bcc鉄における水素拡散挙動の非等方応力依存性評価とモデル化[†]

長瀬 周輝* 松本 龍介**

Evaluation and Modeling of Anisotropic Stress Effect on Hydrogen Diffusion in Bcc Iron

by

Shuki NAGASE* and Ryosuke MATSUMOTO**

The diffusion behavior of interstitial hydrogen in steel should be clarified to reveal the mechanism of hydrogen embrittlement. In this study, we performed molecular dynamics (MD) simulations to elucidate the relationship between various stress conditions and the diffusion coefficients of interstitial hydrogen in body-centered-cubic (bcc) iron. The results revealed that the diffusion coefficients are independent of isotropic stress and exhibit strong anisotropic stress dependence under uniaxial stress along the $\langle 100 \rangle$ direction. The deformation of the atomic structure around the octahedral interstitial site (O site) resulting from stress was examined to elucidate the origin of the anisotropy of the stress dependence. Moreover, a model that predicts the activation enthalpy was derived by quantitatively evaluating the deformation around the O site. The activation enthalpy predicted by the model was consistent with the results of MD simulations when the deformation around the O site was not significant.

Key words: Hydrogen, Diffusion, Molecular dynamics, Stress effect, Activation enthalpy

1 緒 言

地球温暖化等の環境問題に注目が集まるようになり、化石燃料に代わる新しいエネルギーへの関心が高まっている。その中でも水素は、エネルギー利用の際に最も重要な反応である燃焼において、水のみを生成し二酸化炭素を生じず、環境への負荷が少ないことから、代替エネルギーとしての利用が期待されている¹⁾。

二次エネルギーとして利用するにあたり、水素を高圧で保存する必要が生じるが、その際の構造部材としてコスト面から鉄鋼材料を用いることが期待されている。しかし、水素環境下では、鉄鋼に限らずさまざまな金属は水素ぜい化により強度が低下する^{2),3)}ことが従来認識されているが、そのメカニズムはいまだ明らかにされていない。鋼材における水素ぜい化のメカニズムの解明に向けては、鋼材中の水素の正確な所在を知ることが必要となることから、水素の拡散挙動の理解が大きな課題の一つとなっている。

金属中の水素拡散については、式(1)に示す等方応力の勾配に対する依存性(右辺第2項)を含む拡散方程式が知られている^{4)~6)}。

$$\mathbf{J} = -D\nabla c + \frac{DcV_H}{RT}\nabla\sigma_h \quad (1)$$

ここで、 $\mathbf{J}$ は水素の拡散流束、 D は拡散係数、 c は水素濃度、 V_H は水素のモル体積、 R は気体定数、 T は温度、 σ_h は等方応力である。すなわち、式(1)より、等方応力

の高い方向への水素輸送が生じることがわかる。

一方で、式(1)における拡散係数 D が応力によって変化するような、水素拡散の応力に対する依存性についてはいまだ十分な研究がなされていない。武富・松本の研究により、鉄中の転位周りに水素拡散挙動に強い異方性が現れることが示されており、その原因は非等方応力の寄与であると考えられている⁷⁾。また、鉄に対して水素マイクロプリント法を用いると、水素放出位置に析出する銀粒子は粒界や結晶粒中に均等に分布せず銀粒子を含む結晶粒とそうでない結晶粒とが混在することが報告されている^{8),9)}。これは結晶粒ごとの残留応力に起因する水素拡散の異方性を反映している可能性が考えられる。しかしながら、非等方応力に対する詳細な依存性評価や、拡散方程式への反映はいまだ行われていない。

拡散係数の温度依存性について、低温領域ではトンネル効果等の量子効果の影響が現れ、拡散機構が顕著に変化することがわかっている¹⁰⁾。一方で、常温より高い温度領域では古典的な熱活性化過程による水素拡散が支配的であるため、古典的な取り扱いが有効であるといえる。本研究では、比較的取り扱いが容易である常温以上の古典力学的な拡散を対象とし、分子動力学法を用いて鉄中の水素拡散挙動を解析し、その応力依存性を明らかにすることを目的とする。さらに、応力による原子配置の変化を考えることで、拡散の活性化エンタルピーの応力依存性を説明できるモデルの構築を行う。

[†] 原稿受理 令和元年7月5日 Received July 5, 2019

©2020 The Society of Materials Science, Japan

* 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, Nishikyo-ku, Kyoto 615-8540.

** 正会員 京都先端科学大学 ナガモリアクチュエータ研究所 〒615-8577 京都市右京区山ノ内五反田町

Nagamori Institute of Actuators, Kyoto University of Advanced Science, Ukyo-ku, Kyoto 615-8577.

2 解析手法と解析条件

2.1 概要

本研究では非等方応力が bcc 鉄中の水素拡散挙動に与える影響を評価するため、分子動力学 (Molecular Dynamics: MD) 法を用いて鉄格子中の水素原子拡散のシミュレーションを行う。水素原子の座標の時刻歴を求め、水素原子の平均自乗変位を評価する。さらに、Einstein の関係式から各温度条件における $\langle 100 \rangle$ 方向の拡散係数を計算し、その Arrhenius プロットから拡散の活性化エンタルピー・振動数因子を求める。この解析をさまざまな応力条件で行い、拡散の活性化エンタルピー・振動数因子の応力依存性を評価する。

2.2 解析モデル・解析条件

bcc 鉄格子の $[100]$, $[010]$, $[001]$ 方向をそれぞれ x , y , z 軸にとる。また、水素原子の初期導入位置は bcc 鉄格子の四面体格子間位置 (T サイト) とする。温度条件は 300, 330, 360, 400, 450, 500, 600, 700, 800, 900, 1000 K の 11 通りとし、速度スケリング法によって温度制御を行う。応力条件は等方応力 σ_h ($-3 \text{ GPa} \leq \sigma_h \leq 3 \text{ GPa}$)、せん断応力 τ_{xy} ($0.2 \text{ GPa} \leq |\tau_{xy}| \leq 2 \text{ GPa}$)、 x 軸方向の単軸応力 σ_x ($-1.5 \text{ GPa} \leq \sigma_x \leq 1.5 \text{ GPa}$) とする。なお、応力の符号は引張方向を正とする。また、単軸応力状態においては、応力負荷方向 (x 軸) 以外の 2 軸 (y , z 軸) の応力が 0 となるよう、セルサイズの制御を行う。等方応力・単軸応力を負荷する場合、原子数は鉄 2000 個、水素 1 個の合計 2001 個とし、無応力下での基本セルの大きさは x , y , z 軸方向にそれぞれ 2.87 nm, 2.87 nm, 2.87 nm である。せん断応力を負荷する場合、 x , y 軸に垂直な面に働くせん断応力 τ_{xy} を与えるため、bcc 格子の $[1\bar{1}0]$, $[110]$, $[001]$ 方向をそれぞれ x' , y' , z' 軸にとる。このモデルにおいて x' , y' 軸方向に垂直応力 $\sigma_{x'} = \tau$, $\sigma_{y'} = -\tau$ を与えることで、せん断応力 $\tau_{xy} = -\tau$ が働く純粋せん断の状態を実現する。原子数は鉄 1960 個、水素 1 個の合計 1961 個であり、無応力下での基本セルの大きさは x' , y' , z' 軸方向にそれぞれ 2.84 nm, 2.84 nm, 2.87 nm である。また、本研究のすべての解析において、すべての方向に周期境界条件を適用する。時間積分法には reversible REference System Propagator Algorithms (rRESPA)¹¹⁾ による多重時間数値積分法を用い、鉄原子の系に対しては $\Delta t = 2 \text{ fs}$ を、水素原子の系では $\Delta t/24$ をタイムステップとし、総計算時間は 3 ns とする。原子間ポテンシャルには、Wen らにより提案された EAM ポテンシャル¹²⁾ を用いる。松本らによって、bcc 鉄の T サイト・O サイトへの水素の溶解熱について、本ポテンシャルと第一原理計算を用いた比較計算が行われ、その結果両者によって求まる溶解熱が同様のひずみ依存性を示すことがわっている¹³⁾。そのため、本ポテンシャルは応力下での水素拡散挙動の解析に適切であるといえる。

2.3 拡散係数・拡散の活性化エンタルピーの評価方法

水素原子の d 次元の拡散係数 D は原子座標の時刻歴をもとに次の Einstein の関係式から求める。

$$D = \lim_{\Delta\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{2d\Delta\tau} \langle |\mathbf{r}(t_0 + \Delta\tau) - \mathbf{r}(t_0)|^2 \rangle \quad (2)$$

ここで、 $\mathbf{r}$ は水素原子の位置座標、 $\langle |\mathbf{r}(t_0 + \Delta\tau) - \mathbf{r}(t_0)|^2 \rangle$ は時間 $\Delta\tau$ の間の平均自乗変位である。式 (2) より、縦軸を平均自乗変位、横軸を平均自乗変位の時間幅 $\Delta\tau$ としてプロットしたときの傾きを $2d$ で除することで拡散係数が得られる。拡散係数を求める際には、MD 計算の時刻歴データのうち初めの 10 ps は緩和時間として除き、残りのデータから初期時刻 t_0 の異なる時間幅 $\Delta\tau$ ($1 \text{ ps} \leq \Delta\tau \leq 5 \text{ ps}$) の自乗変位を複数取得して、その平均から平均自乗変位を計算する。これらのデータを $\Delta\tau$ に対してプロットし、最小自乗法から直線近似してその傾きを求める。

拡散の活性化エンタルピー E_a は、次の Arrhenius の式から求める。

$$D = D_0 \exp \left(-\frac{E_a}{k_B T} \right) \quad (3)$$

ここで、 D_0 は振動数因子、 k_B は Boltzmann 定数、 T は温度である。式 (3) より、縦軸を $\ln D$ 、横軸を $1/T$ とする Arrhenius プロットを用いれば、その傾きが $-E_a/k_B$ 、切片が $\ln D_0$ となることがわかる。すなわち、各温度条件で求めた拡散係数の Arrhenius プロットに対して、最小自乗法から直線近似することで拡散の活性化エンタルピー E_a ・振動数因子 D_0 が求められる。さらに、 D を式 (2) で $d = 1$ としたときの 1 次元の拡散係数 D_x , D_y , D_z に置き換えると、 x , y , z 軸方向の拡散の活性化エンタルピーが求められ、それぞれを $E_{a,x}$, $E_{a,y}$, $E_{a,z}$ と表すこととする。

3 解析結果

3.1 無応力下での拡散係数の評価

無応力条件で得られた拡散係数の Arrhenius プロットを Fig. 1 に示す。2.3 節で示したように、近似直線の傾きと切片から活性化エンタルピー E_a と振動数因子 D_0 が求まる。ここで、 $E_a = 0.034 \text{ eV}$, $D_0 = 1.59 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ を得た。

Fig. 1 Arrhenius plot of diffusion coefficients against temperature: The activation enthalpy E_a is obtained from the gradient of the fitted line and the prefactor D_0 is obtained from the intercept of the fitted line.

3.2 応力下での拡散の活性化エンタルピーの評価

等方応力下で得られた拡散の活性化エンタルピーを Fig. 2 に示す. 等方応力の大きさによらず活性化エンタルピーはほぼ同じ値 (0.032 ~ 0.036 eV) となっていることが確認できる.

次に, せん断応力下で得られた拡散の活性化エンタルピーを Fig. 3 に示す. ここで, 活性化エンタルピーとして, 2.3 節で導入した x, y, z 軸方向の活性化エンタルピー $E_{a,x}, E_{a,y}, E_{a,z}$ を示している. 応力の大きさによらず活性化エンタルピーはほぼ同じ値 (0.030 ~ 0.035 eV) となっていることが確認できる. また, せん断応力が加わっている x, y 軸方向と, 加わっていない z 軸方向の活性化エンタルピーの値にもほぼ差がない.

以上のことから, bcc 鉄中の水素拡散の活性化エンタルピーは等方応力・ $\{100\}$ 面せん断応力の影響を受けないといえる.

Fig. 2 Relationship between activation enthalpy of diffusion E_a and isotropic stress σ_h .

Fig. 3 Relationship between activation enthalpy of diffusion along x, y, z axes $E_{a,x}, E_{a,y}, E_{a,z}$ and shear stress τ_{xy} .

さらに, 単軸応力下で得られた拡散の活性化エンタルピーを Fig. 4 に示す. ただし, 対称性より, 単軸応力が加えられている x 軸に垂直な y, z 軸方向の活性化エンタルピーは等しいため, それらを $E_{a\perp}$ と表し, その値として $E_{a,y}$ と $E_{a,z}$ の平均を用いる. また, x 軸方向の活

性化エンタルピー $E_{a,x}$ を用いて単軸応力に平行な方向の活性化エンタルピー $E_{a\parallel}$ を定義する. Fig. 4 より, 単軸応力に平行な方向では, 活性化エンタルピー $E_{a\parallel}$ は圧縮により減少し, 引張により増加することがわかる. 一方, 単軸応力に垂直な方向では, 活性化エンタルピー $E_{a\perp}$ は圧縮と引張の両方で増加することがわかる. 以上のように, $\langle 100 \rangle$ 単軸応力下では拡散の活性化エンタルピーの応力依存性に強い異方性が見れることがわかる.

Fig. 4 Relationship between activation enthalpy of diffusion $E_{a\parallel}, E_{a\perp}$ and uniaxial stress σ_x : $E_{a\parallel}$ and $E_{a\perp}$ are activation enthalpy of diffusion parallel to uniaxial stress and that perpendicular to uniaxial stress, respectively.

3.3 応力下での振動数因子 D_0 の評価

等方応力・せん断応力下で得られた振動数因子をそれぞれ Fig. 5, 6 に示す. いずれの場合も応力によりやや増減するものの, ほぼ一定の値をとることがわかる.

また, 単軸応力下で得られた振動数因子を Fig. 7 に示す. ただし, 活性化エンタルピーの場合と同様に単軸応力に平行な方向の振動数因子 $D_{0\parallel}$ と, 垂直な方向の振動数因子 $D_{0\perp}$ を定義している. 応力に平行な方向では振動数因子 $D_{0\parallel}$ はほぼ一定であるが, 垂直な方向では圧縮と引張の両方で振動数因子 $D_{0\perp}$ が増加することがわかる.

Fig. 5 Relationship between prefactor D_0 and isotropic stress σ_h .

Fig. 6 Relationship between prefactor along each axis $D_{0,x}$, $D_{0,y}$, $D_{0,z}$ and shear stress τ_{xy} .

Fig. 7 Relationship between prefactor $D_{0||}$, $D_{0\perp}$ and uniaxial stress σ_x .

3.4 水素原子の拡散経路

bcc 格子中の八面体格子間位置 (O サイト) は, その八面体の 4 回対称回転対称軸の方向によって 3 種類存在する. 以降, 対称軸が $x[100]$, $y[010]$, $z[001]$ 軸に平行なものをそれぞれ, O_x サイト, O_y サイト, O_z サイトと呼ぶこととする.

応力が 0 GPa, 温度が 300 K の場合の 11.5 ps 間の水素原子の軌跡を Fig. 8 に示す. 水素が T サイトで振動し, O サイトのそばを通り別の T サイトへと拡散していることがわかる. また, x 軸方向の拡散では O_y , O_z サイトを, y 軸方向の拡散では O_z , O_x サイトを, z 軸方向の拡散では O_x , O_y サイトを通ることがわかる.

Fig. 8 The trajectory of hydrogen under the condition where the temperature is 300 K and the stress is 0 GPa: The hydrogen atom vibrates at one T site and jumps to a neighboring T site via the neighborhood of the O site between them.

4 考 察

3.2 節での評価からわかるように, $\langle 100 \rangle$ 単軸応力によって振動数因子に比べて活性化エンタルピーが顕著に変化するため, 以下では活性化エンタルピーに着目しその応力依存性についての考察を行う. 3.4 節で示したように, 水素は 2 つの T サイト間を拡散する際に O サイトの近傍を通るため, 拡散の活性化エンタルピーは水素が T サイト, O サイトそれぞれを占有するときのエネルギーに近似的に依存すると考えられる. ここでは, 3.2 節で示した活性化エンタルピーの応力依存性や異方性の原因を考察するため, 各サイトでの水素の安定性について考える. $x[100]$, $y[010]$, $z[001]$ の結晶方位では, bcc 鉄の T サイトへ水素を挿入する場合, その溶解熱の単軸ひずみ依存性の異方性は無視できることがわかっている¹³⁾. 一方で, O サイトへの水素の溶解熱は, 単軸ひずみの加わる方向によって依存性に差が現れる¹³⁾. これらのことより, 活性化エンタルピーの応力依存性の異方性は, ひずみが O サイトへ与える影響の異方性から定性的に説明できる.

O サイトを囲む八面体は, 正八面体と比較して 1 つの対称軸の方向に潰れた形をしている. このような, 正八面体と比較したときのひずみを異方度と表現すると, 異方度が小さくなるほど O サイト占有時のエネルギーが小さくなり, T-O サイト間のエネルギー差, すなわち活性化エンタルピーが小さくなる. 逆に, 異方度が大きくなるほど活性化エンタルピーが大きくなる. 例えば, O サイト周りの八面体の異方度が小さくなるよう 0.5% の単軸引張りひずみを加えた場合は, エネルギー差は 0.027 eV であり, これは無ひずみ状態でのエネルギー差 0.039 eV と比べ小さくなっている. 一方, 異方度が大きくなるよう 0.5% の単軸圧縮ひずみを加えた場合は 0.053 eV であり, 無ひずみ状態と比べ大きくなっている.

以上をふまえ, 単軸応力下での活性化エンタルピーについて考える. まず, 圧縮応力が x 軸方向に加わる場合, O_x サイトは異方度が大きくなり, O_y , O_z サイトは異方度が小さくなる. Fig. 8 で示したとおり, x 軸方向 (応力に平行な方向) の拡散では, とくに異方度が小さい O_y , O_z サイトを通るため, 活性化エンタルピーが小さくなるとわかる. これは Fig. 4 で示した結果と一致している. そして, y [z] 軸方向 (応力に垂直な方向) の拡散では, 異方度が大きい O_x サイトと異方度が小さい O_z [O_y] サイトを通るため, 活性化エンタルピーが大きい方に律速される.

一方, 引張応力が x 軸方向に加わる場合, O_x サイトは異方度が小さくなり, O_y , O_z サイトは異方度が大きくなる. x 軸方向 (応力に平行な方向) の拡散では, とくに異方度が大きい O_y , O_z サイトを通り, y [z] 軸方向 (応力に垂直な方向) の拡散では異方度が小さい O_x サイトと異方度が大きい O_z [O_y] サイトを通る. つまり, すべての軸の方向で活性化エンタルピーが大きくな

るといえるが、確かに Fig. 4 の結果と一致している。

5 活性化エンタルピーの応力依存性のモデル化

5.1 活性化エンタルピーの予測式

応力下での拡散の活性化エンタルピーについて、鞍点での計算セルの軸ひずみ ($\varepsilon_{xx}^*, \varepsilon_{yy}^*, \varepsilon_{zz}^*$), 負荷応力 ($\sigma_{xx}, \sigma_{yy}, \sigma_{zz}$) と計算セルの体積 V を用いて, ($\varepsilon_{xx}^* \sigma_{xx} + \varepsilon_{yy}^* \sigma_{yy} + \varepsilon_{zz}^* \sigma_{zz}$) $\times V$ で活性化エネルギーを補正することが考えられるが, この方法では活性化エンタルピーが等方応力に依存しないことを表現できない. そこで, 4章で導入した O サイトを囲む八面体の異方度をもとに, 拡散の活性化エンタルピーを予測する式を導出する. まず, 異方度を定量的に表す指標について考える. O_x サイトの場合, x 軸方向の応力による縦ひずみと, y, z 軸方向の応力による横ひずみを考慮して, 次式の α_x を O_x サイトの異方度とする (Fig. 9).

$$\alpha_x = \sigma_x - \frac{1}{2}(\sigma_y + \sigma_z) \quad (4)$$

O_y, O_z サイトについても同様に, 次式の α_y, α_z をそれぞれの異方度とする.

$$\alpha_y = \sigma_y - \frac{1}{2}(\sigma_z + \sigma_x) \quad (5)$$

$$\alpha_z = \sigma_z - \frac{1}{2}(\sigma_x + \sigma_y) \quad (6)$$

Fig. 9 Deformation of atomic structure around O site caused by stress.

x 軸方向の拡散では O_y, O_z サイトを通るため, 活性化エンタルピーは次式のようにそれらの異方度 α_y, α_z の関数となる.

$$E_{a-x} = F(\alpha_y, \alpha_z) \quad (7)$$

拡散は 3 軸すべてで同じであるため, E_{a-y}, E_{a-z} についても同じ関数 F を用いて次式のように表せる.

$$E_{a-y} = F(\alpha_z, \alpha_x) \quad (8)$$

$$E_{a-z} = F(\alpha_x, \alpha_y) \quad (9)$$

$\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z$ は等方応力の場合常に 0 となり, またせん断応力の項も含まないため, 活性化エンタルピーが等方応力とせん断応力に依存しないことが反映されている.

水素の拡散の対称性を考慮すると, $F(u, v)$ は u, v について対称であるため, 次式のような 2 変数多項式とする.

$$F(u, v) = a_{00} + a_{01}(u + v) + a_{02}(u^2 + v^2) + a_{11}uv + a_{12}(u^2v + uv^2) + a_{22}u^2v^2 \quad (10)$$

MD 計算で求めた活性化エンタルピーを異方度 α に対してプロットし, それに式 (10) をフィッティングすることによってその係数を決定する (Fig. 10). 活性化エンタルピーには, 3.2 節で示した単軸応力 σ_x ($-1.5 \text{ GPa} \leq \sigma_x \leq 1.5 \text{ GPa}$) を負荷したときの値に加え, x, y 軸方向の 2 軸応力 σ_x, σ_y ($0 \text{ GPa} \leq \sigma_x, \sigma_y \leq 2 \text{ GPa}$) を負荷したときの値を用いる. 2 軸応力を負荷するときの解析モデル・解析条件は 2.2 節で示した単軸応力の場合と同様とする. また, 応力を負荷しない方向 (z 軸) の応力が 0 となるようセルサイズの制御を行う. 求めた係数を Table 1 に示す.

Fig. 10 Fitted result of $F(\alpha_1, \alpha_2)$ to MD simulations.

Table 1 Fitted constants in $F(\alpha_1, \alpha_2)$.

a_{00}	a_{01}	a_{02}
3.35×10^{-2}	-1.44×10^{-2}	1.73×10^{-2}
a_{11}	a_{12}	a_{22}
0.08×10^{-2}	-0.64×10^{-2}	-0.48×10^{-2}

5.2 予測式の検証

活性化エンタルピーの予測式 (7)~(9) を多軸応力条件で検証する. $x[100], y[010], z[001]$ の方位でせん断応力 τ_{xy} を加えるため, bcc 格子の $[2\bar{1}0]$ 方向を x'' 軸, $[120]$ 方向を y'' 軸, $[001]$ 方向を z'' 軸にとり (Fig. 11), 垂直応力 $\sigma_{x''}, \sigma_{y''}, \sigma_{z''}$ を加える. これにより, xyz 座標系での垂直応力 $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$, せん断応力 τ_{xy} は次式のようにになる.

$$\left. \begin{matrix} \sigma_x \\ \sigma_y \end{matrix} \right\} = \frac{1}{2}(\sigma_{x''} + \sigma_{y''}) \pm \frac{3}{5} \left(\frac{\sigma_{x''} - \sigma_{y''}}{2} \right) \quad (11)$$

$$\sigma_z = \sigma_{z''} \quad (12)$$

$$\tau_{xy} = -\frac{4}{5} \left(\frac{\sigma_{x''} - \sigma_{y''}}{2} \right) \quad (13)$$

解析モデルについては, 原子数を鉄 2500 個, 水素 1 個の合計 2501 個とし, 無応力下での基本セルの大きさは x'', y'', z'' 軸方向にそれぞれ 3.21 nm, 3.21 nm, 2.87 nm である.

Fig. 11 Simulation model to verify the accuracy of the prediction model.

検証を行った応力条件と、MD 計算により求めた活性化エンタルピー、予測式 (10) により求めた活性化エンタルピー、予測式の MD 計算に対する誤差を Table 2 に示す。また、各応力条件での異方度もあわせて示している。異方度の小さい条件 (a), (b) では予測式により精度良く求まっているが、相当応力 σ_{eq} が 1.5 GPa を超えるような、異方度が 0 から離れた条件 (e), (f), (g) では MD 計算との差が大きくなっていることがわかる。これは予測式のフィッティングに用いた MD 計算の計算条件から外れるような場合であるため、予測式の誤差が大きくなったといえる。このような応力条件は、転位のごく近傍のような極めて限られた場合で生じる。これらに対しても

精度が必要な場合には、フィッティングのサンプルデータを、より広く採用することで精度が向上すると考えられる。

6 結 言

bcc 鉄中の水素拡散について、MD シミュレーションによる解析を用いて [100], [010], [001] 方向の拡散係数を求め、その応力依存性の評価を行うことで次のような知見を得た。

- 等方応力・{100} 面せん断応力下での拡散係数は応力によらずほぼ一定の値をとる。
- $\langle 100 \rangle$ 単軸応力下での拡散係数は、応力に平行な方向と垂直な方向で異なる応力依存性を示す。

また、得られた拡散係数の応力依存性について、O サイト周りの近接原子が構成する八面体の変形に対して応力が与える影響を検討することで、拡散の活性化エンタルピーの応力依存性の原因を考察した。その結果、拡散の方向によって、変形の異なる O サイトを通ることで応力依存性に異方性が生じるを見出した。さらに、O サイト周りの八面体の変形を定量的に表すことで、活性化エンタルピーを予測する式を構築し、その精度の検証を行った。O サイトの変形が大きくない場合では、予測式は MD 計算の結果と高精度に一致しており、その有効性を示すことができた。

Table 2 Comparison of activation enthalpy obtained by MD simulations and prediction model.

	Stress (GPa)							Degree of anisotropy		
	$\sigma_{x''}$	$\sigma_{y''}$	$\sigma_{z''}$	σ_x	σ_y	σ_z	σ_{eq}	α_x	α_y	α_z
(a)	-0.9	-0.6	-1	-0.93	-0.57	-1	0.36	-0.145	0.395	-0.25
(b)	1.5	1	1	1.55	0.95	1	0.50	0.575	-0.325	-0.25
(c)	-0.3	0.6	0.9	-0.39	0.69	0.9	1.08	-1.185	0.435	0.75
(d)	-0.4	0.8	0.5	-0.52	0.92	0.5	1.08	-1.23	0.93	0.3
(e)	0.8	-1	-0.5	0.98	-1.18	-0.5	1.61	1.82	-1.42	-0.4
(f)	-1	1.5	1	-1.25	1.75	1	2.29	-2.625	1.875	0.75
(g)	2	-1	1	2.3	-1.3	1	2.65	2.45	-2.95	0.5

	Activation enthalpy $E_{a-x}, E_{a-y}, E_{a-z}$ (eV)							Error (%)		
	MD simulations			Prediction						
(a)	0.034	0.038	0.031	0.035	0.041	0.033		3	7	5
(b)	0.037	0.035	0.032	0.045	0.036	0.037		22	2	16
(c)	0.037	0.046	0.049	0.027	0.067	0.068		-29	44	37
(d)	0.029	0.042	0.037	0.030	0.072	0.070		5	71	86
(e)	0.043	0.041	0.032	0.103	0.077	0.092		138	85	185
(f)	0.030	0.064	0.060	0.034	0.146	0.080		13	128	32
(g)	0.061	0.027	0.055	0.189	0.070	0.013		208	158	-76

参 考 文 献

- 1) Y. Murakami, "The effect of hydrogen on fatigue property of metals used for fuel cell system", International Journal of Fracture, Vol.138, No.1-4, pp.167-195 (2006).
- 2) M. Nagumo, "Fundamentals of hydrogen embrittlement", pp.103-133, (2016) Springer.
- 3) G. Han, J. He, S. Fukuyama and K. Yokogawa, "Effect of strain-induced martensite on hydrogen environment embrittlement of sensitized austenitic stainless steels at low temperatures", Acta Materialia, Vol.46, No.13, pp.4559-4570 (1998).
- 4) P. Sofronis and R. M. McMeeking, "Numerical analysis of hydrogen transport near a blunting crack tip", Journal of the Mechanics and Physics of Solids, Vol.37, pp.317-350 (1989).

- 5) H. Kotake, R. Matsumoto, S. Taketomi and N. Miyazaki, "Transient hydrogen diffusion analyses coupled with crack-tip plasticity under cyclic loading", *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, Vol.85, pp.540-549 (2008).
- 6) T. Takayama, R. Matsumoto, S. Taketomi and N. Miyazaki, "Hydrogen diffusion analyses of a cracked steel pipe under internal pressure", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.36, pp.1037-1045, (2011).
- 7) S. Taketomi, R. Matsumoto and N. Miyazaki, "Atomistic study of hydrogen distribution and diffusion around a $\{112\}\langle 111 \rangle$ edge dislocation in alpha iron", *Acta Materialia*, Vol.56, pp.3761-3769 (2008).
- 8) N. Ishikawa, H. Sueyoshi and A. Nagao, "Hydrogen microprint analysis on the effect of dislocations on grain boundary hydrogen distribution in steels", *ISIJ International*, Vol.56, No.3, pp.413-417 (2015).
- 9) M. Koyama, D. Yamasaki, T. Nagashima, C. C. Tasan and K. Tsuzaki, "In situ observations of silver-decoration evolution under hydrogen permeation: Effects of grain boundary misorientation on hydrogen flux in pure iron", *Scripta Materialia*, Vol.129, pp.48-51 (2017).
- 10) H. Kimizuka, H. Mori and S. Ogata, "Effect of temperature on fast hydrogen diffusion in iron: A path-integral quantum dynamics approach", *Physical Review B*, Vol.83, pp.094110-1-094110-7 (2011).
- 11) M. Tuckerman, B. J. Berne and G. J. Martyna, "Reversible multiple time scale molecular dynamics", *Journal of Chemical Physics*, vol.97, pp.1990-2001 (1992).
- 12) 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, pp.3496-3502 (2001).
- 13) 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, pp.555-558 (2009).