

NEB 法による格子欠陥近傍における 水素原子拡散プロセスの検討

政家 利彦*・神原 将臣**

Study of Atomistic Hydrogen Diffusion Process around Lattice Defect by Nudged Elastic Band Method

Toshihiko Masaie*, Masaomi Kannbara**

Abstract

While the hydrogen energy have made effective used, hydrogen embrittlement is the problem from of old. One of the reason of hydrogen embrittlement is said to be bias of hydrogen density in base metal. In this study, the activation energy caused by the lattice defects is focused. The activation energies of the hydrogen elementary diffusion process around twin boundary or extended dislocation are calculated by nudged elastic band method. Around the twin boundary, the activation energy from the site nearest by twin boundary to another is highest. Around extended dislocation, the activation energy along [111] direction is highest at the region that the density of base metal get higher by extended dislocation.

1. 緒言

近年、水素エネルギー¹を燃料電池²として利用することが考えられている。水素エネルギーを用いた燃料電池とは、電力を用いて水素を作ることで、エネルギーの貯蔵や輸送などを効率的にするものである。しかし、水素ぜい化^{3, 4}現象によって、水素を貯蔵している金属の強度が低下することが古くから問題となっている。水素ぜい化のメカニズムの解明において、格子欠陥近傍における水素拡散とそれによる水素濃度の偏りが一因といわれている。安定配置に存在する水素原子が熱活性化過程において活性化エネルギーを乗り越える拡散素過程を繰り返すことで、マクロな拡散過程は起きる。格子欠陥の有無により、活性化エネルギーに差が生まれるため、水素原子拡散の偏りが発生すると考えられる。このような原子レベルにおける金属中の水素原子の活性化エネルギーを、網羅的にまとめた研究は少ない。

このような背景を踏まえ、本研究では格子欠陥近傍における水素原子の活性化エネルギーを原子レベルで研究することを目的とする。母材として、FCC構造を有し、吸蔵合金としても用いられるニッケルを採用する。格子欠陥の中で、双晶境界は周囲のニッケル原子構造に対して原子間の隙間が広い状態となっているため、双晶境界に隣接するサイトでは水素原子とニッケル原子構造間の距離が長くなり、水素原子が存在

しやすくなることが想定される。拡張転位構造は、原子密度が高い領域では、ニッケル原子構造間の距離が短くなり、水素原子は存在しにくくなり活性化エネルギーも高くなることが想定される。水素原子拡散の偏りに対する双晶境界と拡張転位構造の影響を検討するために、本研究では、格子欠陥としては、双晶境界および拡張転位構造を含んだニッケル原子構造を採用した。ニッケル双晶境界および拡張転位構造を含んだニッケル原子構造に水素原子を配置した場合、最安定構造と準安定構造が存在する。1つの準安定構造を経由する2つの最安定構造をイメージでつなぎ初期経路とし、Nudged Elastic Band法（以下、NEB法）^{5, 6}を用い、ニッケル原子構造による格子欠陥近傍における水素原子拡散素過程の最小エネルギー経路を求め、ミクロな拡散における活性化エネルギーの検討を行う。

2. Nudged Elastic Band 法

始点と終点の定まっている経路を考え、その過程におけるポテンシャルエネルギーが最小になる経路を Minimum Energy Path（以下、MEP）と呼び、MEPを評価する鞍点解析手法をNEB法^{5, 6}と呼ぶ。NEB法はまず、始点と終点の間をイメージで繋ぎ、そのイメージの位置を更新する。次に、静力学的な安定構造、つまり絶対零度における全ポテンシャルエネルギー E_{total} を最

* 弓削商船高等専門学校電子機械工学科 助教

** 弓削商船高等専門学校生産システム工学専攻

小化するための、各イメージの位置 r^i を求める。始点の位置を r^0 、終点の位置を r^N とし、その間に等間隔にイメージを配置する。 i 番目のイメージに作用するばね力 F_{s1}^i は、次式で示される。

$$\vec{F}_s^i = k \sum_{j=1}^N \sqrt{(r^{i+1} - r^j)^2} r^j \quad (1)$$

ここで、 k はばね定数である。式(1)より求めた i 番目のイメージに作用するばね力より、 i 番目に作用する力 \vec{F}_0^i は、次式で示される。

$$\vec{F}_0^i = -\nabla E_{\text{total}}(\vec{r}^i)|_{\perp} + (\vec{F}_s^i \cdot \vec{\tau}_{\parallel}) \cdot \vec{\tau}_{\parallel} \quad (2)$$

さらに、イメージ i と $i+1$ 間をつなぐ方向の単位ベクトル $\vec{\tau}_{\parallel}$ に垂直な方向と平行な方向を考える。この際に、解の探索において意味をなさない運動をしてしまう。ことを避けるために、ばねによる力については平行な方向のみを、ポテンシャルエネルギーのこう配については垂直な方向のみを取る。さらに実際の解析では、経路に沿って急激にポテンシャルエネルギーが変化する場合、経路に対しての垂直な力が小さくなることもあり、MEPへの収束が悪くなることがある。そのため、隣接するイメージとの角度 ϕ によって変化するスイッチング関数 $f(\phi)$ を用いる。以上より i 番目のイメージに作用する力 \vec{F}_{NEB}^i は次式で示される。

$$\vec{F}_{\text{NEB}}^i = \vec{F}_0^i + f(\phi^i) \{ \vec{F}_s^i - (\vec{F}_s^i \cdot \hat{\tau}_{\parallel}) \hat{\tau}_{\parallel} \} \quad (3)$$

ここで、スイッチング関数は次式で示される。

$$f(\phi) = \frac{1}{2} [1 + \cos\{\pi(\cos \phi)\}] \quad (4)$$

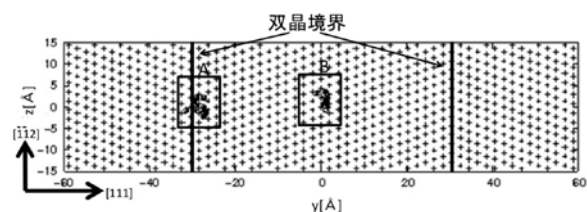
系全体のポテンシャルエネルギー E_{total} は、AngeloとBaskesによる原子間相互ポテンシャル関数を用いて、埋め込み原子法に基づいて求める。

3. 解析モデルと解析方法

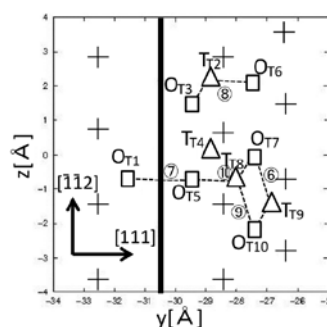
3.1 双晶境界と水素原子を含むニッケル原子構造におけるNEB法の初期経路

双晶境界を含んだニッケル結晶構造におけるyz面である(111)面への射影図を図1(a)に、NEB法の初期経路の拡大図を図1(b)と(c)に示す。単位セルの座標軸と結晶学的方位 $[\bar{1}\bar{1}0]$ 、 $[111]$ 、 $[\bar{1}\bar{1}2]$ 方位を、それぞれx、y、z方向とし、単位セルの大きさはx方向に49.78[Å]、y方向に121.9[Å]、z方向に34.48[Å]とする。この単位セルのx、y、z方向それぞれについて、

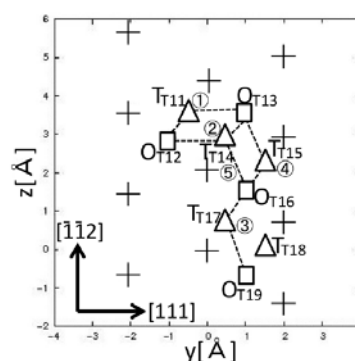
周期境界条件を用いて解析を行う。図1(a)で示すA、Bの領域内において2つの再安定配置であるOサイトに水素原子を含んだ原子構造を始点と終点とし準安定配置であるTサイトに水素原子を含んだ原子構造を経由するNEB法の初期経路を設定する。図1(a)および(b)に示す1から10までの経路をNEB法を用いて、水素原子拡散素過程におけるMEPを解析する。得られたMEPより、最も高いエネルギー値から、最も低いエネルギー値を引いた値より、活性化エネルギー Ea を求める。解析では計算の効率化のために、水素原子を中心に、8[Å]の範囲のニッケル原子について位置の更新を行う。



(a) yz 面



(b) 領域Aの拡大図



(c) 領域Bの拡大図

図1. 双晶境界を含むニッケル原子構造の(a) yz 面、(b) 領域A と(c) 領域Bの拡大図

3.2 拡張転位構造と水素原子を含むニッケル原子構造におけるNEB法の初期経路

拡張転位構造を含んだニッケル結晶構造におけるyz面である(111)面への射影図を図2(a)に、NEB法の初期経路の拡大図を図2(b)と(c)と(d)に示す。 $[111]$ 方向に垂直な面をすべり面とし、バーガースベクトルを $[\bar{1}\bar{1}0]$ 方向、転位線方向を $[\bar{1}\bar{1}2]$ とする刃状転位を含む構造に対して共役こう配法を予備計算として行い、拡張転位構造を得る。A、B、Cの領域内において2つの再安定配置であるOサイトに水素原子を含んだ原子構造を始点と終点とし準安定配置であるTサイトに水素原子を含んだ原子構造を経由するNEB法の初期経路を設定する。図2(a) (b) (c)に示す1から14までの経路をNEB法を用いて、水素原子拡散素過程におけるMEPを解析する。得られたMEPより、最も高いエネルギー値から、最も低いエネルギー値を引いた値より、活性化エネルギー E_a を求める。解析では計算の効率化のために、水素原子を中心に、 $8[\text{\AA}]$ の範囲のニッケル原子について位置の更新を行う。

4. 解析結果

4.1 双晶境界と水素原子を含むニッケル原子構造におけるMEPと活性化エネルギー

図1に示した1から10の初期経路に対するNEB法により求めた活性化エネルギー E_a を表1に示す。図3(a)に双晶境界から離れた経路5のMEPを示し、図3(b)に双晶境界に隣接した経路10のMEPを示す。経路8、10における活性化エネルギーは、図3(b)に示すとおり、向きにより2通りあるため、水素原子拡散素過程の向きを付して示す。双晶境界から離れた領域における経路の活性化エネルギーは $0.519 [\text{eV}]$ であることがわかった。双晶境界に隣接する経路において特に双晶境界に隣接する経路である8と10において活性化エネルギーは $0.591 [\text{eV}]$ と $0.582 [\text{eV}]$ となり、活性化エネルギーは高くなった。双晶境界を含むニッケル原子構造におけるNEB法の結果より、双晶境界に隣接するサイトは原子は入り易く、存在し易く、また1度入ると出難いと考えられる。

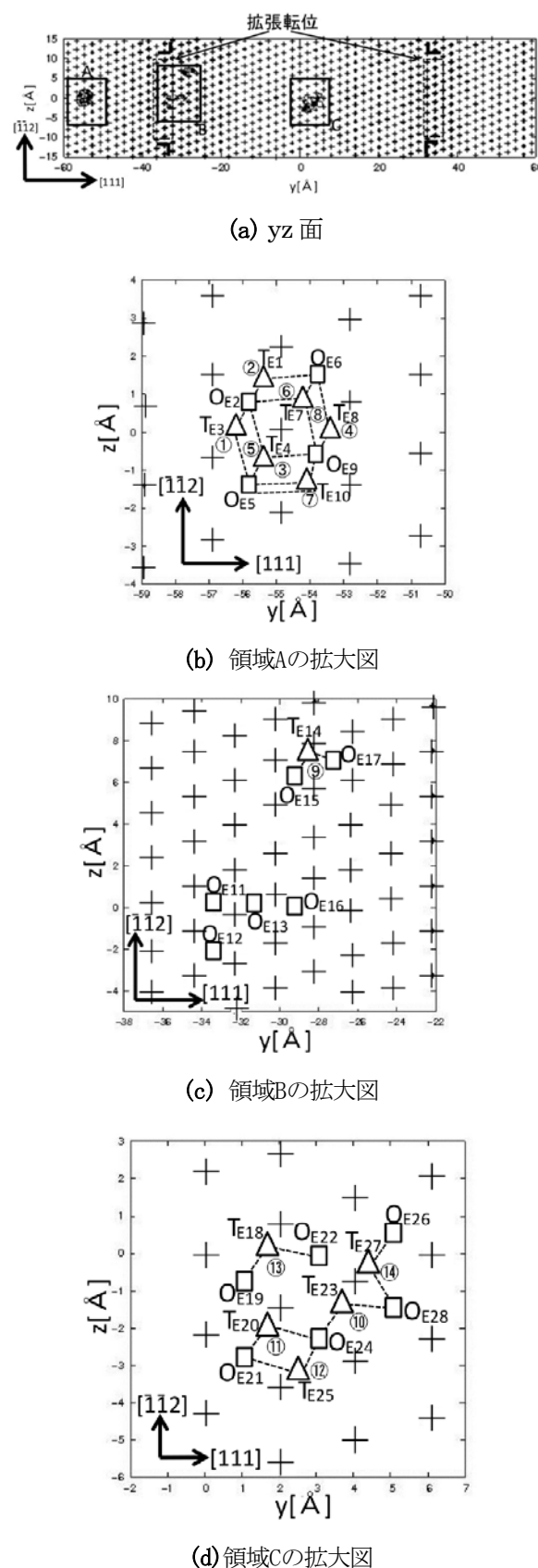
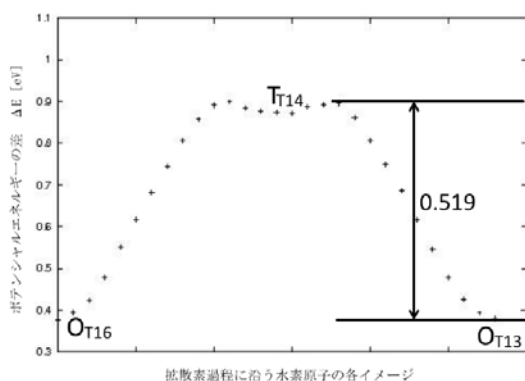


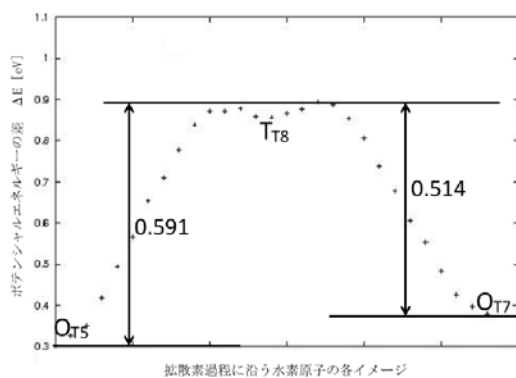
図2. 拡張転位構造を含むニッケル原子構造の(a) yz面、(b)領域A と(c)領域Bと(d)領域Cの拡大図

表1. 双晶境界近傍における水素原子拡散の活性化エネルギー

| 経路 | E_a [eV] | 経路 | E_a [eV] |
|----|------------|------------|------------|
| 1 | 0.520 | 7 | 0.538 |
| 2 | 0.520 | 8 (03→06) | 0.582 |
| 3 | 0.520 | 8 (06→03) | 0.498 |
| 4 | 0.525 | 9 | 0.519 |
| 5 | 0.519 | 10 (05→07) | 0.591 |
| 6 | 0.519 | 10 (07→05) | 0.514 |



(a) 経路5のMEP



(b) 経路10のMEP

図3. 双晶境界近傍における(a)経路5と(b)経路10におけるMEP

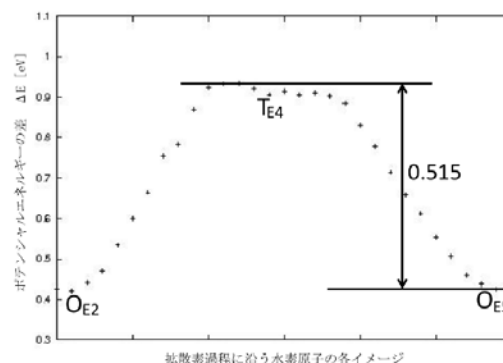
4.2 拡張転位構造と水素原子を含むニッケル原子構造におけるMEPと活性化エネルギー

図2に示した1から14の初期経路に対するNEB法により求めた活性化エネルギー E_a を表2に示す。拡張転位構造により母材原子密度が高くなる領域において、図4(a)にz方向に対する経路5配置の結果を示し、図4(b)にy方向に対する経路6のMEPを示す。経路5において水素原子拡散の活性化エネルギーは0.515 [eV]となり、双晶境界から離れた領域における活性化エネルギー

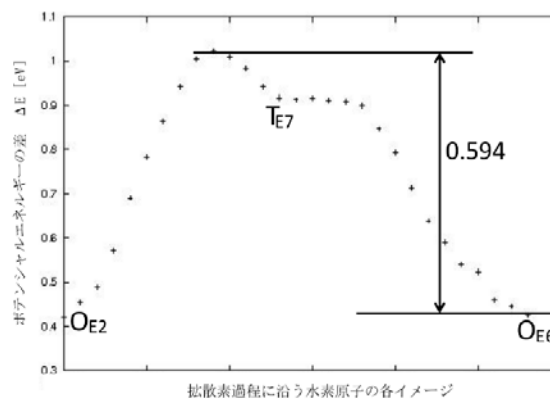
と同等であることがわかる。経路6において活性化エネルギーは0.594 [eV]となり、活性化エネルギーは経路5より高いことがわかる。拡張転位構造による水素原子拡散の活性化エネルギーへの影響は、すべり面に垂直な[111]方向に対して活性化エネルギーを高くし、それに垂直な方向への影響は少ないことがわかった。

表2. 拡張転位構造近傍における水素原子拡散の活性化エネルギー

| 経路 | E_a [eV] | 経路 | E_a [eV] |
|----|------------|----|------------|
| 1 | 0.514 | 8 | 0.514 |
| 2 | 0.601 | 9 | 0.532 |
| 3 | 0.617 | 10 | 0.512 |
| 4 | 0.506 | 11 | 0.523 |
| 5 | 0.515 | 12 | 0.519 |
| 6 | 0.594 | 13 | 0.527 |
| 7 | 0.591 | 14 | 0.526 |



(a) 経路5のMEP



(a) 経路6のMEP

図4. 拡張転位構造近傍における(a)経路5と(b)経路6におけるMEP

5. 結言

双晶境界および拡張転位構造を含むニッケル原子

構造中における水素原子拡散素過程の活性化エネルギーをNEB法により解析し、以下の結果を得た。双晶境界近傍の結果より、双晶境界に隣接する経路では活性化エネルギーが高くなることから、双晶境界に隣接するサイトは原子は入り易く、存在し易く、また1度入ると出難いと考えられる。拡張転位構造近傍の結果より、拡張転位構造により母材原子密度が高い領域において、すべり面に垂直な[111]方向に対して活性化エネルギーを高くし、それに垂直な方向への影響は少ないことがわかった。

参考文献

- [1] 秋葉悦男, 水素エネルギー技術の展開, シーエムシー, (1997).
- [2] 西川尚男, 燃料電池の技術固体高分子形の課題と対策, 東京電機大学出版局, (2010).
- [3] 田端禎造, 鉄の機械的性質に及ぼす水素の影響-超高压電子顕微鏡によるその場観察の研究を中心として-, 日本機械学会会報, Vol. 24-No. 6, pp. 485-493 (1985).
- [4] 南雲道彦, 水素脆性の基礎水素の振るまいと脆性機構, 内田老鶴圃, (2008).
- [5] Berne, J., Cicotti, G. and Coker, F., *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations*, (1998).
- [6] Sheppard, D., Terrell, R. and Henkelman, G., Optimization Methods for Finding Minimum Energy Paths, *Chemical Physics*, Vol. 128-No. 134106, pp. 1-10 (2008).
- [7] Angelo, J. E., Moody, N. R. and Basles, M. I., Trapping of hydrogen to lattice defects in nickel, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, Vol. 3, pp. 289-307 (1995).