

TSUBAME 共同利用 平成 26 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。今回、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、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の作製に成功した。加えて、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も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に成功した。

So far steel industry has mainly focused on strengthening of steel, however, hydrogen embrittlement has become important subject as strength of steel is enhanced. Precipitates are used to inhibit the hydrogen embrittlement. Specifically hydrogen atoms are trapped at precipitates temporally, and the trapped hydrogen atoms are released when hydrogen concentration in steel decreases. The basis functions of Fe, Nb and C were successfully optimized so as to reproduce the basic properties, namely, lattice constants and bulk moduli of bcc iron and NbC. Furthermore, the parameters for order-N method were also optimized in order to carry out large scale simulation.

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

背景と目的

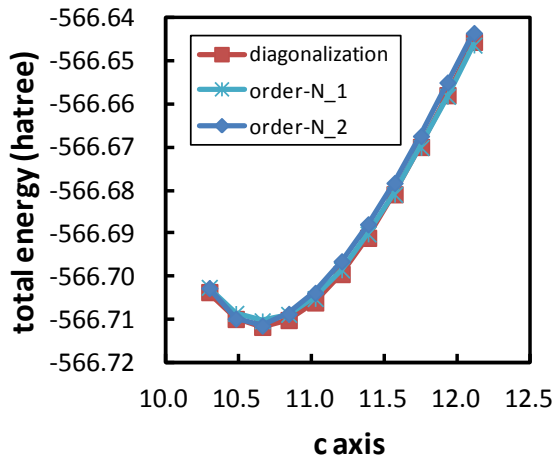
鉄鋼材料に要求される特性として特に重要なのは、構造物を維持するための強度であり、それは自動車用鋼板のように衝突時にキャビンを守る強度から、建造物のように長期にわたって構造を保つ強度、ボイラー管などのように高温での安定した強度まで多岐にわたる。そして、鉄鋼業の歴史としては、いかに鋼を高強度化するかということに注力してきた。しかし、高強度化が進むにつれて、水素脆化という問題にも対処する必要性が高まってきた。それは、強度が高まるほど水素脆化に対する感受性が高まるためであるが、その対処のために利用されているのが析出物である。析出物として頻繁に使われているのは、VC などの NaCl 型の析出物であり、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。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に取り組んだ。

概要

最適化を行った基底関数を用い、Fe/NbC 整合界面の計算を対角化法とオーダーN 法で行い、その結果を比較した。図 1 はその結果を示すが、オーダーN 法の結果は対角化法の結果を良く再現していることが

分かる。

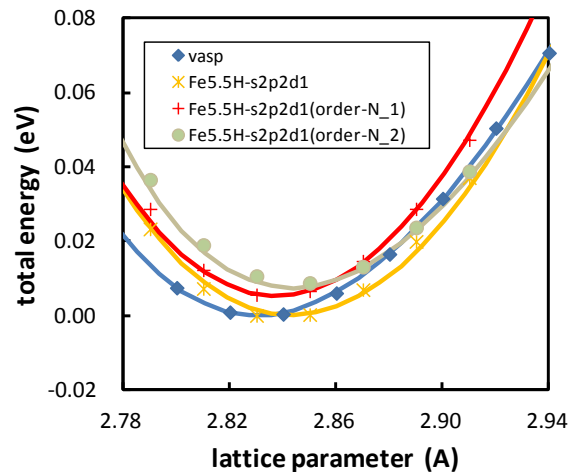


(図 1) Fe/NbC 整合界面の全エネルギーの c 軸長依存性。

結果および考察

材料の物性、特性は全て電子状態に起因している。しかし、全ての物理量を電子状態から求めることは現時点では不可能なため、原子間に働く力を経験的、若しくは、第一原理計算によって決定されたパラメータを用いる古典分子動力学法を用いたり、原子を扱わず、空間的なメッシュ点での相を熱力学関数によって決定しながら組織変化を追うフェーズフィールド法なども用いて、多種多様な物性値を計算機シミュレーションによって導出することが試みられている。ただ、古典分子動力学法の原子間に働く力として、高い信頼性を有しているのは単元素のポテンシャルが中心で、複数種の元素が存在する系でのポテンシャルについては、信頼性が低下するというのが現状である。そのため、複数種の元素を含む系や欠陥を含む系の物性値を高い精度で求めようとすれば、電子状態から決定していくことが肝要となる。電子状態から決定するという事は第一原理計算と呼ばれる手法を用いることに直結するが、現在の計算機を用いて一般的に行うことができる計算規模は数 100 原子以下であり、複雑な構造(金属系の材料を考えた場合には、粒界、異相界面などの欠陥がその 1 つである)の物性の導出を考えた場合には少なくとも 1000 原子以上の大規模な電子状態計算を行う必要がある。しかしながら、従来から用いられている第一原理計算手法に必要な計算量は計算規模(原子数)の 3

乗に比例しており、計算規模を大きくすることは容易ではない。例えば、20 年後に計算可能な計算規模は、計算機の能力がムーアの法則に従って向上したとしても、従来の第一原理計算法では 52 倍程度であり、1 万原子程度といったところである。その問題を解決する 1 つの方法としてオーダー N 法と呼ばれる手法がある。オーダー N 法というのは計算量が計算規模に比例する方法という意味であり、この手法を用いれば、20 年後には 145000 倍の規模、つまり、原子数にすれば、5000 万原子に近い原子数の計算が可能ということになる。逆にいえば、オーダー N 法の開発を行わない限り、近い将来に計算規模を大きく増やすことは不可能である。オーダー N 法は、ワニア関数や密度行列の局在性を利用することによって、計算規模を低減させる手法である。現在、オーダー N 法の 1 つのプログラムとして、東京大学尾崎教授が開発している OpenMX を使用しているが、その中では局在基底として原子様数値基底(一電子コーン・シャム軌道を擬原子軌道、つまり、球面調和関数と動径分布関数の積、の線型結合で表現)を用いている。実際に計算を行うためには、この局在基底を適用対象に対して最適なものを選ぶ必要があり、その最適化を行った。



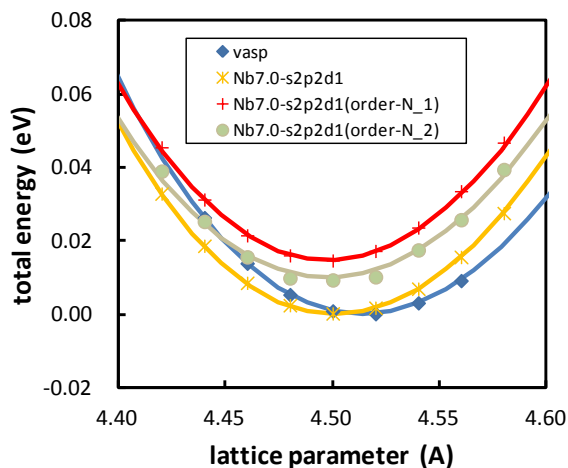
(図 2) 基底関数 Fe5.5H-s2p2d1 を用いた時の対角化法とオーダー N 法での bcc-Fe の全エネルギーの格子定数依存性。

図 2 は bcc の Fe における全エネルギーの格子定数依存性である。Fe5.5H-s2p2d1 は、カットオフ半径が 5.5a.u. で、基底関数として s 軌道を 1 つ、p 軌道を 2 つ、d 軌道を 1 つ使用したもので、十分な精度で VASP の

結果を再現していることが分かる。対角化法では計算する系全体の電子状態を一度に計算することになるが、オーダーN法ではある原子の電子状態をその周囲の物理的に切り出されたクラスタに対する固有値問題を解くことによって求め、その足し合わせによって全系の電子状態を得ることになる。そのため、これらの基底関数を用いてオーダーN法の計算を行うためには、どのようなクラスタを考えるかを定める必要がある。図3には、クラスタに入る原子数(表1の計算手法の()中の数字)を変化させたときの計算結果を示したが、オーダーN法での計算が対角化法の結果を再現していることが分かる。

(表1) 対角化法とオーダーN法で計算されたbcc-Feの平衡格子定数と体積弾性率。

計算手法	平衡格子定数 (Å)	体積弾性率 (MPa)
対角化法	2.8432 (0.5%)	201.3 (6.8%)
オーダーN法1 (330)	2.8374 (-0.3%)	216.3 (14.8%)
オーダーN法2 (258)	2.8432 (0.5%)	201.3 (6.8%)



(図3) 基底関数 Nb7.0-s2p2d1、C6.0-s2p2d1 を用いた時の対角化法とオーダーN法での NbC の全エネルギーの格子定数依存性。

図3はNbCにおける全エネルギーの格子定数依存性であるが、Nb7.0-s2p2d1、C6.0-s2p2d1が十分な精度でVASPの結果を再現していることが分かる。更に、クラスタに入る原子数(表2の計算手法の()中の数字)を変化させたときの計算結

果を示した。表2から分かるように、オーダーN法の計算によって、対角化法によって計算された格子定数と体積弾性率を良く再現していることが分かる。

(表2) 対角化法とオーダーN法で計算された NbC の平衡格子定数と体積弾性率。

計算手法	平衡格子定数 (Å)	体積弾性率 (MPa)
対角化法	4.5014 (-0.3%)	298.0 (3.8%)
オーダーN法1 (340)	4.4980 (-0.4%)	301.2 (4.9%)
オーダーN法2 (256)	4.4980 (-0.4%)	301.2 (4.9%)

上で最適化された基底関数を用い、Fe/NbC 整合界面の計算を実施した。具体的には、基底関数 Fe5.5s2p2d1、Nb7.0-s2p2d1、Ti7.0-s2p2d1、C6.0-s2p2d1 を用い、Fe/NbC 整合界面の計算を、対角化法とオーダーN法で行い、その結果を比較した。図1には Fe/NbC の整合界面に対する結果を示すが、オーダーN法の結果は対角化法の結果を良く再現していることが分かる。

まとめ、今後の課題

Fe、Nb、C に対して基底関数の最適化を行い、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の作製に成功している。加えて、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も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に成功した。

今年度作製した基底関数を用い、鋼中での析出物の水素捕捉能のより高精度な計算を実施していく予定である。