

TSUBAME 共同利用 平成 27 年度 産業利用 成果報告書

利用課題名 鋼中析出物の水素捕捉能の高精度計算
英文: Calculation of hydrogen trapping at precipitate in steel

澤田 英明
Hideaki Sawada

新日鐵住金株式会社 先端技術研究所
Advanced Technology Research Laboratories, Nippon Steel & Sumitomo Metal Corporation
<http://www.nssmc.com>

鉄鋼業では、いかに鋼を高強度化するかということに注力してきたが、高強度化が進むにつれて、水素脆化という問題にも対処する必要性が高まってきた。その対処のために利用されているのが析出物であり、析出物は水素を一時的に捕捉し、後に環境の水素が少なくなった時に捕捉されていた水素を放出することでその役割を果たしている。大規模第一原理電子状態計算パッケージ OpenMX での計算に必要な Fe、Nb、C の基底関数の最適化を行い、作製した bcc-Fe、NbC の格子定数、体積弾性率などの基本的物性値を再現することのできる基底関数について、大規模計算を実施するために必要なオーダーN法のパラメータについて網羅的に検討を実施し、計算精度と計算速度の両者を満足するパラメータの選択を実施した。

英文抄録(100 words 程度)

Keywords: first-principles calculation, order-N method, hydrogen embrittlement, precipitate, steel

背景と目的

鉄鋼材料に要求される特性として特に重要なのは、構造物を維持するための強度であり、それは自動車用鋼板のように衝突時にキャビンを守る強度から、建造物のように長期にわたって構造を保つ強度、ボイラー管などのように高温での安定した強度まで多岐にわたる。そして、鉄鋼業の歴史としては、いかに鋼を高強度化するかということに注力してきた。しかし、高強度化が進むにつれて、水素脆化という問題にも対処する必要性が高まってきた。それは、強度が高まるほど水素脆化に対する感受性が高まるためであるが、その対処のために利用されているのが析出物である。析出物として頻繁に使われているのは、VCなどのNaCl型の析出物であり、水素が大量に鋼中に侵入した際に、析出物で一時的に捕捉し、後に環境の水素が少なくなった時に捕捉されていた水素を放出している。それによって、脆性破壊につながる粒界の水素捕捉量を少なくすることが可能となる。しかし、NaCl型の析出物においても、どこに水素が捕捉されているかは明確には分かっていないために、水素捕捉能を高める方策は不明である他、析出物種による水素捕捉能の違いは分かっていない。

一昨年度、NaCl型の析出物であるNbCと鉄母相との部分整合界面での水素捕捉位置を調べた。しかし、他析出物や他の欠陥の水素捕捉能との比較をするためには計算精度を上げる必要があることが分かり、それに取り組んだ。計算手法については、第一原理計算の大規模化可能なオーダーN法のプログラム OpenMX (東京大学尾崎教授開発)を用い、計算機資源としてTSUBAMEを利用させて頂き、計算精度向上のための基底関数の最適化、及び、オーダーN法で計算を実施するためのパラメータの選択に取り組み、析出物の水素捕捉エネルギーの算出を試みた。

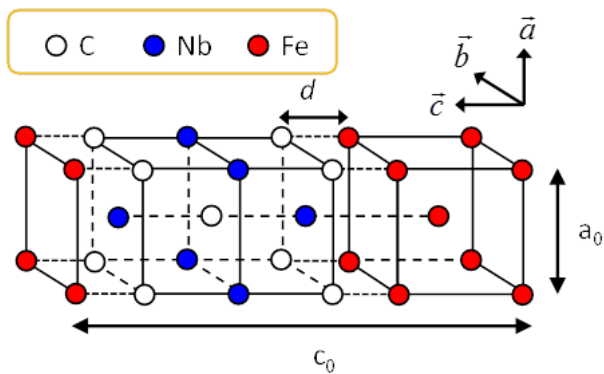
概要

大規模第一原理電子状態計算パッケージ OpenMX での計算に必要な Fe、Nb、C の基底関数の最適化を行い、作製した bcc-Fe、NbC の格子定数、体積弾性率などの基本的物性値を再現することのできる基底関数について、大規模計算を実施するために必要なオーダーN法のパラメータについて網羅的に検討を実施し、計算精度と計算速度の両者を満足するパラメータの選択を実施した。その上で、炭化物和鉄の界面での水素

の捕捉エネルギーを計算した。

結果および考察

昨年度最適化した Fe、Ti、Nb、C の基底関数 Fe5.5H-s2p2d1、Nb7.0-s2p2d1、Ti7.0-s2p2d1、C6.0-s2p2d1 と、擬ポテンシャル Fe_PBE13H、Nb_PBE13、Ti_PBE13、C_PBE13 を用い、Fe/NbC と Fe/TiC のそれぞれの整合界面の計算を、対角化法とオーダーN 法で実施し、オーダーN 法のパラメータによる計算精度を調べた。計算を行った単位胞は図 1 であり、界面に垂直方向に NbC3 層と Fe3 層からなる。



(図 1) Fe/NbC の整合界面の単位胞

オーダーN 法においては、計算する系に含まれる原子数が N 個とすると、各原子を中心とするある半径の球に含まれる原子を選択することで切り取られたクラスター N 個に対して、独立に固有値問題を解き、中心原子への射影状態密度を計算する。その後、全ての原子からの射影状態密度を足し合わせることで、全系の状態密度を計算する。その際のパラメータとして、クラスターに含まれる原子数とクリロフ部分空間の次元(切り取られたクラスターによって定義されるベクトル空間を次元数がより小さなクリロフ部分空間にマッピングするときの次元)があるが、今回は、Fe/NbC 界面に対しては表 1 の値、Fe/TiC 界面に対しては表 2 の値を用いた。Fe/NbC 界面に対する計算結果を図 1(全エネルギー)と図 2(全エネルギーの従来法に対する誤差)に、Fe/TiC 界面に対する計算結果を図 3(全エネルギー)と図 4(全エネルギーの従来法に対する誤差)に示す。この計算結果は、Fe/NbC 界面と Fe/TiC 界面のいずれにおいても、クラスターに含まれる原子数を 400 原子超とすることで、従来

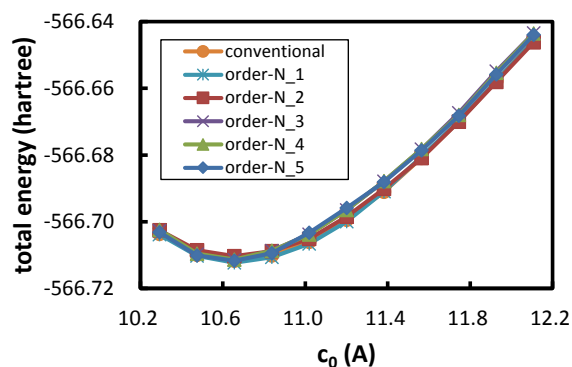
法と数 meV/atom の計算精度で計算が可能であることを示している。また、クラスターに含まれる原子数を 300 原子程度、250 原子程度にすると、それぞれ、計算精度が 5meV 程度、10meV 程度になることを示している。体積-エネルギー曲線の FLAPW 法と実験のずれは 23.5meV/atom であることから、第一原理計算としては、擬ポテンシャル、基底関数、数値積分から生じる誤差は数 meV/atom であることが望ましいとされるが、計算時間や計算規模、物性値の計算に求められる精度との兼ね合いで適切なクラスターサイズを選択することが重要と考えられる。また、クラスター内の原子に用いる基底関数の最大数に対して、その一部としてクリロフ部分空間を定義している。クリロフ部分空間の次元を下げていくと、Fe/NbC 界面の全エネルギーの誤差は大きくなっていくように見えるが、Fe/NbC 界面については明確に精度低下を見ることはできない。また、それぞれのケースについて、MD1 ステップの計算に要した時間を記した。クラスター中の原子数が増えると、計算時間は原子数比率の 3 乗程度で増えており、効率的な計算をするためにはクラスターをいかに小さくするかが重要であることが分かる。

上記の基底関数とオーダーN 法のパラメータを用いて、bcc-Fe と NbC の部分整合界面での水素の捕捉エネルギーの計算を試みた。bcc-Fe と NbC の部分整合界面、及び、水素を含む界面構造の最適化には多くの計算機資源を要し、収束した計算結果を得るには至っていないが、部分整合界面のミスフィット転位部分は他の部分に比べて、水素捕捉能が低いことを確認した。

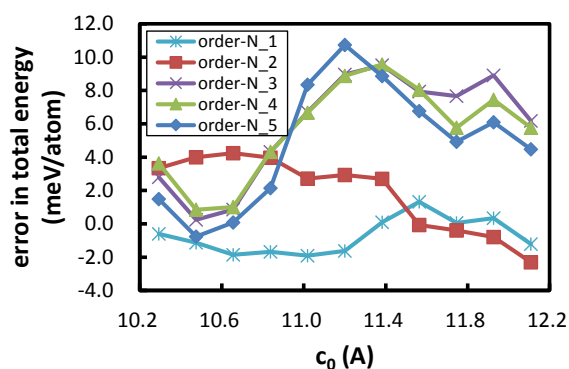
(表 1) オーダーN法のパラメータ(Fe/NbC界面)。⑥は従来法。

	クラスターの原子数 中心原子=Fe	クラスターの原子数 中心原子=Nb, C	クリロフ部分空間の次元	MD1 ステップの計算時間 (sec.)
①	410	436	5568	48232
②	330	340	4420	19072
③	258	256	3354	7816
④	258	256	3000	7093

⑤	258	256	2500	3188
⑥	—	—	—	619



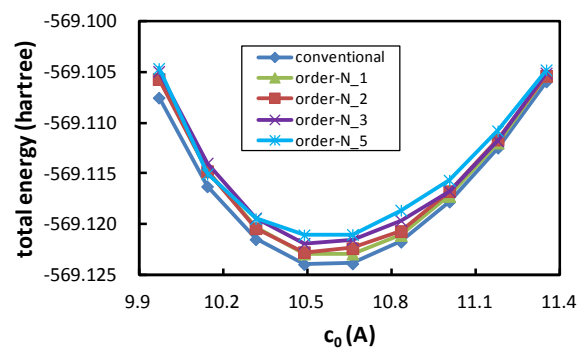
(図 2) Fe/NbC 界面の全エネルギーのオーダーN法のパラメータ依存性



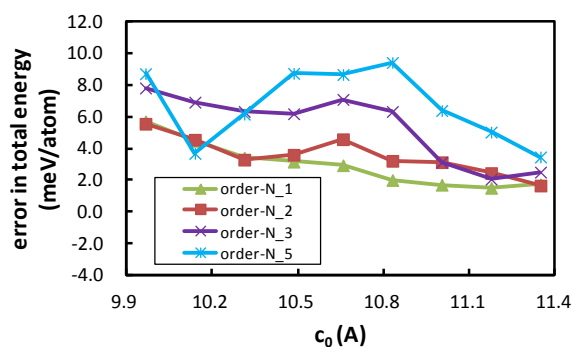
(図 3) オーダーN法で計算された Fe/NbC 界面の全エネルギーの従来法との誤差のパラメータ依存性。

(表2) オーダーN法のパラメータ(Fe/TiC界面)。⑥は従来法。

	クラス タの原 子数 中心原 子=Fe	クラス タの原子数 中心原子 =Nb, C	クリロ フ部分 空間の 次元	MD1 ステ ップの計 算時間 (sec.)
①	410	436	5568	51315
②	330	340	4420	14234
③	258	256	3354	5866
⑤	258	256	2500	3679
⑥	—	—	—	583



(図4) Fe/TiC界面の全エネルギーのオーダーN法のパラメータ依存性



(図 5) オーダーN法で計算された Fe/TiC 界面の全エネルギーの従来法との誤差のパラメータ依存性

まとめ、今後の課題

大規模第一原理電子状態計算パッケージ OpenMX での計算に必要な Fe、Nb、C の基底関数の最適化を行い、作製した bcc-Fe、NbC の格子定数、体積弾性率などの基本的物性値を再現することのできる基底関数について、大規模計算を実施するために必要なオーダーN法のパラメータについて網羅的に検討を実施し、計算精度と計算速度の両者を満足するパラメータの選択を実施した。その上で、bcc-FeとNbCの部分整合界面での水素の捕捉エネルギーの計算を試み、部分整合界面のミスフィット転位部分は他の部分に比べて、水素捕捉能が低いことを確認した。