

B ハイスループットナノシミュレーションによる材料データ収集(富岳利用の腐食データ収集)

近年、データ科学と材料科学を組み合わせた「マテリアルズ・インフォマティクス」の取り組みが盛んにおこなわれ、材料の系統的な分析や材料探索が加速されている傾向にある。本報告では電子状態計算によるナノシミュレーションと機械学習手法を組み合わせた、アルミニウム合金材料の腐食特性の解析事例を紹介する。ナノシミュレーションでは合金種や表面状態、溶媒濃度やpHを考慮した計算をおこない、機械学習手法により計算結果の系統的な分析をおこなっている。



技術本部
計算科学センター
かの 狩野 恒一

B-1 概要

現在、インフラの劣化にともなう構造物の補修は社会的な課題であり、あらかじめ構造物の補修時期を決めておく「予防保全」の思想を念頭においた耐久性の高い材料開発の重要性が増している。しかし、現状では正確に構造物の劣化時期を特定することが困難であることから、構造物の補修時期が実際の劣化状況と合致しないことが多い。結果、構造物の補修にかかる経済的コストの増加や、劣化による構造物の破損・崩壊によって生活の安全を脅かす事故へつながっている。したがって予防保全の価値を最大化するために、より正確な構造物の劣化時期を知る必要がある。

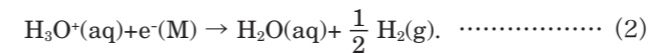
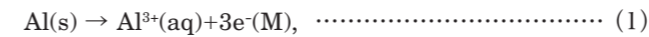
構造物の劣化の重要な要因の一つとして構造物中の金属材料の腐食があげられる。腐食は、微視的な金属イオンの溶出に端を発し、金属材料全体の劣化が進行するマルチスケール現象であり、材料のみならず温度や濃度、溶液pHなどの多くの環境要因に依存しながら進行する。したがって、材料と環境の両側面から系統的に調べた腐食特性の知見は予防保全の価値を高める上で必要不可欠となる。現在では巨視的な腐食反応を計算機援用工学：Computer Aided Engineering (以下、CAEと記述)によりシミュレートすることで、耐食性の高い材料やその反応機構に対して一定の現象論的理解がなされている。

しかし、CAEは実験によってえられたパラメータを入力変数として扱うため、未知の材料の腐食特性の予測には向かない。また腐食反応は材料や環境要因に敏感に変化するため、現代の実験的アプローチのみでは均一に揃えた環境下で腐食特性を網羅的に調べることが困難である。たとえば、実験時に用意する溶液の攪拌具合や材料のマクロな形状や析出物の有無によっても腐食反応が影響を受けることが経験的に知られている。

このような問題に対しては、経験的パラメータに依存しない第一原理電子状態理論による数値解析が腐食反応に対する基礎的な材料特性の予測に有効であると考えられる。一方でミクロスケールを対象とする理論のみではマクロスケールの腐食現象の予測は難しい。したがって、腐食反応の俯瞰的な理解のためにミクロスケールからボトムアップしてマクロな腐食現象を記述する統合的プラットフォームが必要となる。そこで本報告では、マテリアルズ・インフォマティクスによるアプローチとして、アルミニウム(以下、Alと記述)合金材料を対象に、量子・古典融合手法によるデータ創出と機械学習手法を活用したデータ駆動型研究手法による腐食特性データベース構築を紹介する。本報告は腐食電位と交換電流密度の関係、すなわち分極曲線を微視的理論から予測することを目標としている。具体的にはナノスケールのシミュレーション手法の一種である密度汎関数法：Density functional theory (以下、DFTと記述)に基づく電気化学シミュレーション手法により網羅的に腐食反応解析をおこなうことで、腐食要因ごとに切り分けられた腐食電位の分析をおこなう。本報告においてはこの腐食要因とは材料の面指数(2方位)や合金元素(6種)、および溶液の濃度(NaCl0.1, 0.5, 1.0mol/L)と温度(300, 350K)、pH(1, 3, 7, 11, 13)を考慮する。ただし、この時点では計算時に設定する腐食要因の変数に対応した離散的な計算結果がえられるのみになっているので、機械学習手法を適用することで計算結果の補間を実施した。これにより、新たな計算を実施することなく、連続的に任意の条件における腐食電位を取得することが可能になった。

B-2 ESM-RISM法をもちいたTafel外挿による腐食電位の計算方法

金属表面における腐食は、主として金属が電子を放出して酸化されるアノード反応と環境が電子を受け取って還元されるカソード反応による電子の授受をともなう局部電池模型によって説明される。アノード反応速度(アノード反応電流密度)は電位が貴になるほど大きくなり、一方、カソード反応速度(カソード反応電流密度)は電位が卑になるほど大きくなるので、両反応の反応速度(電流密度)が等しくなる電位は一通りに決まる。この電位が腐食電位である。本報告で対象とするAlと水溶液の界面では、酸性溶液において、Al表面におけるAl原子の溶出反応がアノード反応、水素発生反応がカソード反応である。これらの反応は以下のように表される。



ここで、(s)、(aq)、(M)と(g)はそれぞれ、固体、水和状態、金属電極と気体を表す。

腐食電位を計算するためには、反応式(1)、(2)に対する平衡電位を計算する必要がある。溶液による溶媒和効果を効率よく計算に取り込むため、本報告では第一原理有効遮蔽媒質法：Effective screening medium (以下、ESMと記述)と古典溶液理論である：Reference interaction site model (以下、RISMと記述)を組み合わせたESM-RISM法をもちいた^{1,2)}。ESM-RISM法では、全エネルギーをヘルムホルツの自由エネルギーとして、 $A = E_{\text{DFT}} + \Delta\mu_{\text{sol}}^{\text{v}}$ と表す。ここで、 E_{DFT} は密度汎関数法による全エネルギー、 $\Delta\mu_{\text{sol}}^{\text{v}}$ は溶媒和による余剰化学ポテンシャルを意味する。さらに、ESM-RISM法は、電子とRISM粒子をグランドカノニカル統計の下で扱う形式で定式化されている。すなわち、計算では電極電位の制御と表面電荷を遮蔽するカウンターイオンの効果を含んでいる。このため、全系のグランドポテンシャルは余剰電荷 ΔN と電子系の化学ポテンシャル μ_e をもちいて $\Omega = A + \Delta N\mu_e$ と定義される。本報告では、Al表面と水溶液の界面におけるアノードおよびカソード反応前後のグランドポテンシャルを、

$$\Omega_{\text{L}}^{\text{a}} = \frac{1}{3} A(\text{Al}_{400}) + \Delta N\mu_e, \dots\dots\dots (3)$$

$$\Omega_{\text{R}}^{\text{a}} = \frac{1}{3} A(\text{Al}_{399}) + \frac{1}{3} A(\text{Al}^{3+}) + (\Delta N + 1)\mu_e, \dots\dots\dots (4)$$

$$\Omega_{\text{L}}^{\text{c}} = A(\text{Al}_{400}) + A(\text{H}_3\text{O}^{+}) + E_{\text{ZP}}(\text{H}_3\text{O}^{+}) + (\Delta N + 1)\mu_e, \dots\dots\dots (5)$$

$$\Omega_{\text{R}}^{\text{c}} = A(\text{Al}_{400}) + \frac{1}{2} E_{\text{DFT}}(\text{H}_2) + \frac{1}{2} E_{\text{ZP}}(\text{H}_2) - TS(\text{H}_2) + A(\text{H}_2\text{O}) + E_{\text{ZP}}(\text{H}_2\text{O}) + \Delta N\mu_e, \dots\dots\dots (6)$$

と計算する。ここで Ω の下付き文字は反応の前後を表し、Lが反応前、Rが反応後である。 Ω の上付き文字はアノード、およびカソード反応を意味している。 E_{ZP} 、 T と S はそれぞれゼロ点振動エネルギー、温度とエントロピー項を表している。(3)、(4)式では、反応式(1)を表面大一層のAl原子一つが溶出する反応と解釈しており、

この計算に後述の400原子からなるスラブ模型をもちいている。

腐食にともなう電流密度は、現象論的なButler-Volmerの式によって記述される。Butler-Volmer式に対して高過電圧近似を導入したものをTafel式と呼び、アノード(カソード)反応の電流密度 $i^{\text{a(c)}}$ は次のように表される。

$$i^{\text{a(c)}} = i_0^{\text{a(c)}} \exp(\pm \alpha^{\text{a(c)}} F \eta^{\text{a(c)}} / RT), \dots\dots\dots (7)$$

ここで、 $i_0^{\text{a(c)}}$ 、 $\alpha^{\text{a(c)}}$ と $\eta^{\text{a(c)}}$ はそれぞれアノード(カソード)反応における交換電流密度、電荷移動係数および平衡電位から測った過電圧を表す。 F 、 R と T はそれぞれFaraday定数、気体定数と温度である。Tafel式をもちいて、 i^{a} と i^{c} が釣り合う電位(腐食電位)を求めることをTafelの外挿法と呼ぶ。本報告では、(7)式に対して $i_0^{\text{a}} = i_0^{\text{c}} = i_0$ および $\alpha^{\text{a}} = \alpha^{\text{c}} = \alpha = 0.5$ と仮定し、式(3)–(6)のグランドポテンシャルをもちいて、過電圧を近似的に

$$F \eta^{\text{a(c)}} = \Delta \Omega^{\text{a(c)}} = \Omega_{\text{R}}^{\text{a(c)}} - \Omega_{\text{L}}^{\text{a(c)}}, \dots\dots\dots (8)$$

と求める。以上をTafel式に適用することで、

$$i^{\text{a(c)}} = i_0 \exp(\alpha \Delta \Omega^{\text{a(c)}}), \dots\dots\dots (9)$$

と書ける。ただし、(7)式の符号は $\Delta \Omega^{\text{a(c)}}$ に含めた。

式(9)を使ってTafel外挿法をおこなうことで、腐食電位の算出をおこなう³⁾。具体的には表面の電荷を変化させながらエネルギー計算をおこない、 $\Delta \Omega^{\text{a}}$ と $\Delta \Omega^{\text{c}}$ の値が等しくなるときの電位(μ_e)を求める。

第1表に実際に計算をおこなった環境条件の一覧を示した。本報告では、環境変数に加えて、異種元素添加の効果についても調べた。式(3)–(6)で表したグランドポテンシャルの各成分の計算のために3600通りのESM-RISM法による計算をおこなった。上記の考え方をもちいて欠陥の有無と表面電位の依存性から腐食電位を算出した。その結果、面指数、添加物、pH、食塩水濃度と温度に対応した360通りの腐食電位データを網羅的に取得し、これらに対して後述の機械学習モデルによる回帰モデル構築をおこなった。

第1表 計算条件一覧

条件	ケース数	モデル
欠陥	2	あり、なし
添加物	6	清浄表面、Cu、Mn、Si、Mg、Zn
面指数	2	(001)、(111)
食塩水濃度	3	0.1、0.5、1.0 mol/L
食塩水温度	2	300、350K
pH	5	1、3、7、11、13
表面電荷	5	-4、-2、0、2、4

B-3 材料/水溶液界面モデルの計算詳細

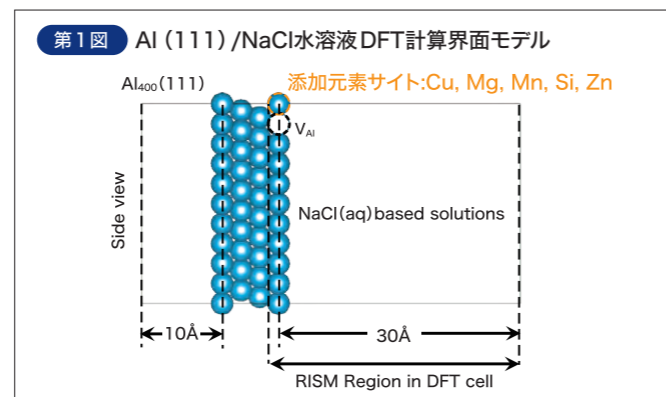
第1図に計算にもちいたAl (111)/NaCl水溶液界面モデルを示す。第1図で示されている領域がDFTの計算領域となっている。Al電極表面を400原子からなるスラブ模型で近似した。これは4層からなるモデルとしており、一層あたりのAl原子数は100原子としている。またAl電極の右側に30ÅのRISM領域(溶媒が存在する領域)を設けていて、計算上左側を10Åの真空領域としている。第1図で示しているDFT計算領域の右側に31.75Å程度の拡張RISM領域を追加している。

一方で、Al欠陥(V_{Al})を考慮する計算では、最表面のAl原子一つを取り除き、異種元素を添加する計算では、欠陥位置の最近接Al原子一つを添加物原子に置換して計算をおこなう。

本報告では400原子からなるAlスラブ模型を対象に腐食電位の計算を、DFTとESM-RISMを組み合わせた手法によりおこない、機械学習手法による腐食電位データベースを構築した。

具体的には、面指数、添加物、pH、溶質濃度、電極電位および溶液温度を環境パラメータとして、3600通りの数値計算をおこな

い、えられた平衡電位と過電圧からTafel外挿法をもちいて腐食電位を計算した。これらの数値データに対して、機械学習手法による回帰モデルを構築することで、任意の条件における腐食電位の予測を可能とした。

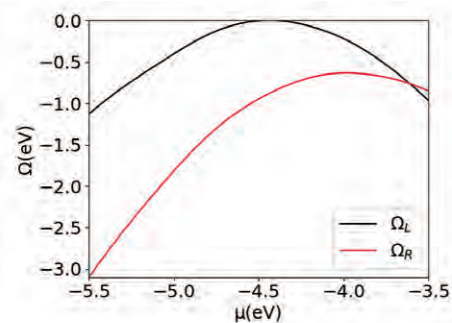


B-4 腐食電位の計算結果

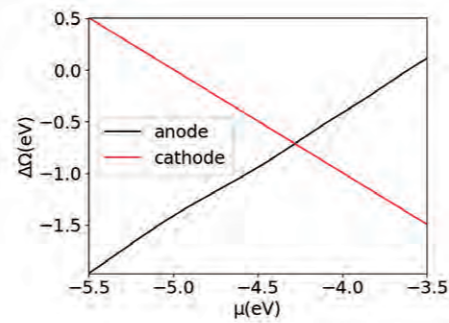
腐食電位計算の例として第2図に清浄表面、NaCl0.1mol/L、pH=1、300Kの環境条件におけるグランドポテンシャルの計算結果を示した。第2図(a)がアノード反応におけるグランドポテンシャルの化学ポテンシャル依存性であり、Ω_Lが式(3)、Ω_Rが式(4)に

対応している。Ωの原点はゼロ電荷電位に対応した化学ポテンシャルにおけるΩである。第2図(b)はアノード・カソード反応に対するΔΩの化学ポテンシャル依存性である。アノードとカソード反応のΔΩが0となるμがそれぞれの反応の平衡電位に対応している。

第2図 清浄Al (001)、NaCl0.1mol/L、pH=1、300Kにおける計算結果



(a) アノード反応における反応前後のグランドポテンシャル



(b) アノード反応とカソード反応のΔΩ

B-5 機械学習モデルによる腐食電位の補完

腐食電位予測のための機械学習モデルについては、取得した腐食電位の離散的な数値データをもちいて、機械学習手法の一種であるサポートベクトルマシンによる回帰モデルをPythonのscikit-learnライブラリ⁴⁾をもちいて以下の手続きから作成した。腐食電位の回帰モデル作成には次式で表される放射基底関数: Radial basis function (以下、RBFと記述) カーネルを採用した。このRBFカーネルは、入力変数ベクトルxを添加物、面指数、NaCl濃度、pH、温度として、

$$K(x, x') = \exp(-\gamma \|x - x'\|^2) \dots\dots\dots (10)$$

と表せる。ここで、γはハイパーパラメータである。実際に計算をおこなった学習データの条件x_jと式(10)のカーネルをもちいて、新たな入力変数x₀の予測値である腐食電位φ₀はa_jを重みとして、

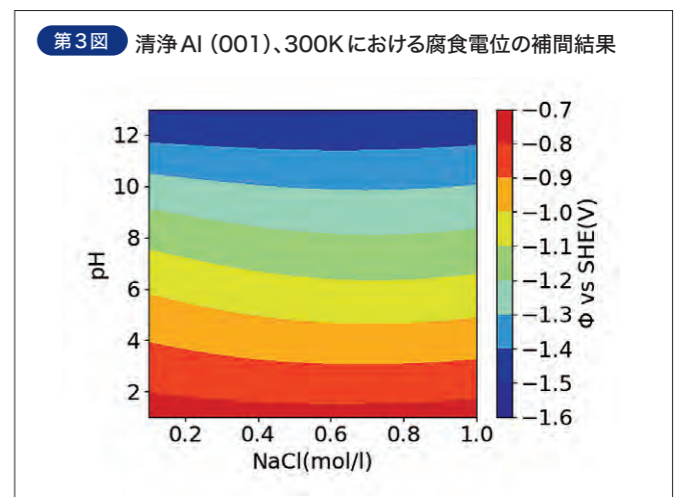
$$\phi_0 = \sum_j a_j K(x_0, x_j) \dots\dots\dots (11)$$

と表される。a_jによってカーネルの出力値が重みづけされている。式(10)のγと式(11)のa_jは、学習データにより最適化されている。

結果の一例を第3図に示す。ここでは、腐食電位のNaCl濃度およびpH依存性を例に示している。このようにして、本課題では、各種環境変数に対する腐食電位の傾向を連続的な数値データとして調べることを可能とした(本来の計算結果は第3図においてNaCl濃度=0.1, 0.5, 1.0およびpH=1, 3, 7, 11, 13の15点が存在する)。

次に異種元素添加によるAl (001)面からの腐食電位の変化分を第2表に示す。防食の観点から、Al材料に微量の異種元素を添加することで腐食耐性の向上を図る試みがなされていることから産業応用上で重要となる。添加元素種に依存して腐食電位が変化することがわかる。本計算モデルでは最表面Al原子の欠陥形成を通して腐食を考えている。そのため今後は、最表面Al原子の安定性や電子状態に対する解析を通して、異種元素添加がAlの腐食に対してどのような影響を与えるかを微視的理論の立場から明らかにしていく。

ここでは、腐食電位をNaCl濃度とpHに対して平均し、Al (001) 清浄表面からの差分を表示している(mV単位)。



第2表 異種元素添加による腐食電位の変化

単位 (mV)	清浄	Cu	Mg	Si	Mn	Zn
001面	0.00	-13.70	-32.24	-15.85	47.71	-18.97
111面	23.44	20.18	3.09	9.84	45.05	15.04

本報告では富岳をもちいて腐食電位の算出をおこない、機械学習手法によるデータベースを構築した。腐食電位の算出にあたっては、密度汎関数法と古典溶液理論を組み合わせたESM-RISM法をもちいて腐食反応解析をおこなった。

この計算結果をもちいることで材料や温度、湿度や溶液pHなどのパラメータの要因を切り分けた腐食特性の分析をおこなうことが可能になり、腐食理解への一助となることが期待される。また計算結果をデータベース化したことによってマクロな腐食CAEの高度化も期待される。具体的には任意の溶媒濃度やpHにおける腐食電位を取得することにより、環境の変化を詳細に反映した腐食現象の再現が可能となる。さらに不純物の有無の影響を考慮することで防食設計の高度化も期待される。

本報告ではAl材料における腐食特性のデータベース化についての紹介をおこなったが、以下の2つの点で汎用性を持つことが優れた点である。1点目はESM-RISM法による計算を行っていることである。この手法をもちいることで固液界面の電気化学反応の再現が可能となり、腐食のみならず触媒反応、電池反応、キャパシタンスにおける溶液の濃度、pH依存性や金属電位による従来手法では困難であった反応性の変化を調べることが可能である。2点目は機械学習によるデータベース化である。ナノシミュレーション結果をデータベース化することで従来の1対1の計算結果による知見だけでなく、より系統的な要因分析やマクロなCAEの高度化に利用することが可能となる。

謝辞

本研究は、HPCIシステム利用研究課題(課題番号: hp210058)を通じて、スーパーコンピュータ「富岳」[※]の計算資源の提供を受け、実施しました。

※スーパーコンピュータ「富岳」: スーパーコンピュータ「京」の後継機として理化学研究所に設置された計算機。令和2年6月から令和3年11月にかけてスパコンランキング4部門で1位を4期連続で獲得するなど、世界トップの性能を持つ。令和3年3月9日に本格運用開始。

参考文献 1) S. Nishihara et al. :Phys. Rev. B, 96 (11) (2017), p.115429
 2) J. Haruyama et al. :Phys. Rev. Mater., 2 (9) (2018), p.095801
 3) K. Kano et al. :Electrochem. Acta 377 (2021) p.138121
 4) scikit-learn, <http://scikit-learn.org/stable/>