水素が α 鉄中の空孔の生成と拡散挙動に及ぼす影響の第一原理計算： 水素助長ひずみ誘起空孔機構に関する考察[†]

松本 龍介* 西口 直**
武富 紳也*** 宮崎 則幸****

First-Principles Calculation of Hydrogen Effects on the Formation and Diffusion of Vacancies in Alpha Iron: Discussion of the Hydrogen-Enhanced Strain-Induced Vacancy Mechanism

by

Ryosuke MATSUMOTO*, Nao NISHIGUCHI**,
Shinya TAKETOMI***, Noriyuki MIYAZAKI****

Hydrogen embrittlement is a well-known phenomenon in which hydrogen lowers the strength of materials. Despite extensive investigations, the role of hydrogen in materials remains unclear. Recently, Nagumo proposed the hydrogen-enhanced strain-induced vacancy model, which explains the reduction in the ductility of metals due to a significant increase in the vacancy concentration resulting from plastic deformation in a hydrogen environment. In the present study, we first estimated the interaction energy between hydrogen atoms and an atomic vacancy in alpha iron by applying density functional theory. We then estimated the mobility of an atomic vacancy in a hydrogen environment by calculating the activation energy for diffusion using the climbing image nudged elastic band method. These analyses showed that two hydrogen atoms are trapped by an atomic vacancy under a practical hydrogen gaseous environment ($T = 300$ K and $p = 70$ MPa). A reduction in the vacancy formation energy from 2.14 to 1.68 eV and an increase in the activation energy for vacancy diffusion from 0.62 to 1.07 eV by the hydrogen atoms were also observed. Jog dragging by a screw dislocation under shear stress was believed to be the mechanism for vacancy multiplication due to plastic deformation. Using the hydrogen-affected physical properties, we determined the vacancy distribution behind a jog moving at a constant velocity. This analysis suggested that supersaturated vacancies locally accumulate during plastic deformation in hydrogen environments.

Key words:

Vacancy concentration, Vacancy diffusion, First-principles calculation, Hydrogen,
Trap energy, Nudged elastic band method

1 緒 言

水素による材料強度の低下、すなわち水素脆化の研究は、古くから行われてきたものの、その全容は単純な材料系においても十分に明らかにされていない。材料の水素脆化機構を解明することが困難である理由として、水素が様々な格子欠陥と複雑な相互作用を有するため、材料の組織や組成、水素の濃度や存在状態、力学的な境界条件の違いによって異なる影響を生じるためである。したがって、水素の影響を理解する上で格子欠陥と水素の相互作用に関する基礎的知見を獲得することが重要であ

る。

水素エネルギー社会の構築に関連して、水素ガスを貯蔵／輸送するための容器として、安価な鉄鋼材料の実用化が望まれている。本研究では、実際的な水素ガス環境に対応する水素濃度における α 鉄中の各種の格子欠陥と水素の相互作用を明らかにする。これまでの研究により、水素ガス環境においては α 鉄中では、原子空孔、高エネルギー粒界、転位芯が水素原子を強くトラップすることがわかっている。¹⁾⁻⁴⁾これらの格子欠陥にトラップされた水素は、材料の変形と破壊挙動に様々な影響を生じる。⁵⁾⁻¹³⁾

[†] 原稿受理 平成25年6月10日 Received June 10, 2013 ©2014 The Society of Materials Science, Japan

* 正 会 員 京都大学大学院 工学研究科機械理工学専攻 〒615-8540 京都市西京区京都大学桂
Department of Mechanical Engineering and Science, Graduate School of Engineering, Kyoto University, Kyoto-Daigaku-Katsura, Nishikyo-ku,
Kyoto 615-8540.

** 京都大学大学院 工学研究科機械理工学専攻 大学院生 (現 新日鐵住金(株)) 〒615-8540 京都市西京区京都大学桂
Graduate Student, Department of Mechanical Engineering and Science, Graduate School of Engineering, Kyoto University. (Current affiliation:
Nippon Steel & Sumitomo Metal Corporation), Kyoto-Daigaku-Katsura, Nishikyo-ku, Kyoto 615-8540.

*** 正 会 員 佐賀大学大学院 工学系研究科機械システム工学専攻 〒840-8502 佐賀市本庄町1番地
Department of Mechanical Engineering, Graduate School of Science and Engineering, Saga University, 1 Honjo-machi, Saga 840-8502.

**** 正 会 員 京都大学大学院 工学研究科機械理工学専攻 名誉教授 〒615-8540 京都市西京区京都大学桂
Professor Emeritus, Department of Mechanical Engineering and Science, Graduate School of Engineering, Kyoto University.
Kyoto-Daigaku-Katsura, Nishikyo-ku, Kyoto 615-8540.

粒界^{8),9)}や転位¹⁰⁾⁻¹³⁾と水素との相互作用については既に報告した通りである。

本報では、水素と原子空孔の相互作用の詳細について検討を行う。これまでに水素によって、平衡空孔濃度が増加すること^{4),14)-17)}や塑性変形による空孔生成量が増加すること¹⁸⁾⁻²²⁾が示されている。例えば、Sakakiらは陽電子消滅法を用いることで、水素は塑性変形による転位密度の増加よりも空孔濃度の増加に顕著な影響を及ぼすことを示している。¹⁹⁾また、Takaiらは、水素による延性低下は、水素存在下の塑性変形で大量に生成した空孔によって生じることを示している。²⁰⁾Nagumoは、水素が塑性変形過程の原子空孔の生成に寄与し、その結果としてボイド生成による延性破壊を促進するメカニズムを水素助長ひずみ誘起空孔(HESIV; Hydrogen-Enhanced Strain-Induced Vacancy)機構と呼んでいる。^{21),22)}本報では、第一原理計算とNEB(Nudged Elastic Band)法^{23),24)}を用いることで、実際の水素ガス環境(温度 $T=300$ K, ガス圧力 $p=70$ MPa)において、水素が α 鉄中の原子空孔の生成と拡散挙動に与える影響を明らかにする。また、その結果を用いて塑性変形下での空孔増殖による延性低下機構について検討を行う。

2 評価方法

2・1 第一原理計算

本研究では第一原理計算ソフト VASP(Vienna Ab-initio Simulation Package)²⁵⁾⁻²⁷⁾を用いて密度汎関数法(DFT)による計算を行う。すべての系について Projector Augmented Wave(PAW)法²⁸⁾を用いる。交換相関エネルギー項の取扱いは一般化勾配近似(GGA)²⁹⁾を用い、電子のスピンを考慮する。 k 点の取り方については Monkhorst-Pack³⁰⁾の特殊点法を用いる。 k 点数とカットオフエネルギーは、それぞれ単位bcc格子あたり $10 \times 10 \times 10$, 425 eV とする。解析には、 $2 \times 2 \times 2$ のbcc格子中に1個の空孔を含むモデル(15原子)を用いる。空孔の生成エネルギーや、空孔への水素のトラップエネルギーを計算する際には、原子位置の緩和を行う。また、水素原子に対しては、微小変位(0.02 nm)を与えて Hessian 行列を作成し、その対角化から零点振動エネルギーを評価し、エネルギーの補正を行う。³¹⁾

WenらのEAMポテンシャル³²⁾を用いた予備検討により、より大きな系を用いると空孔拡散の活性化エネルギーが小さくなる傾向が確認されたものの、 $20 \times 20 \times 20$ 格子のモデルを用いた場合でも、 $2 \times 2 \times 2$ 格子のモデルを用いた場合に対して違いは約8%であった。ここでの第一原理計算では、計算コストの制約により解析モデルのサイズが強く制限されているが、そのことによる影響は小さいと考えられる。

2・2 NEB法

NEB法は、ある反応における反応前の原子配置(初期状態)と反応後の原子配置(最終状態)が与えられたとき、その反応が起こるために必要な最小エネルギーと、初期状態からどのような原子配置の遷移をたどって最終状態に至るのか(最小エネルギー経路)を見つけ出す手法である。

本研究では、Henkelmanらによって公開されているVASP用のプログラム³³⁾を用いClimbing-Image NEB法³⁴⁾を用いて両端を除く位相点数を4点として解析を行う。

3 熱平衡状態における空孔濃度の計算

3・1 空孔まわりの水素のトラップ状態

水素が存在するときの見かけの空孔生成エネルギーを評価するために、最初に、空孔まわりのトラップサイトに水素原子を1個ずつ導入していった場合の N 個目の水素のトラップエネルギーを評価し、水素ガス環境におけるトラップ状態を明らかにする。空孔まわりでは、空孔近傍の6個のOサイトが安定なトラップサイトであることがわかっている。1個目の水素のトラップエネルギーは $E_1=0.64$ eV である。¹⁾2個目の水素のトラップ位置として、以下の二通りが考えられる。

(i) 1個目と空孔を挟んで反対側のOサイト

(ii) (i)以外の4個のOサイト

これらのサイトの水素のトラップエネルギーは、(i)の配置に対して $E_{2-(i)}=0.66$ eV, (ii)の配置に対して $E_{2-(ii)}=0.51$ eV と求まった。

(i)の配置に対して3個目の水素を導入した際のトラップエネルギーは、 $E_3=0.34$ eV と求まった。同様に4個目以降の水素を安定な順番に導入していったときのトラップエネルギーは、4個目 $E_4=0.30$ eV, 5個目 $E_5=0.21$ eV と減少し、6個目では負の値となる。なお、空孔の1個目、2個目の水素のトラップエネルギーは α 鉄中の他の格子欠陥に比べても高く、¹⁾空孔が水素と強い相互作用を生じることがわかる。

McLeanの式³⁵⁾と最安定格子間サイト(Tサイト)の水素占有率 $c^{\text{T-site}}$ ³⁶⁾を用いることで、トラップエネルギー E_i を有するトラップサイトでの水素占有率 c_i を評価することができる。^{1),8),10)} $c^{\text{T-site}}$ については計算によっても求められており、文献36とほぼ一致する関係が得られている。³⁷⁾⁻³⁹⁾ Fig. 1に温度300 Kで水素ガス圧力を変化させたとき(a)、および、圧力70 MPaで温度を変化させたとき(b)のトラップエネルギーとトラップサイトの水素の占有率の関係を示す。上で求めた水素のトラップエネルギー(E_i ; $i=1, 2-(i), 2-(ii), 3, 4, 5$)に対して、300 K, 70 MPaでの水素の占有率を評価すると、 $c_1 \approx 0.9998$, $c_{2-(i)} \approx 0.9999$, $c_{2-(ii)} \approx 0.9691$, $c_3 \approx 0.0419$, $c_4 \approx 0.0092$, $c_5 \approx 0.0003$ と求まる。つまり、1個目と2個目の水素トラップエネルギー($E_1, E_{2-(i)}, E_{2-(ii)}$)に対応する占有率($c_1, c_{2-(i)}, c_{2-(ii)}$)が非常に高いことがわかる。ここで、 N 個目の水素のトラップサイトは、 $N-1$ 個の水素がトラップされている空孔にのみ存在する。また、 N 個目の水素がトラップされれば、その空孔では N 個目に対応するトラップサイトは消滅し、 $N+1$ 個目に対応するトラップサイトが現れることになる。したがって、実際に N 個の水素をトラップしている空孔の存在頻度は、各トラップエネルギーに対応する水素占有率 c_i に空孔まわりのサイト数を考慮して計算する必要がある。空孔のまわりには6個のトラップサイト(Oサイト)が存在することを考

慮すると、水素を全くトラップしていない空孔や、1 個しかトラップしていない空孔の存在頻度は 0 とみなせる。

以下では水素が 2 個以上トラップされている場合について考える。上述の(i)と(ii)の配置を比較すると、(ii)の配置の方がエネルギーが 0.15 eV 高く、その頻度は 300 K では(i)の配置に対して $\exp(-\Delta E/k_B T) \approx 0.003$ と見積もられる。つまり、水素を 2 個トラップしている空孔の大部分が、(i)の配置になっていると考えられる。次に(i)の配置において、3 個目の水素がトラップされていない確率は、トラップサイトが 4 個あることを考慮すると $(1 - c_3)^4 \approx 0.843$ となる。したがって、大部分の空孔が(i)の配置で水素を 2 個トラップしていることがわかる。4 個目の水素のトラップエネルギーに対応する占有率 c_4 が低いことから、残りの約 0.157 の空孔が 3 個の水素をトラップしていることになる。なお、ここで考えている水素ガス環境($T = 300$ K, $p = 70$ MPa)に限らず、比較的広い圧力/温度範囲で、空孔は配置(i)で 2 個の水素をトラップする(Fig. 1 参照)。

Fig.1 Relationship between trap energy and occupancy at trap site under hydrogen gaseous environment.

3・2 水素環境における見かけの空孔生成エネルギー

水素は空孔にトラップされることで安定な状態になるため、空孔の見かけのエネルギーが減少する。ここでは、水素の配置のエントロピーを考慮に入れて、見かけの空孔生成エネルギーを評価する。3・1 節の結果から、水素が(i)の配置で 2 個トラップされた状態により、空孔の見かけ

の生成エネルギーを代表できる。したがって、見かけの空孔の生成エネルギーは次式によって得られる。³⁾

$$W_f^{w-H} \approx W_f^{w/o-H} - (E_1 + E_{2-(i)}) - 2\mu_b \quad (1)$$

ここで、 $W_f^{w/o-H}$ は水素がないときの空孔生成エネルギーであり、2.14 eV と求まっている。¹⁾ 上式中の右辺第 3 項は、格子間配位の水素原子が空孔中に移動することで生じる配置のエントロピーの変化による項であり、 μ_b は次式によって表される。

$$\mu_b \approx k_B T \ln \left(\frac{c^{T\text{-site}}}{1 - c^{T\text{-site}}} \right) \quad (2)$$

なお、空孔中にトラップされた状態での水素の配置のエントロピーは微小であるため無視している。 $p = 70$ MPa, $T = 300$ K の環境での T サイトの占有率 ($c^{T\text{-site}} = 8.49 \times 10^{-8}$) を用いると、 $\mu_b \approx -0.42$ eV であり、 $W_f^{w-H} \approx 1.68$ eV となる。

3・3 水素が平衡空孔濃度に及ぼす影響の検討

空孔の生成エネルギー W_f を用いて、いくつかの近似の下で次式から平衡空孔濃度を計算することができる。⁴⁰⁾

$$C_0 = \exp \left(-\frac{W_f}{k_B T} \right) \quad (3)$$

$T = 300$ K での空孔濃度を計算すると、 $W_f = W_f^{w/o-H}$ に対して 1.12×10^{-36} 、 $W_f = W_f^{w-H}$ に対して 6.00×10^{-29} と求まる。つまり、水素環境では空孔濃度は約 6 桁増加することがわかる。しかしながら、空孔濃度は依然 10^{-29} のオーダーであり、高压水素ガス環境下の α 鉄における空孔濃度は、パラジウム¹⁴⁾ やアルミニウム¹⁶⁾ の場合に比べて極めて低い。このような空孔濃度が直接的に材料強度に大きな影響を及ぼすとは考えにくく、 α 鉄では空孔生成エネルギーの低下による平衡空孔濃度の増加以外に水素脆化を生じるメカニズムが存在すると言える。

4 空孔の移動頻度に関する検討

これまでの研究で、水素存在下で塑性変形が加わることで空孔濃度が飛躍的に上昇することが示されている。¹⁸⁾⁻²²⁾ 一般的に塑性変形等によって生成した空孔が消滅するためには、他の転位や粒界、または表面まで空孔が拡散する必要がある。そこで、NEB 法を用いて空孔の拡散に要する活性化エネルギーを計算し、空孔の移動頻度を明らかにする。

本報では 3・1 節の結果から、空孔に水素が 2 個トラップされた状態での空孔の拡散挙動について検討する。NEB 法を用いて Fig. 2 に示す空孔と水素の配置における空孔のみの拡散に要する活性化エネルギーの解析を行い、それによって求めた活性化エネルギー W_m を用いて次式により移動頻度を計算する。

$$\Gamma = \nu \exp \left(-\frac{W_m}{k_B T} \right) \quad (4)$$

ここで、 ν は振動数(本研究では鉄原子の振動数として $5 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ を用いる)である。

計算結果を Table 1 に示す。まず、水素がない場合(A)に比べて、水素をトラップした状態((B)~(E))では空孔拡散に要する活性化エネルギーは大きくなり、式(4)で計算される移動頻度(Γ)は非常に小さくなることがわかる。水素をトラップした状態では、(E)の経路において空孔拡散の活性化エネルギーが最も小さくなっている。しかしながら、Fig. 2(B)の初期状態(3・1 節の配置(i))が最も安定であり、(C)~(E)の状態(3・1 節の配置(ii))の存在頻度は小さい。そこで、初期配置の存在頻度 f を考慮し、 $\Gamma' = f \times \Gamma$ を用いて空孔の拡散速度への水素の影響について評価した結果も示している。Table 1 より、初期配置の存在頻度を考慮しても(E)の経路が水素をトラップした状態では最も生じやすいことがわかる。その頻度((E): $1.62 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$)は極めて小さく、水素がない場合((A): $1.71 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$)に比べて約 10^{-10} 倍であり、空孔は水素を 2 個トラップした状態ではほぼ拡散しないと言える。なお、トラップされた水素原子と原子空孔が同時に動く場合についても、様々な経路で活性化エネルギーの評価を行ったが、それらは非常に大きいものとなった。また、Fig. 2(B), (C), (D)のように空孔の拡散経路の近くに水素が存在する場合には、活性化エネルギーが(E)に比べて高くなっていることから、水素が 3 個以上トラップされた状態での空孔拡散の活性化エネルギーも同様に高くなることが予想される。

Fig. 2 Initial and final configuration for the calculation of activation energy of vacancy diffusion.

Table 1 Activation energy of vacancy diffusion and diffusion frequency at 300K.

	Activation energy W_m [eV]	Diffusion frequency Γ [s^{-1}]	Existence probability f	$\Gamma' = f \times \Gamma$ [s^{-1}]
(A)	0.62	1.71×10^2	—	—
(B)	1.51	1.84×10^{-13}	0.843	1.55×10^{-13}
(C)	1.19	5.30×10^{-8}	2.53×10^{-3}	1.34×10^{-10}
(D)	1.39	2.32×10^{-11}	2.53×10^{-3}	5.87×10^{-14}
(E)	1.07	6.42×10^{-6}	2.53×10^{-3}	1.62×10^{-8}

5 らせん転位ジョグによる空孔増殖機構に関する検討

前節の結果から、塑性変形によって過飽和に生成した空孔が拡散せずに残存し、その結果、空孔濃度が局所的に大幅に増加する可能性が考えられる。塑性変形によって過飽和に空孔が生成する機構の 1 つとして、らせん転

位によるジョグの引きずり運動が考えられる。ここでは、移動するジョグの後方に生成した空孔列の拡散挙動を評価する。以下の計算では、ジョグの運動に比べて結晶格子中の水素原子の拡散が十分に速いとして、計算には 3 章で求めた空孔の生成エネルギー、第 4 章で求めた空孔拡散の活性化エネルギーを用いる。

移動するジョグの後方に列状に生成された空孔は時間とともに拡散するため、移動しているジョグの周りには空孔濃度の分布が生じる。ジョグの移動速度を一定($=v$)とすると、ジョグまわりの空孔濃度 C_p は 3 次元媒体中の点熱源の移動問題とのアナロジーから次式のように表される。⁴¹⁾

$$C_p = C_0 + \frac{v}{4\pi D_v b R} \exp\left(-\frac{v(\xi + R)}{2D_v}\right) \quad (5)$$

ここで、 D_v は空孔の拡散係数($=8a^2\Gamma/6$; a は最隣接原子間距離)、 ξ はジョグの運動方向を正として定義された距離、 R はジョグからの距離、 b はパーガースベクトルである。

ジョグの移動速度を、 $1 \times 10^{-8} \text{ m/s}$ 、 $2 \times 10^{-7} \text{ m/s}$ 、 $1 \times 10^{-3} \text{ m/s}$ の 3 通りで計算を行った結果を Fig. 3 に示す。距離の単位は b で無次元化している。なお、ジョグの運動速度とせん断応力(τ)の関係は、次式によって与えられている。⁴⁰⁾

$$v = a v \exp\left(-\frac{W_f + W_m}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{\tau b l a}{k_B T}\right) \quad (6)$$

ここで、 l は転位線中のジョグ間距離である。つまり、空孔の自己拡散の活性化エネルギー(生成エネルギー W_f と拡散の活性化エネルギー W_m の和)が運動を律速することがわかる。ここで、第 3 章と第 4 章の結果より、水素によって空孔の生成エネルギーは減少する一方で、拡散の活性化エネルギーは増加するため、式(6)で計算されるジョグの運動速度への水素の影響は小さい。 $W_m = 1.07 \text{ eV}$ を用いると両者はほぼ一致し、 $l = 200b$ とすると上述の $v = 1 \times 10^{-8} \text{ m/s}$ 、 $2 \times 10^{-7} \text{ m/s}$ 、 $1 \times 10^{-3} \text{ m/s}$ に対応するせん断応力は $\tau \approx 233 \text{ MPa}$ 、 243 MPa 、 275 MPa となる。なお、列状に空孔が生成する場合には空孔のエネルギーが低下するが、10%程度であり結果に極端な違いは生じない。

Fig. 3 より、水素が存在する場合は、生成した空孔はジョグの軌跡上に空孔列として高濃度で残っているのに対し、水素が存在しない場合は、空孔はジョグの軌跡上から広く拡散しており、広い範囲に空孔濃度分布が見られる。このことから、水素が侵入することで塑性変形によって生成された空孔は拡散・消滅することなくジョグの軌跡上に高濃度の空孔列として長時間残存し、それが脆化を引き起こす 1 つの原因になることが考えられる。なお、本報では空孔の生成機構としてらせん転位によるジョグの引きずり運動を取り上げたが、他の素過程によって空孔が過飽和に生成される場合においても、同様に空孔の拡散係数の減少から空孔濃度が局所的に高い状態になることが予想される。

生成した空孔に後から水素が拡散してきてトラップされる場合を考える。水素のTサイト間の拡散頻度 Γ_H は300 Kでは 10^{13} s^{-1} のオーダーである⁵⁾。一方で、Tサイトの酸素占有率は本論文で対象とした水素環境では $c^{\text{T-site}} = 8.49 \times 10^{-8}$ であることから、水素がすべてのTサイトを移動するのに要する時間は、 $(1/c^{\text{T-site}})/\Gamma_H \approx 1.1 \times 10^{-6} \text{ s}$ と見積もられる。つまり、水素をトラップしていない空孔が拡散する時間($1/\Gamma \approx 10^{-2} \text{ s}$)よりも非常に短い時間で水素がトラップされて空孔は安定化されると言える。

Fig. 3 Vacancy distribution behind a moving jog.

6 結 言

第一原理計算とNEB法に基づき、実際的な水素ガス環境下($T = 300 \text{ K}$, $p = 70 \text{ MPa}$)で、水素が α 鉄中の空孔の平衡濃度や拡散挙動に及ぼす影響を評価した。以下に本論文で得られた知見をまとめる。

- (1) 空孔を挟んで向かい合う2つのOサイトに水素がトラップされることを示し、その状態での見かけの空孔生成エネルギーを評価した。水素によって空孔生成エネルギーは、2.14 eVから1.68 eVに減少する。それに伴い平衡空孔濃度も大幅に増加するが、脆化に直結するほど高くなることはなかった。
- (2) 空孔拡散の活性化エネルギーは水素によって大幅に増加し、空孔の拡散頻度は極めて小さくなることが明らかになった。
- (3) 塑性変形との関わりから、らせん転位のジョグの引きずり運動による空孔の生成機構を考え、移動するジョグの後方における空孔濃度分布を評価した。水素が存在するとジョグの運動で生成された空孔は、拡散すること

なくジョグの軌跡上に列状に高濃度に残存することがわかった。つまり、塑性変形によって過飽和に生成される空孔が水素の寄与によって残存するため、すべり帯内などで局所的に空孔濃度に非常に高くなり、延性破壊を助長する機構が考えられる。

Alなどの他の金属においても、空孔は格子欠陥中で最も強い水素トラップエネルギーを持つことが分かっている。⁴²⁾したがって、それらの金属においても、空孔の拡散挙動に及ぼす水素の影響について明らかにすることが必要である。

参 考 文 献

- 1) S. Seki, R. Matsumoto, Y. Inoue, S. Taketomi and N. Miyazaki, "Development of EAM potential for Fe with pseudo-hydrogen effects and molecular dynamics simulation of hydrogen embrittlement", *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.61, No.2, pp.175-182 (2012).
- 2) H. Kimizuka and S. Ogata, "Slow diffusion of hydrogen at a screw dislocation core in α -iron", *Physical Review B*, Vol.84, No.2, pp.024116-1-024116-6(2011).
- 3) M. Yamaguchi, J. Kameda, K. Ebihara, M. Itakura and H. Kaburaki, "Mobile effect of hydrogen on intergranular decohesion of iron: first-principles calculations", *Philosophical Magazine*, Vol.92, No.11, pp.1349-1368(2012). (Corrigendum, *Philosophical Magazine*, Vol.92, No.24, pp.3121-3124(2012).)
- 4) Y. Tateyama and T. Ohno, "Stability and clusterization of hydrogen-vacancy complexes in α -Fe", *Physical Review B*, Vol.67, No.17, pp.174105-1-174105-10(2003).
- 5) R. Matsumoto, S. Taketomi, S. Matsumoto and N. Miyazaki, "Atomistic simulations of hydrogen embrittlement", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.34, No.23, pp.9576-9584 (2009).
- 6) S. Taketomi, R. Matsumoto and N. Miyazaki, "Atomistic study of the effect of hydrogen on dislocation emission from a mode II crack tip in α iron", *International Journal of Mechanical Science*, Vol.52, No.2, pp.334-338(2010).
- 7) R. Matsumoto, S. Seki and S. Taketomi, "Various influences of hydrogen on deformation of bcc-Fe using embedded atom method potential" (2013). (submitted)
- 8) M. Riku, R. Matsumoto, S. Taketomi and N. Miyazaki, "Atomistic simulation study of cohesive energy of grain boundaries in α iron under gaseous hydrogen environment", *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.59, No.8, pp.589-585 (2010).
- 9) R. Matsumoto, M. Riku, S. Taketomi and N. Miyazaki, "Hydrogen-grain boundary interaction in Fe, Fe-C, and Fe-N systems", *Progress in Nuclear Science and Technology*, Vol.2, pp.9-15(2010).
- 10) S. Taketomi, R. Matsumoto and N. Miyazaki, "Atomistic study of the competitive relationship between edge dislocation motion and hydrogen diffusion in α iron", *Journal of Materials Research*, Vol.26, No.10, pp.1269-1278 (2011).
- 11) S. Taketomi, R. Matsumoto and N. Miyazaki, "Atomistic simulation of the effects of hydrogen on the mobility of

- edge dislocation in alpha iron", *Journal of Materials Science*, Vol.43, No.2, pp.1166-1169(2008).
- 12) S. Taketomi, R. Matsumoto and N. Miyazaki, "Atomistic study of hydrogen distribution and diffusion around a {112} <111> edge dislocation in alpha iron", *Acta Materialia*, Vol.56, No.15, pp.3761-3769 (2008).
- 13) S. Taketomi, R. Matsumoto and N. Miyazaki, "Molecular statics study of the effect of hydrogen on edge dislocation motion in alpha-Fe", *Effects of Hydrogen on Materials* (2013). (submitted)
- 14) Y. Fukai and N. Okuma, "Formation of superabundant vacancies in Pd hydride under high hydrogen pressures", *Physical Review Letters*, Vol.73, No.12, pp.1640-1643(1994).
- 15) P.R. Monasterio, T.T. Lau, S. Yip and K.J.V. Vliet, "Hydrogen-vacancy interaction in Fe-C alloys", *Physical Review Letters*, Vol.103, No.8, pp. 085501-1-085501-4 (2009).
- 16) D. Tanguy and M. Mareschal, "Superabundant vacancies in a metal-hydrogen system: Monte Carlo simulations", *Physical Review B*, Vol.72, No.17, pp.174116-1- 174116-13(2005).
- 17) R.B. McLellan and Z.R. Xu, "Hydrogen-induced vacancies in the iron lattice", *Scripta Materialia*, Vol.36, No.10, pp.1201-1205(1997).
- 18) H.K. Birnbaum, C. Buckley, F. Zeides, E. Sirois, P. Rozenak, S. Spooner and J.S. Lin, "Hydrogen in aluminum", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.253, 260-264(1997).
- 19) K. Sakaki, T. Kawase, M. Hirato, M. Mizuno, H. Araki, Y. Shirai and M. Nagumo, "The effect of hydrogen on vacancy generation in iron by plastic deformation", *Scripta Materialia*, Vol.55, No.11, pp.1031-1034(2006).
- 20) K. Takai, H. Shoda, H. Suzuki and M. Nagumo, "Lattice defects dominating hydrogen-related failure of metals", *Acta Materialia*, Vol.56, No.18, pp.5158-5167(2008).
- 21) M. Nagumo, M. Nakamura, K. Takai, "Hydrogen thermal desorption relevant to delayed-fracture susceptibility of high-strength steels", *Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science*, Vol.32, No.2, pp.339-347(2001).
- 22) M. Nagumo, "Hydrogen related failure of steels - a new aspect", *Materials Science Technology*, Vol.20, No.8, pp.940-950(2004).
- 23) H. Jónsson, G. Mills, and K.W. Jacobsen, "Nudged elastic band method for finding minimum energy paths of transitions, in *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations*", Eds. B.J. Berne, G. Ciccotti, and D.F. Coker, p.385 (1998) World Scientific, Singapore.
- 24) G. Henkelman and H. Jónsson, "Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points", *Journal of Chemical Physics*, Vol.113, No.22, pp.9978-9985 (2000).
- 25) G. Kresse and J. Hafner, "Ab initio molecular-dynamics for open-shell transition-metals", *Physical Review B*, Vol.48, No.17, pp.13115-13118 (1993).
- 26) G. Kresse and J. Furthmüller, "Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set", *Physical Review B*, Vol.54, No.16, pp.11169-11186(1996).
- 27) G. Kresse and J. Furthmüller, "Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set", *Computational Material Science*, Vol.6, No.1, pp.15-50 (1996).
- 28) P. E. Blöchl, "Projector augmented-wave method", *Vol.50, No.24*, pp.17953-17979 (1994).
- 29) J. P. Perdew and Y. Wang, "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy", *Physical Review B*, Vol.45, No.23, pp.13244-13249 (1992).
- 30) H. J. Monkhorst, J. D. Pack, "Special points for Brillouin-zone integrations," *Physical Review B*, Vol.13, No.12, pp.5188-5192(1976).
- 31) R. Matsumoto, Y. Inoue, S. Taketomi and N. Miyazaki, "Influence of shear strain on the hydrogen trapped in bcc-Fe: a first principles-based study", *Scripta Materialia*, Vol.60, No.7, pp.555-558(2009).
- 32) M. Wen, X. Xu, S. Fukuyama and K. Yokogawa, "Embedded-atom-method functions for the body-centered-cubic iron and hydrogen", *Journal of Materials Research*, Vol.16, No.12, pp.3496-3502 (2001).
- 33) Vasp TST Tools, <http://theory.cm.utexas.edu/vtsttools/>
- 34) G. Henkelman, B.P. Uberuaga and H. Jónsson, "A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths", *Journal of Chemical Physics*, Vol.113, No.22, pp.9901-9904 (2000).
- 35) D. McLean, "Grain Boundaries in Metals" (1957) Oxford University Press.
- 36) J. P. Hirth, "Effects of hydrogen on the properties of iron and steel", *Metallurgical Transactions A*, Vol.11, No.6, pp.861-890 (1980).
- 37) H. Sugimoto and Y. Fukai, "Solubility of hydrogen in metals under high hydrogen pressures: thermodynamical calculations", *Acta Metallurgica et Materialia*, Vol.40, No.9, pp.2327-2336 (1992).
- 38) Y. Sakagami, R. Matsumoto, D. Alfé, S. Taketomi, T. Enomoto and N. Miyazaki, "Hydrogen concentration estimation based on density functional theory in aluminum and alpha iron under gaseous hydrogen environments", *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, Vol.37, No.1, pp.1-6(2012).
- 39) M. Sera and R. Matsumoto, "Hydrogen concentration estimation in metals at finite temperature using first-principles calculations and vibrational analysis" (2013). (submitted)
- 40) J. P. Hirth and J. Lothe, "Theory of dislocation" (1968) Krieger.
- 41) S. Karthikeyan, "Evaluation of the jogged-screw model of creep in equiaxed gamma-TiAl: identification of the key substructural parameters", *Acta Materialia*, Vol.52, No.9, pp.2577-2589(2004).
- 42) T. Enomoto, R. Matsumoto, S. Taketomi and N. Miyazaki, "First-principles estimation of hydrogen occupancy around lattice defects in Al", *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.59, No.8, pp.596-603(2010).