担い手である転位がどのように動いたり、他の欠陥と相互作用したりするのは電子・原子スケールで完全には理解されていない。よってそのような不正確な情報に基づいても正確なマクロスケールのモデルを構築できないと考えられる。

ただ幸運なことに、京コンピュータに代表されるように計算機技術は近年も順調に発展してきた。そして我々は、徐々にではあるが、これまで到達できなかった規模・精度でより正確な原子スケールの計算ができるようになってきている。本発表では、Fig. 1 に示したような原子力材料におきる変化を概説するとともに、鉄鋼材料やタングステン材の第一原理・分子動力学シミュレーション最近得られたいくつかの成果を、実験的ツールとして定着している電子顕微鏡、アトムプローブトモグラフィ、硬さ試験などの実験的エビデンスを意識しながら紹介する。

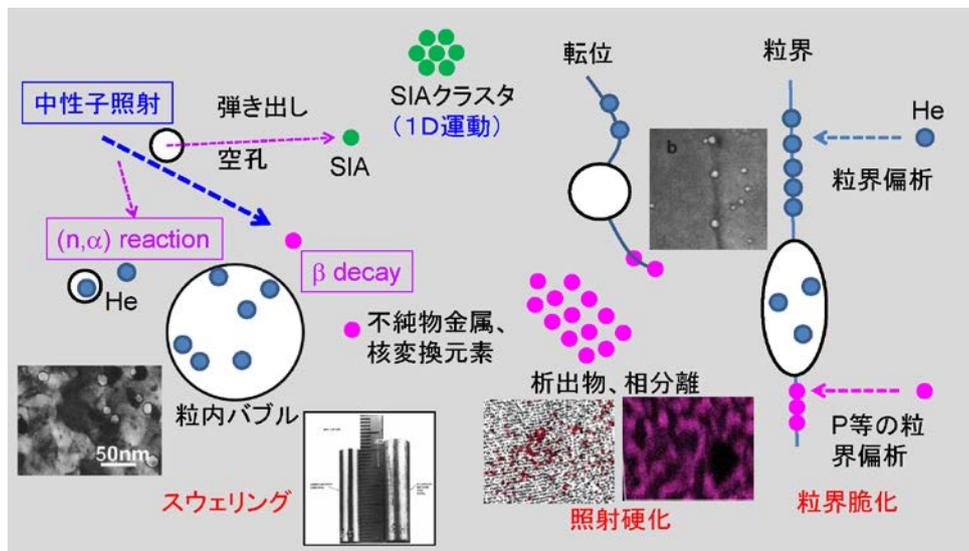


Fig. 1 照射や経年がもたらす材料の微細構造変化と機械的特性変化の概念図

原子力材料研究における 第一原理計算・MDシミュレーション と実験的エビデンス

日本原子力研究開発機構
システム計算科学センター
鈴木 知明

科研費
KAKENHI

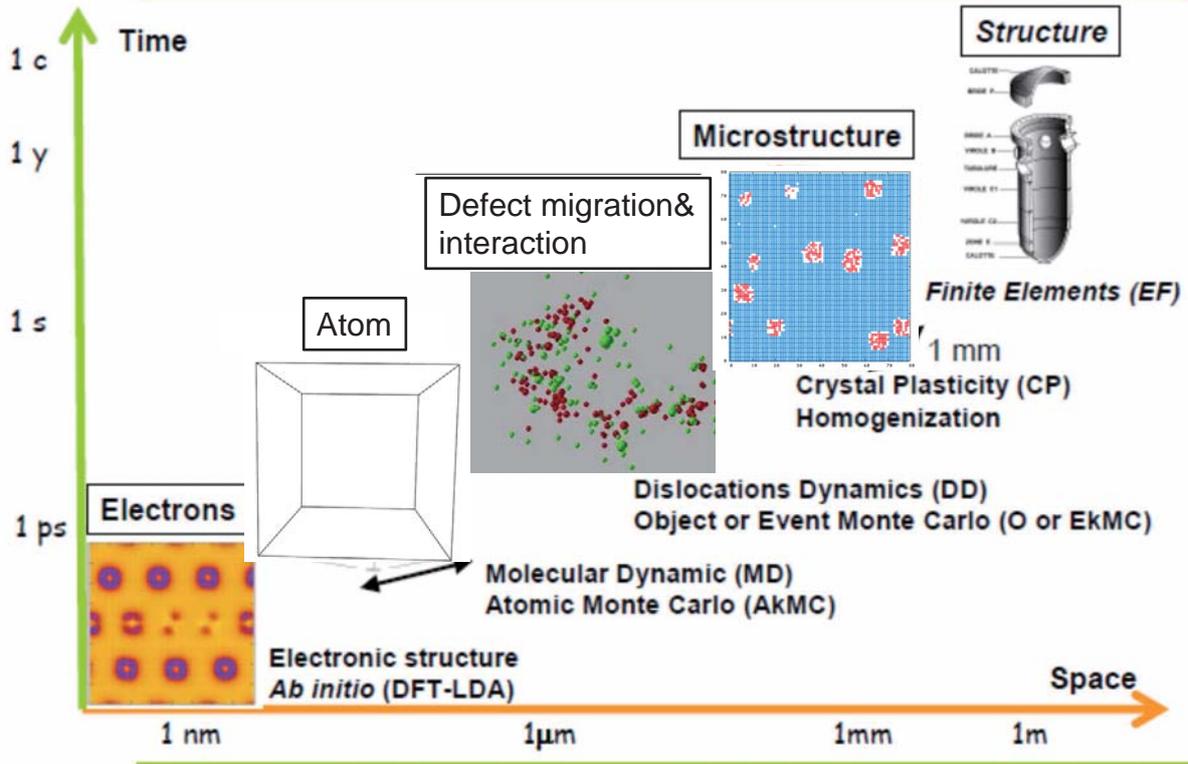
- 24561044
- 26420865
- 15K06672

IFERC-CSC

第28回CCSEワークショップ、2016年3月29日
「原子力材料における計算科学研究と原子スケールモデリングによる新展開」

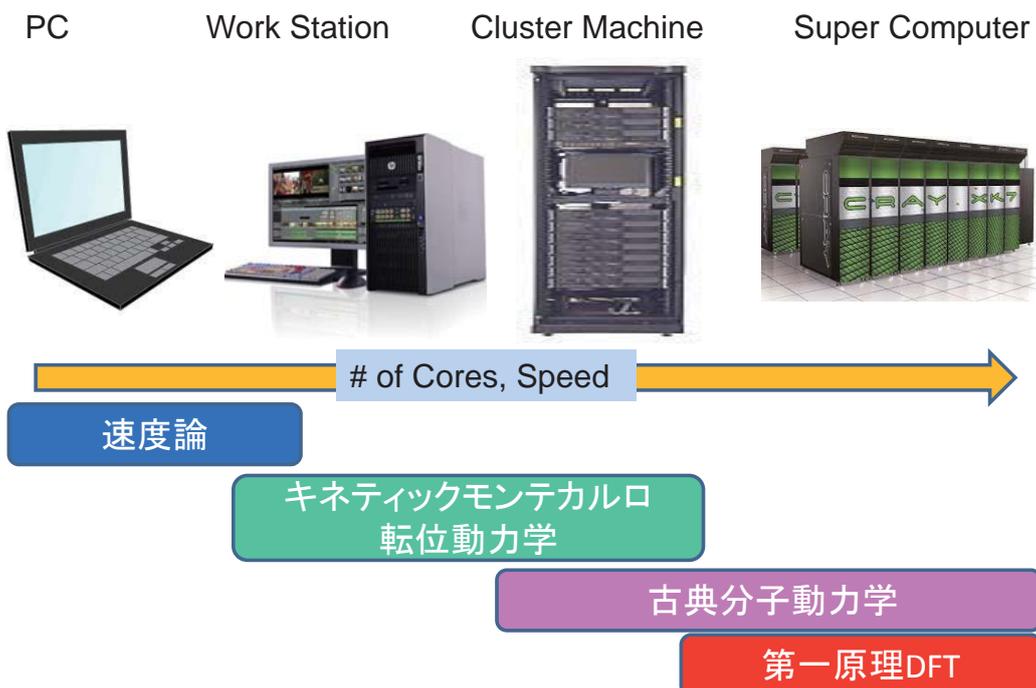
1. イントロダクション

マルチスケール・モデリングのツール



F. Willaime氏の図を改良

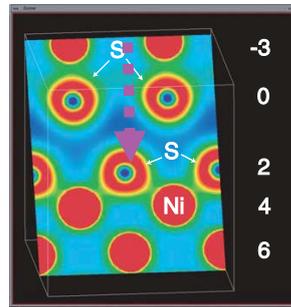
計算機の計算手法のマルチスケール性



Vienna *Ab initio* Simulation Package (VASP)

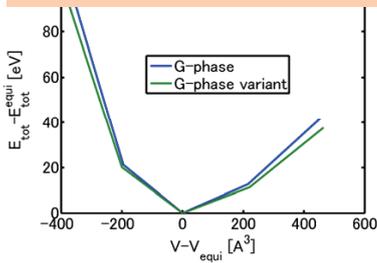
- ◆密度汎関数法を使った第一原理計算コード
- ◆開発・販売元はウィーン大学
- ◆MPIによる並列化
- ◆原子力材料研究では主に照射欠陥の形成、結合、移動エネルギーの評価に使われる

Decoherence of GB by S segregation

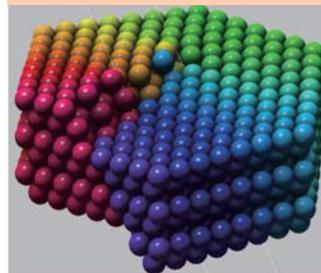


M. Yamaguchi et al.,
Science 307, 393
(2005).

Elastic analysis: E-V curve



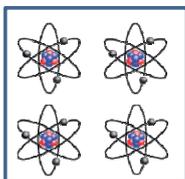
らせん転位の移動経路解析



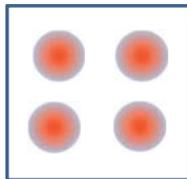
M. Itakura et al.,
Acta Mater. 60
(2012) 3698

Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS)

第一原理計算

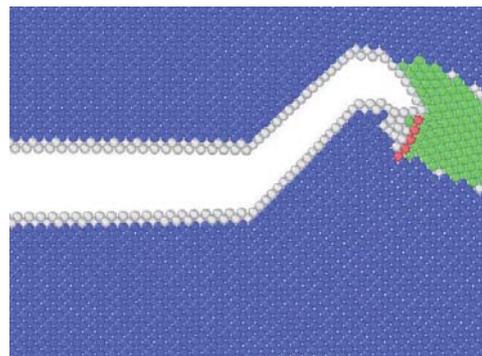


古典MD



- ◆古典的分子動力学
- ◆オープンソースコード
- ◆MPI/OpenMP, Co-processor (Xeon Phi, GPGPU, ...)
- ◆コンパイルが容易でポータビリティが高い
- ◆様々なFreeのPre/Post Toolがある

破壊のシミュレーション (20 M 原子)



原子力材料シミュレーションの計算機資源の確保は困難ではない

Fe中のらせん転位とボイドの相互作用MD

原子数: 約100万個
 並列数: 256並列
 計算時間: 1時間 (Helios)

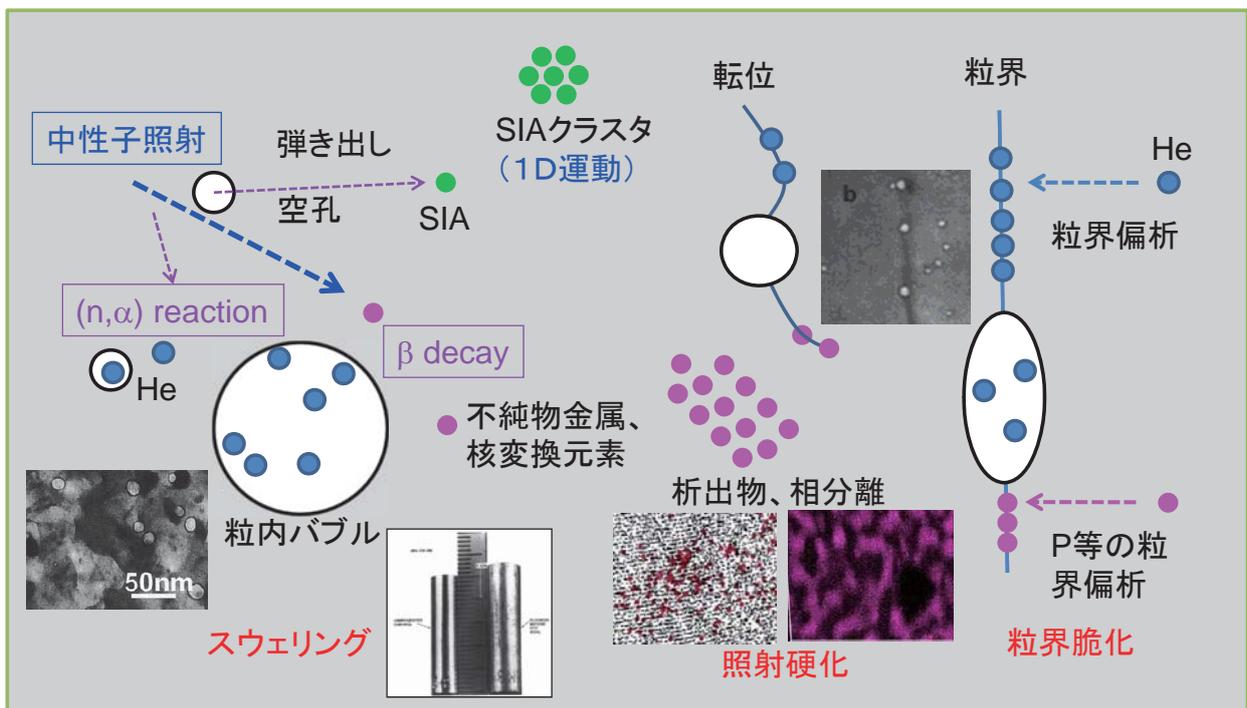


TOP500 Nov. 2015, LINPACK値(順位)

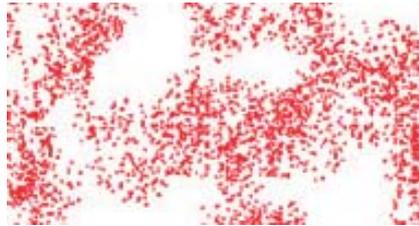
京 10.5 Pflops (4)
 NIFS 2.4 Pflops(31)
JAEA 1.9 Pflops(35)
 Helios 1.3 Pflops(60)

(ポスト京エクサスケール, 2020年?, 1000 Pflops/s)

照射と熱時効が材料を劣化させる

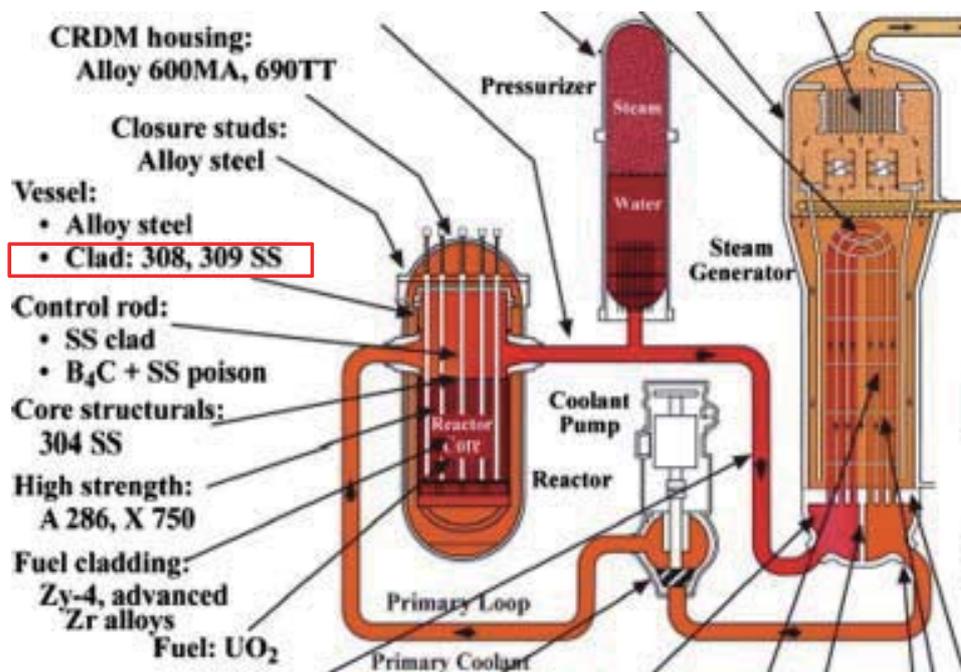


Fe-Cr系の相分離



Pareige et al., J. Nucl. Mater. 411 (2011) 90.

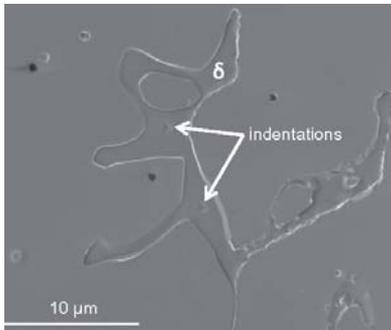
圧力容器の内張り材料はステンレス



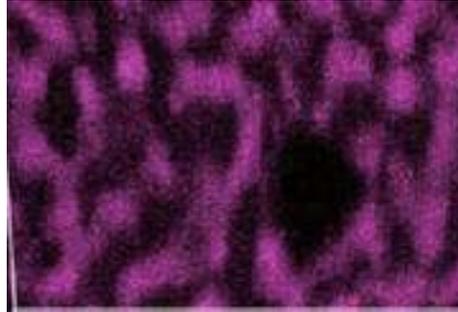
Zinkle et al., Acta Mater. 61(2013) 735.

スピノーダル分解による硬化には経験式がない

RPVオーバーレイクラッディング用鋳造ステンレス鋼[1]



フェライト部のCrの空間分布(400°C, 10000h)[2]



- [1] Takeuchi et al., J. Nucl. Mater. 443 (2013) 277-273.
 [2] Takeuchi et al., J. Nucl. Mater. 415 (2011) 198-204.

11

孤立した障害物の固さへの寄与は経験則から評価

刃状転位

Hardening by obstacles modeled by the line tension theory

ボイド

$$\Delta\sigma = \alpha\mu b\sqrt{N \cdot d}$$

Obstacle strength is evaluated by experiments or MD (μ : shear modulus)

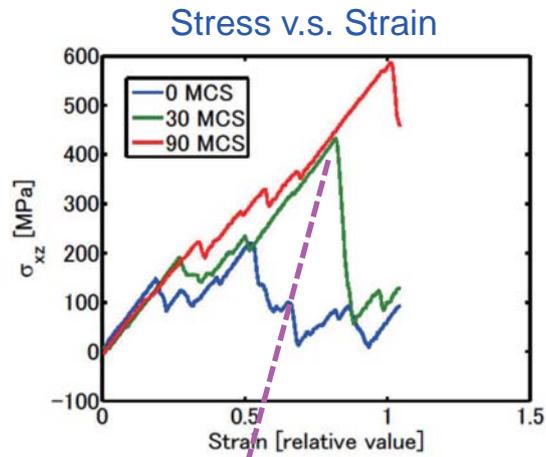
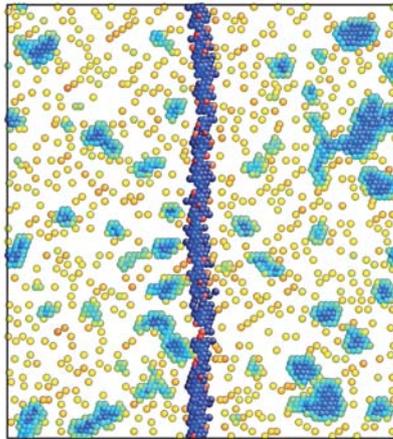
Experimental observation

$\Delta\sigma = ?$

The complex block contains several elements: a blue micrograph with a vertical line of dislocations labeled '刃状転位' (edge dislocation) and a circular void labeled 'ボイド' (void); a diagram of the line tension theory equation $\Delta\sigma = \alpha\mu b\sqrt{N \cdot d}$ with red dashed arrows pointing from the terms to their respective evaluation methods; and a green micrograph at the bottom showing a dense field of small white spots. A large question mark $\Delta\sigma = ?$ is positioned at the bottom center.

12

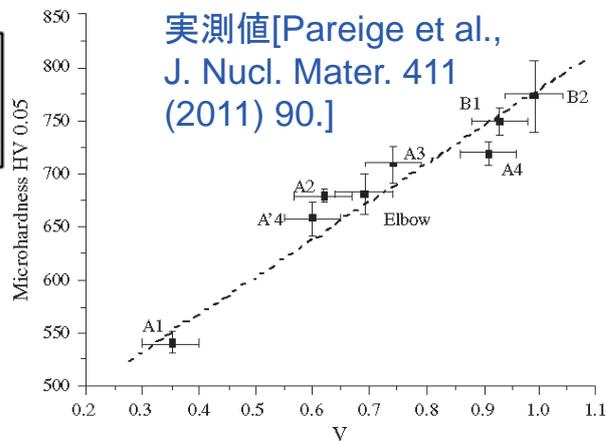
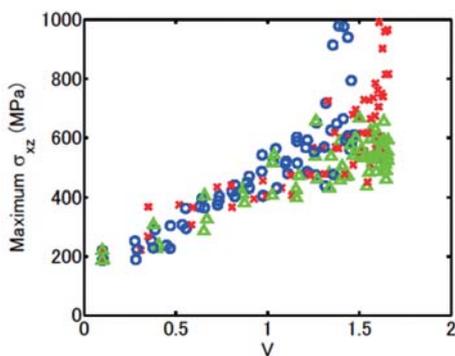
相分離した系の固さを評価 (LAMMPS)



Critical stress is recoded as a measure of hardness

13

硬さ vs. V の関係を再現



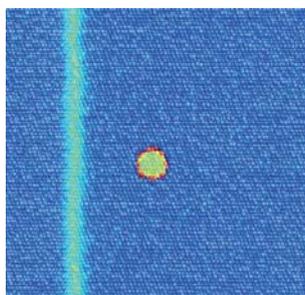
T. Suzudo, Y. Nagai, D. Schwen, A. Caro, *Acta Mater.*, 89 (2015) 116.

- ・より精度の高いMD試験を実施中
- ・相分離と硬化の関係を確立へ

$$\Delta\sigma = f(V, T, c_{Cr})$$

14

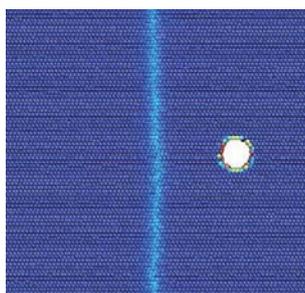
転位と障害物との相互作用 ：エネルギー論的考察



- 刃状転位はCr相ではエネルギーが高いため斥力が働く

	Fe	Cr
剛性率 μ (GPa)	73	89
刃状転位芯エネルギー (eV/nm)	7.01	9.6

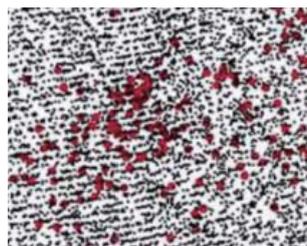
Terentyev et al., Phys. Rev. B 81,214106 (2010).



- 刃状転位とボイドが接触するとエネルギー低下するため、引力が働く

15

プラズマ対向材料 ：W中のReの挙動



イオン照射によってReがW結晶内で凝集

Xu et al., Acta Mater. 87 (2015) 121.

Re(Os)は空孔とSIAと結合する

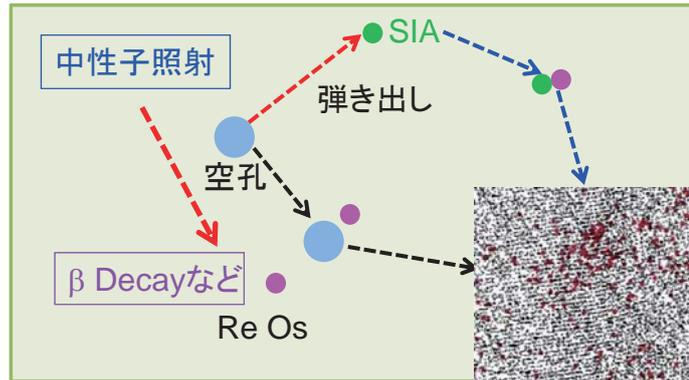
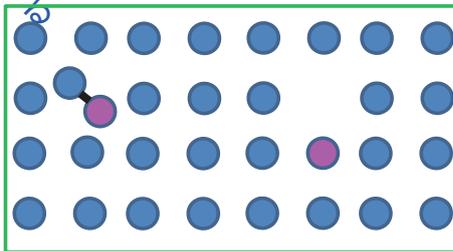
結合エネルギー(DFT結果)

	Vacancy (eV)	SIA (eV)
Re	0.22	0.79
Os	0.53	1.87

移動エネルギー(DFT結果)

	Interstitial mode (eV)	Vacancy mode (eV)
Re	0.12	1.65
Os	0.31	1.43

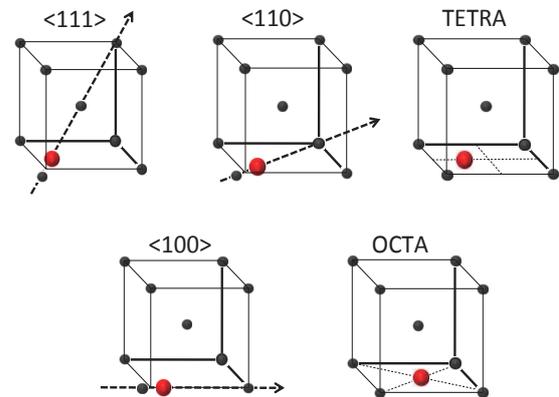
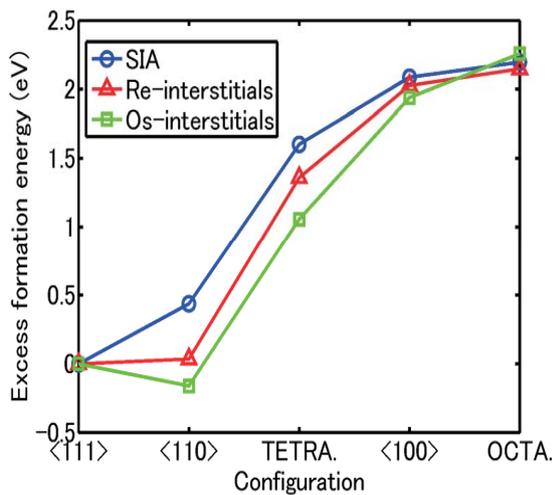
Re(Os)は空孔、SIAと結合する



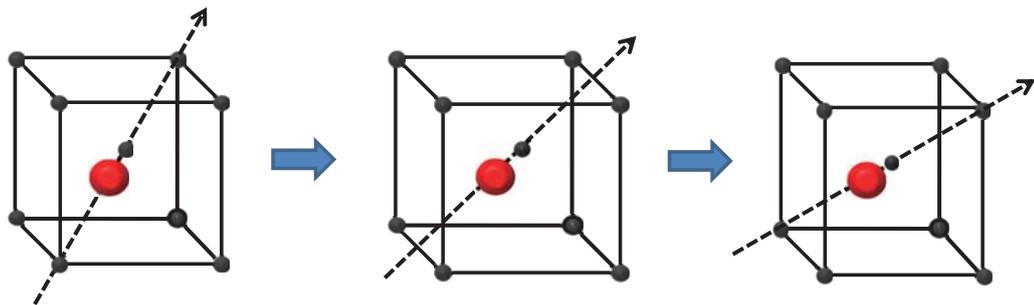
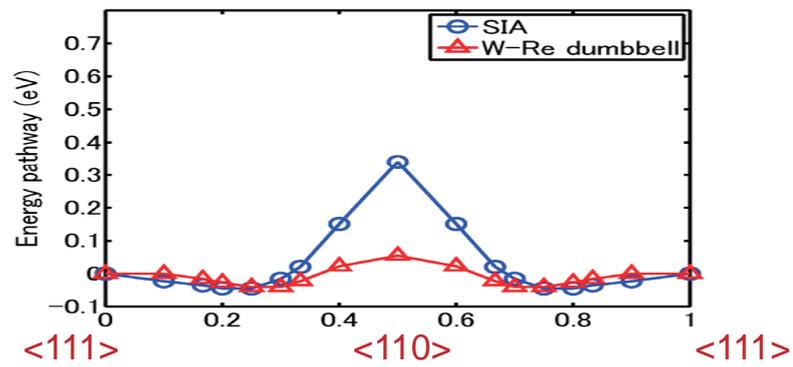
Xu et al., Acta Mater. 2015

19

格子間原子の形成エネルギー

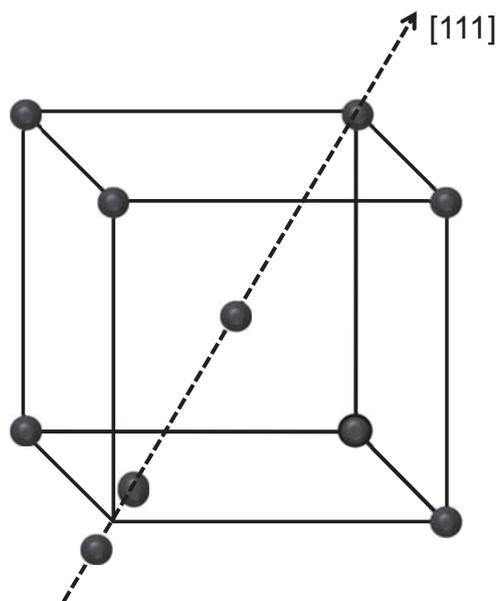


W-Re dumbbellの回転障壁は低い

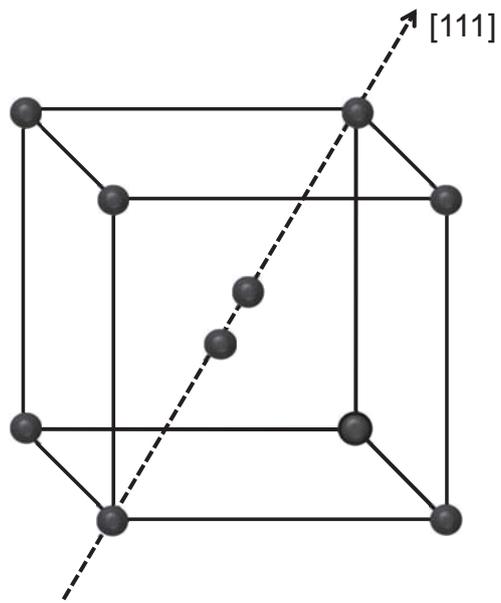


T. Suzudo, M. Yamaguchi, A. Hasegawa, Modeling Simulation Mater. Sci. Eng. 22 (2014) 075006.

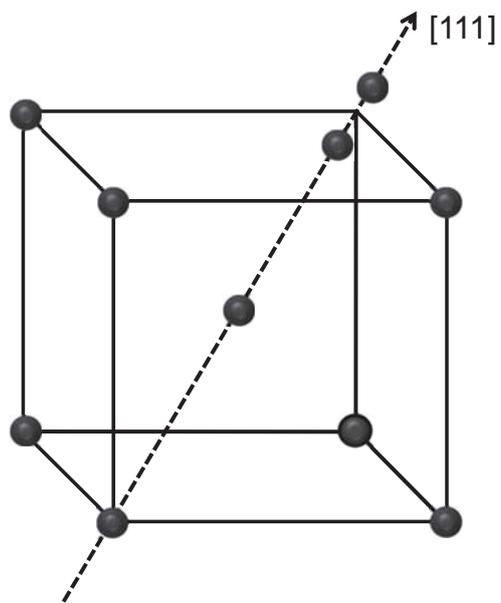
21



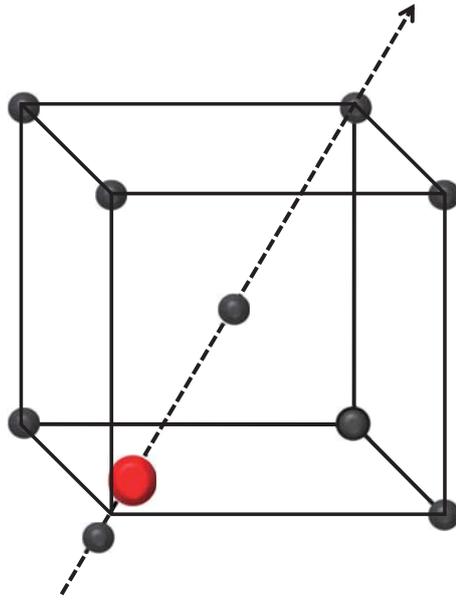
22



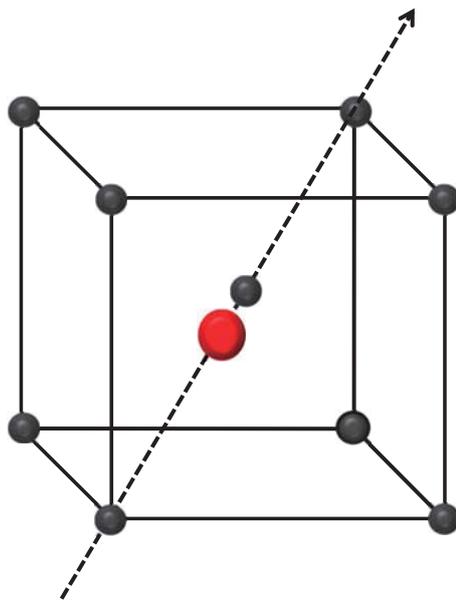
23



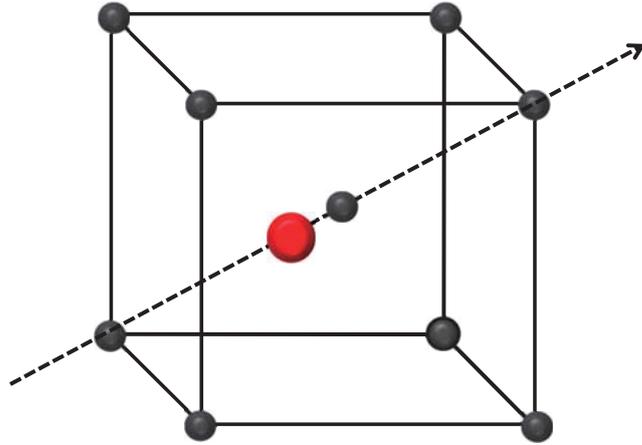
24



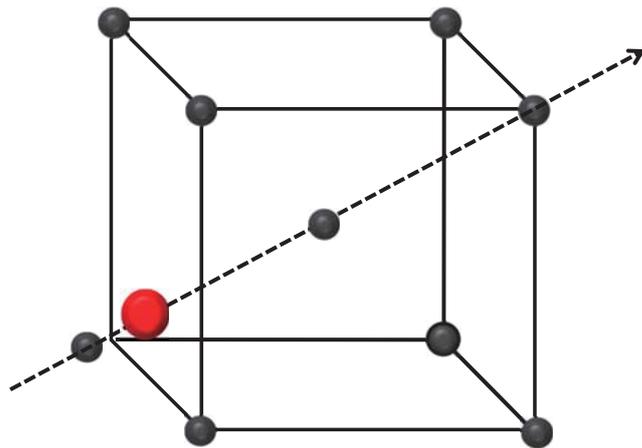
25



26



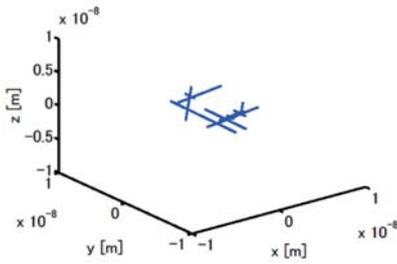
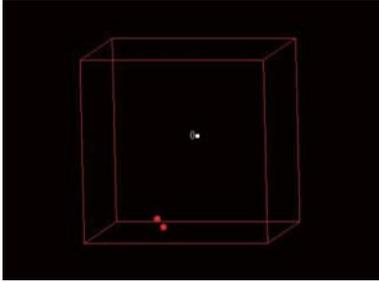
27



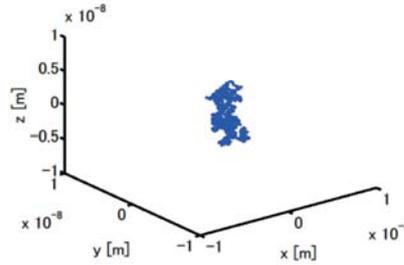
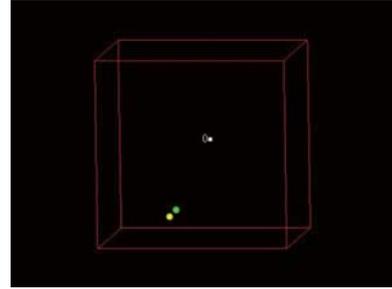
28

SIAは1次元運動、W-Re dumbbell は3次元運動:KMCシミュレーション

Self-Interstitial Atom (KMC)



W-Re dumbbell (KMC)

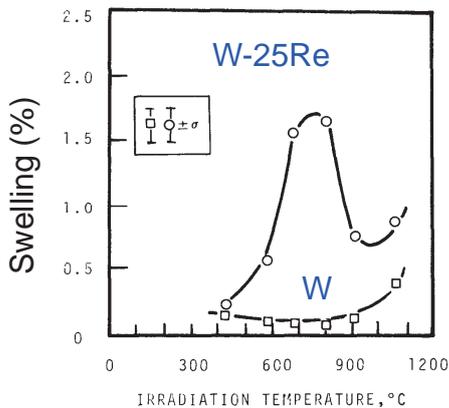


T. Suzudo, M. Yamaguchi, A. Hasegawa, J. Nucl. Mater (2015) 467 (2015) 418.

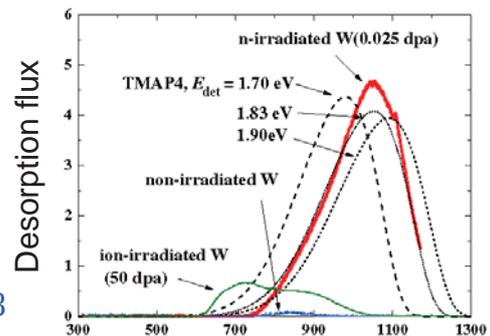
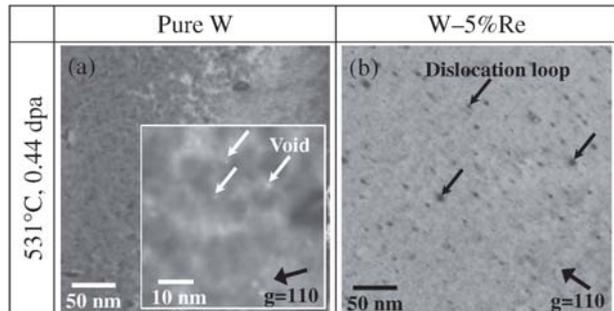
29

Reの添加によって照射効果が変わる

照射スウェリングが抑制される
(J. Matolich, 1974)



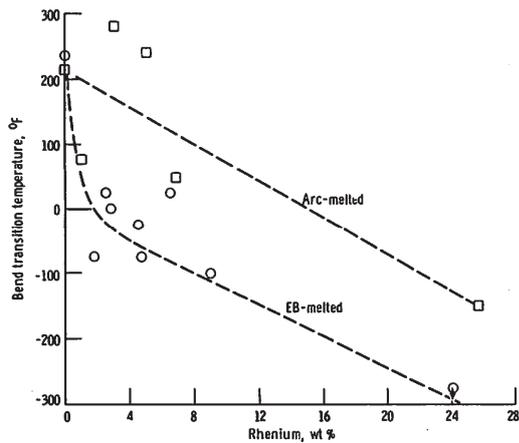
Fukuda et al., Mater. Trans. 53 (2012)



Hatano et al., 2013

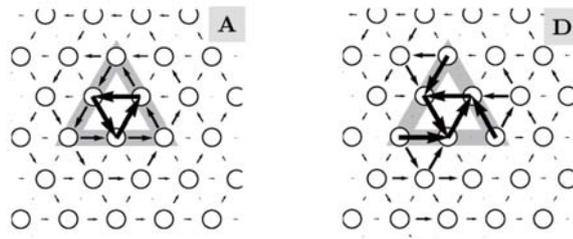
30

W材のRe Ductilizationのメカニズム



WにReを添加するとDBTTが低下[1]

VCAによる解析[2]

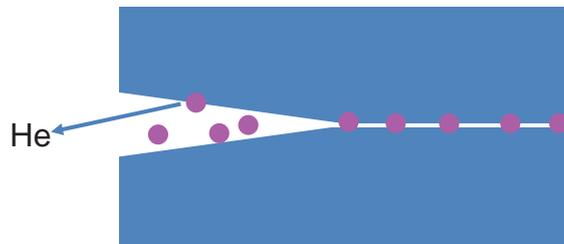


Re contents
 0.0(Compact) 0.5(Degenerate)

「Degenerateだと{112}すべり面が活性化されて延性が増す」

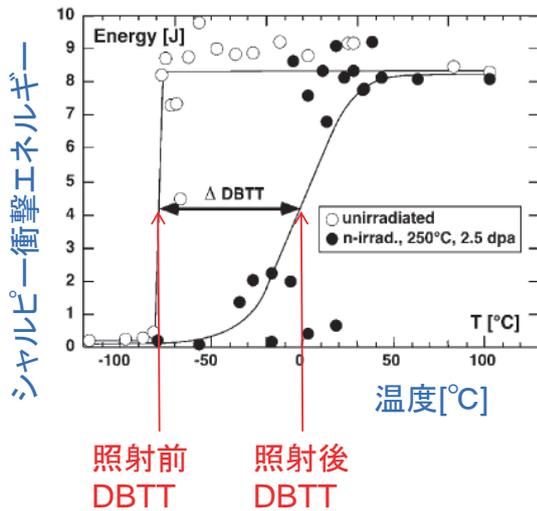
- [1] Klopp et al., Refractory metals and alloys IV (1967).
- [2] Romaner et al., Phys. Rev. Lett. 104(2010)195503

Heでbcc金属は脆くなる



低放射化フェライト (RAFM) 鋼の低温領域における照射脆化

低放射化フェライト鋼(OPTIMAX A)におけるシャルピー衝撃試験 [Baluc et al. J. Nucl. Mat. 2000]



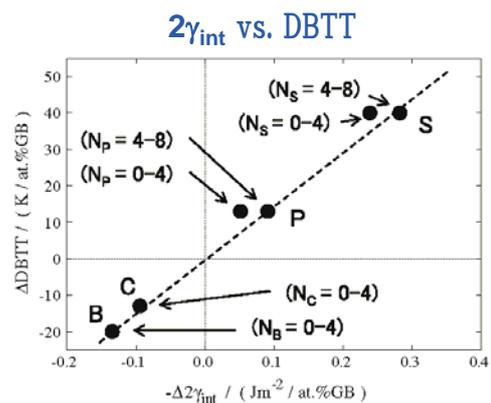
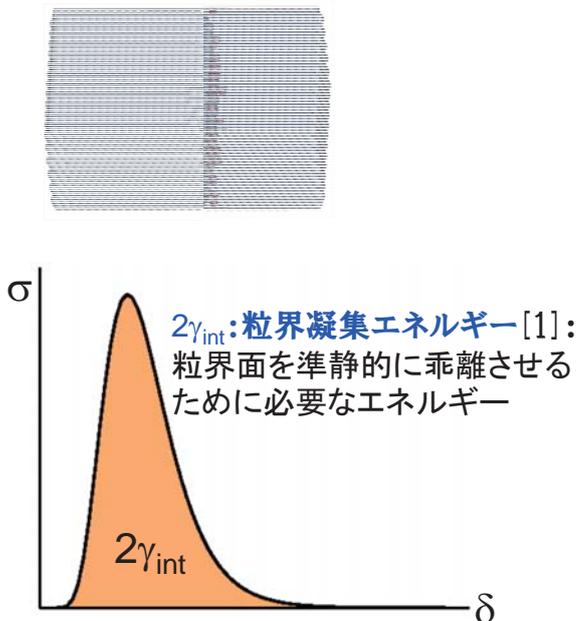
- 一般にRAFM鋼では、350°C以下での中性子照射によってDBTTが上昇し、照射脆化が起きる。
- その脆化メカニズムは解明されていない。

「照射によって生成されたHeが、粒界やlath境界を弱めている可能性がある。」
[Jia, Dai, J. Nucl. Mat. 2003]

目標：Heの粒界偏析と脆化の関係を計算科学的に検証する

33

粒界強度の指標



$2\gamma_{int}$ is almost linearly correlated to DBTT shift [2].

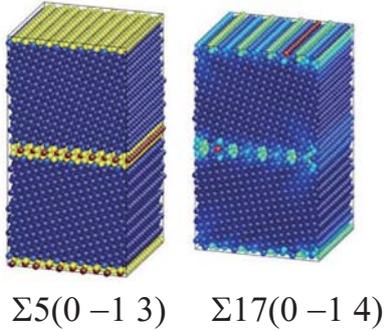
[1] J. R. Rice, J-S Wang, Mater. Sci. Eng. A, 107 (1989)

[2] M. Yamaguchi, Metallurgical and Materials Transactions A, 42A, 319(2011).

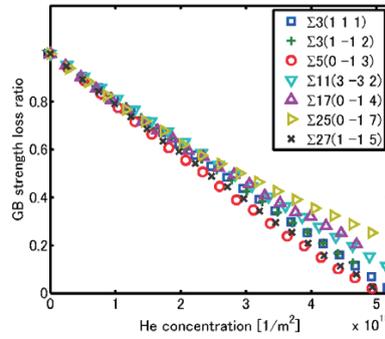
34

分子静力学 (MS) の応用例： He偏析による粒界強度低下

α -Fe の対称傾角粒界



粒界強度



粒界He濃度

He注入によるWの粒界膨張

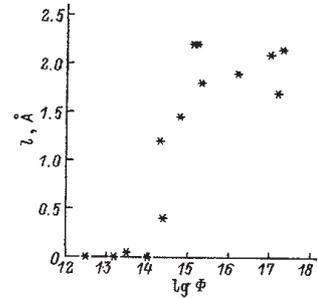


FIG. 2. Linear intergranular dilatation versus fluence of helium ions.

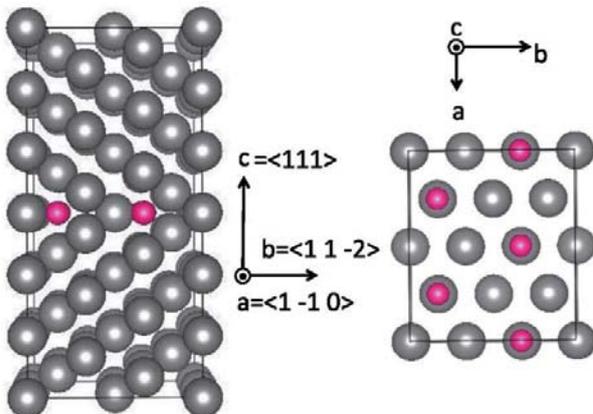
T. Suzudo, M. Yamaguchi, T. Tsuru, Modeling Simulations
Mater. Sci. Eng., 21 (2013) 085013.

Gerasimenko et al., Technical
Physics 43(1998)803

35

第一原理計算を使って $2\gamma_{\text{int}}$ を計算

Supercell for $\Sigma 3(111)$

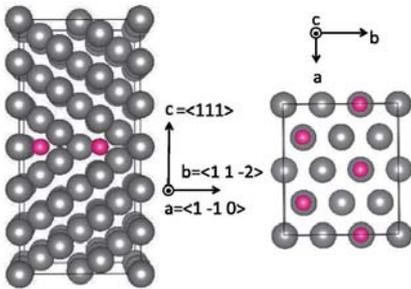


Σ 値	粒界体積 ($10^{11}\text{m}^3/\text{m}^2$)
$\Sigma 3(111)$	3.08
$\Sigma 5(0-1 3)$	2.87
$\Sigma 11(3-3 2)$	2.40
$\Sigma 17(0-1 4)$	2.85
$\Sigma 25(0-1 7)$	2.03
$\Sigma 27(1-1 5)$	3.41

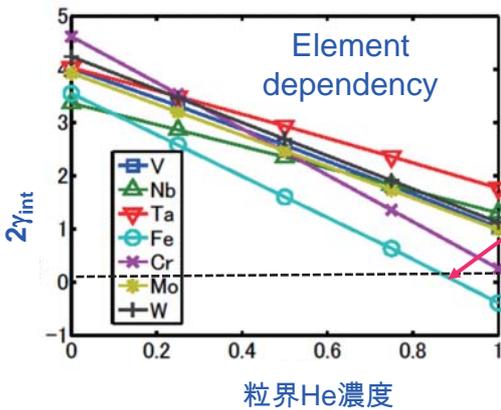
$\Sigma 3(111)$ へのHe偏析は特殊ではない

異なった金属での $2\gamma_{int}$ の低下

DFT is applied to $\Sigma 3(111)$ GB



1	IA	2							
1	H	2	IIA						
2	Li	4	Be						
3	Na	12	3	4	5	6	7	8	9
4	K	20	10	11	12	13	14	15	16
5	Rb	38	18	19	20	21	22	23	24
6	Cs	56	28	29	30	31	32	33	34
7	Fr	88	48	49	50	51	52	53	54



実験でHe Bulk濃度
~500appmで脆化

T. Suzudo, M. Yamaguchi, J. Nucl. Mater. 465 (2015) 695-701.

DEMO環境での粒界He濃度を評価

DEMO

Gilbert et al., (J. Nucl. Mater., 2013)

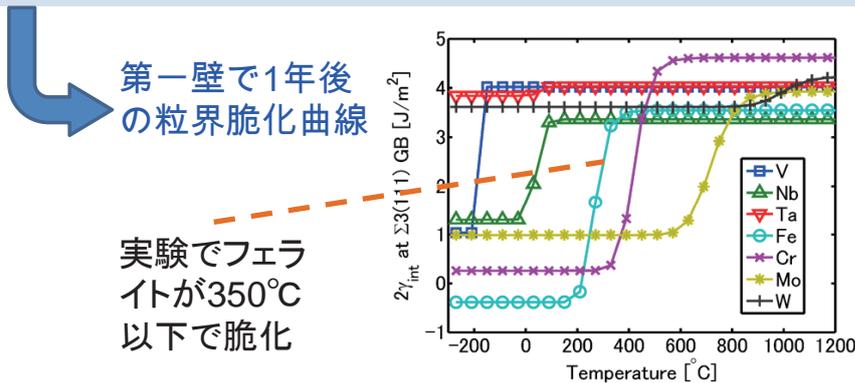
核変換によるHe生成

He偏析の速度論モデル

$$\dot{c}_g(t) = -vc_g(t) + AS_g D_{He} c_b(t) [1 - c_g(t)]$$

T Suzudo H Kaburaki, M Yamaguchi, J. Nucl. Mater. 417 (2011) 1102.

● He ○ 空の偏析サイト



おわりに

- ・計算機性能向上によって、第一原理・MDはより身近になる。
- ・第一原理・MDは様々な原子力材料モデリングに応用可能。

以下の方々に感謝します。

- 東北大学 長谷川晃、永井康介
- 原子力機構 シ技開室脆化チームメンバー、都留智仁
- 福井大学 福元謙一、鬼塚貴志
- 京都大学 藪内聖皓
- Roger Stoller, Stas Golubov (ORNL, USA)
- Alfredo Caro (LANL, USA)
- Duc M. Nguyen (CCFE, UK)