特集記事
ここまで来た計算科学の鉄鋼への応用
コラム1

# 第一原理計算による水素脆性現象の解析

Ab-Initio Study on Hydrogen Embrittlement

**大野隆央** Takahisa Ohno
独立行政法人　物質・材料研究機構
計算材料科学研究センター　副センター長

**館山佳尚** Yoshitaka Tateyama
独立行政法人　物質・材料研究機構
計算材料科学研究センター　研究員

## 1 はじめに

構造材料の水素脆性破壊・応力腐食割れは安全を脅かす深刻な問題一例えば、原発の炉心シュラウドの亀裂や冷却水細管の破断など一を引き起こす。そのため古くから重要なテーマとして研究が行われ、その解決が切望されている問題である。水素脆性の微視的な機構については、格子脆化説[1]や転位・粒界に関連した効果が以前から提案されているもののいまだに決着には至っていない[2]。その理由の一つは、これらの説が格子間水素の直接効果を基にしている所にある。鉄への水素溶解度はかなり小さく、そのような低濃度の格子間水素がどのようにマクロな破壊を引き起こすかは不明である。一方、最近これらとは別に原子空孔の役割を指摘する報告もあり[3,4]、混沌としている。そもそも材料破壊・変形プロセスにおける材料原子及び欠陥（空孔・転位・粒界など）の振舞い自体まだ不明な点が数多くあり、更にそれらに対する水素の影響についてはなおさらである。

## 2 第一原理計算

物質中の点欠陥（空孔や水素など）は熱平衡下で有限濃度存在し、物質のマクロな機械的・電子的性質（水素脆性など）に大きな影響を与える。そのようなマクロな効果を解明する上で、点欠陥のミクロな性質を明らかにすることは必要不可欠である。また、その結果はより高次元の欠陥（転位など）の理解への基礎としても重要である。バルク内点欠陥は表面点欠陥と比べて直接観測が困難なため、そのミクロな理解には計算機シミュレーションが大きな役割を果たす。点欠陥の周辺では結合の切断・再構成や大きな格子緩和が起こっている。そのため、点欠陥を記述するには、実験結果へのfittingが不要でかつ高精度な解析が可能な第一原理計算が最も適している。点欠陥の第一原理計算は一般的に大規模な計算となり困難ではあるが、近年の計算機性能の向上と計算技術の進歩を背景に、第一原理計算を用いて原子スケールから理解を進めようという動きが活発になってきている。

## 3 空孔－水素複合体

我々は、最重要材料の一つである鉄鋼の水素脆性メカニズムの解明を目標に、第一原理計算を用いて理論的考察を行った。鉄中の空孔－水素系に着目して、単原子空孔－水素複合体の安定性、空孔凝集に対する水素の効果を第一原理的に解析し、その結果に基づき破壊の初期過程である微小クラック形成に対する空孔の役割について検討した[5]。

鉄中の単原子空孔には6つの水素トラップ位置があり、従来は有効媒質理論（EMT）による結果を基に、水素がそれら全ての位置を占有した状態（$VH_6$）が最安定であると考えられていた[6]。しかし我々の計算では、常圧下での主要な水素のトラップ数は2個であり、それ以上の場合は外部に逃げて水素分子になる方がエネルギー的に得であるという結果となった（図1）。この水素を2個トラップした単原子空孔（$VH_2$）のエネルギーを水素なしの場合と比較すると、0.4～0.5 eV程度のエネルギー低下が見込まれる。これは水素トラップにより単原子空孔の熱平衡濃度が室温で6～7桁増加することに相当する。

## 4 空孔クラスター

この結果は単なるトラップ数の変化だけでなく、空孔の凝集に対しても今までと異なる可能性を示唆する。水素が6つトラップされる従来の$VH_6$仮説では、空孔結合により水素

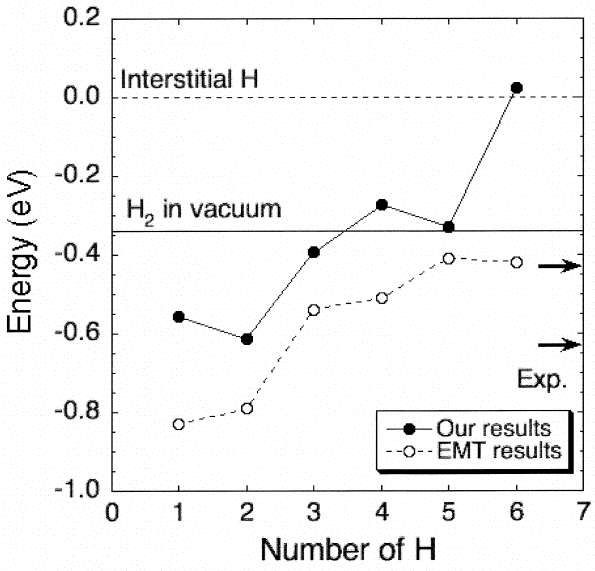


図1　α-Fe中の単原子空孔中の水素トラップエネルギー
$E_{trap}$（1，n）はn-1個の水素をトラップした空孔－水素複合体$VH_{n-1}$に格子間水素が1個トラップされて$VH_n$になったときのエネルギー利得を表す。水素圧$p_{H2}$＝0における水素分子の1原子あたりのエネルギーも実線で示す。従来の仮説では$p_{H2}$＝0において、6番目の水素は外界の水素分子になるよりは空孔にトラップされて$VH_6$を形成するほうがエネルギー的に得であるという結果であった。しかし、我々の計算では水素分子に比べてエネルギー利得が大きいのは2個トラップまでで、$VH_2$が$p_{H2}$＝0での主要な複合体であるという結果となった。

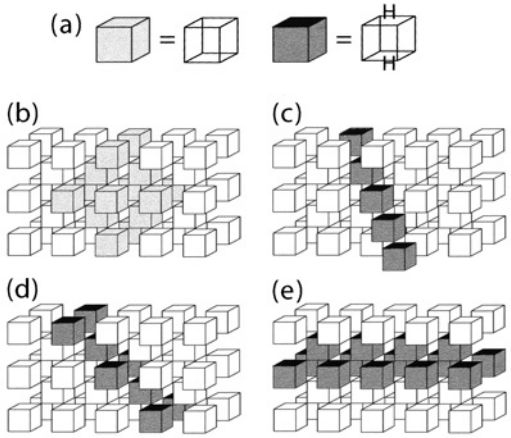


図2 (a) V (薄灰色) と$VH_2$ (濃灰色；黒い面に水素がいる) の模式図
(b) 水素がない場合にエネルギー的に安定な空孔クラスター。(c-e) $VH_2$に関してエネルギー的に安定なクラスター。水素の導入により$VH_2$が形成されるようになると、空孔クラスターも異方的な形状が主流になり、これが初期クラック形成や転位易動度と密接にリンクすると考えられる。従来の$VH_6$仮説を踏襲した場合、エネルギー的に空孔結合は起こらないというまったく正反対の結果が導かれることを指摘しておく。

のトラップ可能な位置数が減少するため、空孔内にいた水素の一部がよりエネルギーの高い格子間位置へ飛び出す必要が出てくる。この時、系の全エネルギーは増加するため、結局、空孔結合はエネルギー的に起こらないという結論になる。しかし、我々の$VH_2$仮説では水素が空孔から飛び出す必要はないため、空孔結合が容易に起こることが予想される。実際に第一原理計算を行った所、$VH_2$空孔結合はエネルギー的に得であることがわかった。また興味深いことは、$VH_2$凝集により形成される空孔クラスターは異方的な形状が主流になり(図2)、これが初期クラック形成や転位易動度と密接に関連すると考えられる。さらに我々はクラック先端に相当する応力場中での水素や欠陥状態についても計算を行い、鉄系材料の水素脆性において空孔が重要な役割を果たし得ることを示した[7]。

## 5 おわりに

このような第一原理計算の結果は、単なる欠陥への水素の影響のみならず、水素及び応力環境の制御による材料内部の欠陥・ナノ構造制御という観点にも利用できそうである。例えば、高水素圧処理による金属中の水素と空孔の秩序状態形成[8]に対する構造予測などへの応用も考えられる。鉄鋼材料への第一原理計算の適用は、今後ますます活発になると期待される。

### 参考文献

1) R. A. Oriani and R. H. Josephic： Acta. Met., 22 (1972), 1065.
2) S. M. Myers, M. I. Baskes, H. K. Birnbaum, J. W. Corbett, G. G. Deleo, S. K. Estreicher, E. E. Haller, N. M. Johnson, R. Kirchheim, S. J. Pearton and M. J. Stavola：Rev. Mod. Phys., 64 (1992), 559.
3) M. Iwamoto and Y. Fukai： Mater. Trans., JIM 40 (1999), 606.
4) M. Nagumo, T. Yagi and H. Saitoh：Acta. Met., 48 (2000), 943.
5) Y. Tateyama and T. Ohno： Phys. Rev. B, 67 (2003) 174105.
6) F. Besenbacher, S. M. Myers, P. Nordlander and J. K. Norskov：J. Appl. Phys., 61 (1987), 1788.
7) Y. Tateyama and T. Ohno：ISIJ Int., 43 (2003), 573.
8) Y. Fukai and N. Okuma：Phys. Rev. Lett., 73 (1994), 1640.

(2004年9月13日受付)