

鉄鋼材料における水素昇温脱離解析のモデリングの現状と課題

海老原 健 一*

1. はじめに

近年、低炭素社会の実現のため、水素を化石燃料の代替とする水素社会を目指す動きが活発になっている。特に、燃料電池車の実用化・普及は目前であり、水素貯蔵タンクの材料開発・選定が急がれている。しかし、一方で、水素による金属材料の劣化、いわゆる水素脆化が喫緊の問題となっている⁽¹⁾。水素脆化は、水素貯蔵タンクの材料の劣化のみならず、軽量化や経済性のため強度を増した高力ボルトなどの高強度材料での遅れ破壊⁽²⁾や、溶接により熱影響を受けた箇所における冷間割れ⁽³⁾などの原因としても知られている。そして、このような現象を予測・予防するために水素脆化機構の解明が望まれている。

水素脆化は、製造時や使用時に侵入した水素原子が、応力集中部に集まり、その部分の原子状態を変化させることで起こると考えられている。ジルコニウム合金のように集まった水素が水素化物をつくり脆化が起こる場合⁽⁴⁾もあるが、鉄鋼やアルミニウム合金などでは、材料中の空孔や転位、粒界、界面などの欠陥と水素原子との相互作用によって水素脆化が起こると広く考えられている。主な水素脆化の機構として、水素が転位の発生や移動を助長することによって局所的な塑性変形が促進され延性破壊をもたらすとする水素助長局所塑性(Hydrogen-Enhanced Localized Plasticity: HELP)機構、粒界やすべり面などに偏析した水素が母材原子の凝集エネルギーを低下させることで微視的なき裂の発生や進展を促進し、大域的な破壊に至るとする水素格子脆化(Hydrogen-Induced Decohesion: HHD)機構、水素が変形に伴う空孔の発生を安定化し、凝集を助長して延性破壊を導くとする水素助長歪み誘起空孔(Hydrogen-Enhanced Strain-Induced

Vacancies: HESIV)機構が提案されている⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾。しかし、それぞれにおいて議論の余地が残されており、今なお精力的に研究が進められている。

水素脆化機構を理解するには、応力や温度、材料組織などのさまざまな条件において、材料中のどこに水素が存在するか、また条件の変化でそれがどのように変わるかを知ることが重要である。このような材料内部での水素の状態、いわゆる水素存在状態を推定するために有用な実験方法として、水素昇温脱離分析(Thermal Desorption Analysis: TDA)が広く用いられている⁽⁸⁾⁽⁹⁾。TDAでは、水素を含有する試料を一定の割合で過熱しながら水素の脱離を測定し、試料温度に対する水素脱離割合の関係である水素熱脱離曲線を得る。材料中で水素は各種の欠陥に異なる強さで捕らわれているため、欠陥から水素が放出される温度はその強さに依存し、捕獲される水素量も欠陥の種類や量に依存する。このことから、水素熱脱離曲線は試料中の水素を捕らえる欠陥の種類や量を反映し、特に水素を多く捕獲している欠陥に関しては熱脱離ピークが現れる。よって、水素熱脱離曲線の形状やピーク温度などを調べることで、水素を捕らえている欠陥の種類や捕らわれている水素量の推定が可能である。つまり、試料中の水素存在状態を推定することができる。近年では、液体窒素温度程度からの測定を可能とした低温水素昇温脱離分析装置⁽⁹⁾が開発され、比較的弱く水素を捕らえる欠陥に関する情報も得られるようになってきている⁽⁶⁾。

水素熱脱離曲線は、水素をトラップしている欠陥の情報を反映しているが、試料の形状や大きさ、昇温割合などの実験条件の違いによっても大きくその形状を変化させる。さらに、昇温開始前の試料内部での水素の分布、つまり、水素添加の方法や水素が添加された試料の昇温開始までの保持温度や保持時間にも影響される。そのため、同じ内部組織の材料

* 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構；研究主幹(〒319-1195 那珂郡東海村大字白方2-4)
Current Status and Problems of Modeling of Thermal Desorption Analysis of Hydrogen in Steel Materials; Ken-ichi Ebihara (Center for Computational Science & e-System, Japan Atomic Research Agency, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki)
Keywords: *thermal desorption analysis, hydrogen embrittlement, modeling, numerical simulation*
2018年3月30日受理[doi:10.2320/materia.57.338]

でも、測定の条件によって水素熱脱離曲線の形状が大きく異なることがあり、実験で得られた熱脱離曲線から水素存在状態を推定することはそれほど容易ではなく、水素熱脱離過程のモデリングによるシミュレーションが、熱脱離曲線の解釈に必要となってくる。

本稿では、水素熱脱離曲線の数値計算によるシミュレーションに焦点を当て、文献(10)を基にモデルやその適応例について解説し、さらに最近の進展について記述する。

2. 水素昇温脱離解析のモデリング

以下では、体心立方(BCC)格子の鉄鋼を例として水素昇温脱離解析のモデリングについて解説する。図1に示すように、欠陥のトラップサイトに捕獲されている水素は、試料温度の上昇とともに熱活性化過程によりトラップサイトから放出され、格子間サイト(BCC鉄の場合は四面体格子間サイト)を移動し、試料表面から脱離する。水素添加時などでは、逆に試料外部から侵入した水素は格子間サイトを移動し、欠陥のトラップサイトに捕獲される。格子間サイトにおける水素の移動は巨視的には水素拡散と見なされるが、水素拡散の影響の強さによって水素昇温脱離解析のモデルは主に三種類に分類される。1つは、水素の拡散速度が速い場合や試料サイズが小さい場合、つまり、欠陥における水素の捕獲・放出(トラップ・デトラップ)過程に対し水素拡散過程が無視できる熱脱離律速過程のモデル、1つは、逆に拡散過程が水素放出過程より遅い拡散律速過程のモデル、最後は、熱脱離過程における律速条件を仮定しないモデルである。以下では、それぞれのモデルについて解説する。

(1) 熱脱離律速に基づくモデル

このモデルは、水素拡散の影響を無視したモデルであるため、欠陥からの水素デトラップのみを考慮した以下の式で表される。

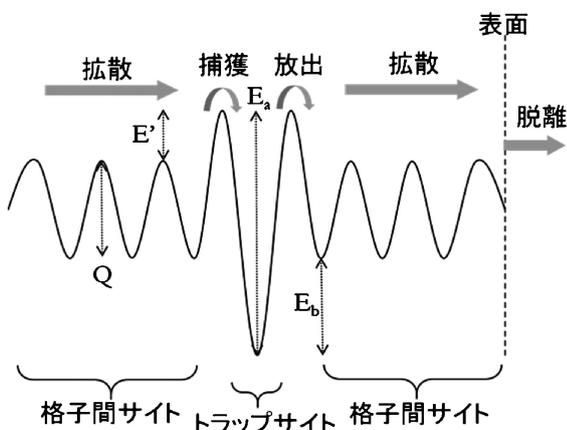


図1 エネルギー状態図と水素挙動: Q, E_a, E_b は、それぞれ、拡散の活性化エネルギー、デトラップ活性化エネルギー、結合エネルギーを表し、 E' は $E_a - E_b - Q$ である。

$$\frac{dX}{dt} = A(1-X) \exp\left(-\frac{E_a}{RT(t)}\right), \quad X = \frac{C_0 - C(t)}{C_0} \quad (1)$$

ここで、 $C(t)$ 、 C_0 は、それぞれ時刻 t 及び初期時刻での欠陥トラップサイトの水素濃度、 A は脱離の強さを表す定数を表す。また、 E_a はデトラップ活性化エネルギーを、 R は気体定数を表す。この式は、Kissinger⁽¹¹⁾によって提案され、Choo と Lee⁽¹²⁾によって純鉄の水素熱脱離曲線の解釈に適用されている。また、文献(13)においてもこのモデルは用いられている。このモデルは、水素拡散の影響を除いているため、試料サイズに依存する熱脱離曲線への適用は適切ではない。しかし、Wei ら⁽¹⁴⁾や Cheng ら⁽¹⁵⁾によって、式(2)のように定数 A に水素の拡散係数や試料形状の影響を含めることによって、ある程度の拡散の影響が見られる熱脱離曲線へ適用できるように拡張されている。

$$A = \frac{cD_0N_L}{a^2N_t} \quad (2)$$

ここで、 N_L 、 N_t は、それぞれ、水素拡散サイト濃度、水素トラップサイト濃度を、 D_0 は拡散係数の温度に依存しない係数を、 a は試料サイズ(平板の場合は厚さの1/2、球や丸棒の場合は半径)を表す。また、 c は試料形状に依存した係数であり、平板、丸棒、球、それぞれに対し $\pi^2/4$ 、 $\pi^2/1.71$ 、 π^2 の値をとる。式(1)に式(2)を組み入れたモデルによる計算例を図2に示す。文献(15)では、トラップサイト濃度、デトラップ活性化エネルギーなどの値にも依存するが、初期水素量が少ない場合ほど再現性がよくなると報告されている。文献(16)では、拡張したモデルを高純度鋼中の炭化チタンによる水素トラップの評価に用いている。

Choo と Lee は式(1)を変形し、以下の式を導いている⁽¹²⁾。

$$\frac{\partial \ln(\phi/T_c^2)}{\partial(1/T_c)} = -E_a/R \quad (3)$$

ここで、 T_c はピーク温度を、 ϕ は初期温度 T_0 からの温度変

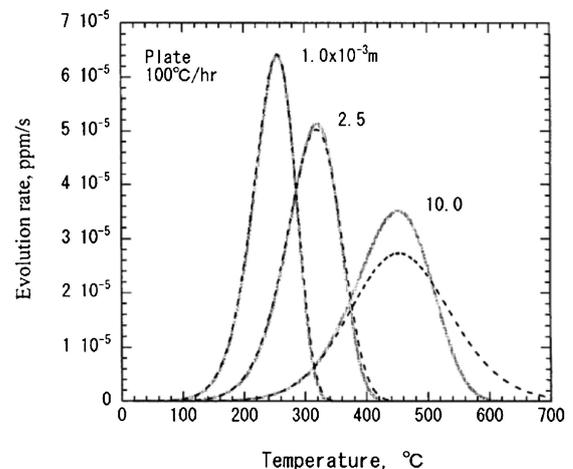


図2 拡張した熱脱離律速モデルによる計算例⁽¹⁵⁾: 実線が拡張した熱脱離律速モデルによる結果、破線は律速条件を仮定しないモデルによる計算結果を示す。

化を $T(t) = T_0 + \phi t$ と表したときの昇温割合を表す。式(3)は、 $(1/T_c, \ln(\phi(T_c^2)))$ の関係をプロットした場合の傾きが E_a と関係していることを表している。つまり、昇温割合の異なるいくつかの水素熱脱離曲線のピーク温度からデトラップ活性化エネルギーを見積もることができることを示しており、水素をトラップする欠陥の種類を特徴づける結合エネルギーの評価を可能とする非常に有用な関係である。また、ここのプロットは Choo-Lee プロットと呼ばれることもある。

(2) 拡散律速に基づくモデル

このモデルは、Oriani⁽¹⁷⁾による局所平衡仮説に基づく。局所平衡仮説は、トラップサイトと拡散サイト間で水素が局所的に平衡となっていると仮定するものであり、冷間加工された鉄鋼における水素拡散係数が、加工の割合によって大きく散らばることを説明するモデルとして導入された。この仮説に基づき欠陥による水素トラップの影響を考慮した水素拡散係数が得られ、その拡散係数を組み入れた拡散方程式によって拡散律速に基づくモデルは表される。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \hat{D} \Delta C, \quad \hat{D} = \frac{D_0 \exp(-Q/RT)}{1 + (N_t/N_L) \exp(E_b/RT)} \quad (4)$$

ここで、 E_b は水素と欠陥の結合エネルギーを表し、 $E_a = E_b + Q + E'$ の関係がある。Yamaguchi と Nagumo⁽¹⁸⁾ が、この式を鉄鋼の水素熱脱離曲線へ適用し、その特性を調べている。文献⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾でも、このモデルによる水素熱脱離曲線の解釈がなされている。最近、Kirchheim⁽²¹⁾は、局所平衡を仮定した場合のトラップ水素量、結合エネルギー、拡散サイト水素量の関係を直接拡散方程式に組み入れ、熱脱離過程における試料表面での水素流束を計算するモデルを提案している。このモデルでは、拡散サイトと平衡となる複数のトラップサイトを導入できるため、式(4)のモデルが一種類のトラップサイトのみの場合を扱うことに対し、複数のピークをもつ熱脱離曲線への適用が可能となっている(図3)。さらに、提案されたモデルを用い、熱脱離曲線から Choo-Lee プロットで見積もったデトラップ活性化エネルギーの解析的な評価も行っている。また、文献(22)では、Kirchheim と同様の考えに基づいた解析により、デトラップ活性化エネルギーとトラップ密度の空間に、最大流束及びその温度に関する等高線マップを作成し、浅いトラップと深いトラップに関連した領域にマップを分割できることを示している。

しかし、Kirchheim のモデルも、式(4)のモデルと同様、文献(23)で言及されているように、水素拡散が非常に速い場合や試料サイズが小さい場合の拡散律速が成り立たない条件では、熱脱離曲線の再現性が悪くなる。図4には、熱脱離曲線の試料サイズ依存性について、このモデルの計算結果と次節の律速条件を仮定しないモデルの計算結果との比較を示している。この図において、試料サイズ 5 mm の場合、両モデルの計算結果はほぼ同じであるが、サイズが小さくなるにしたがって、律速条件を仮定しないモデルではサイズ依存性が小さくなり、両者の差が大きくなるが見られる。

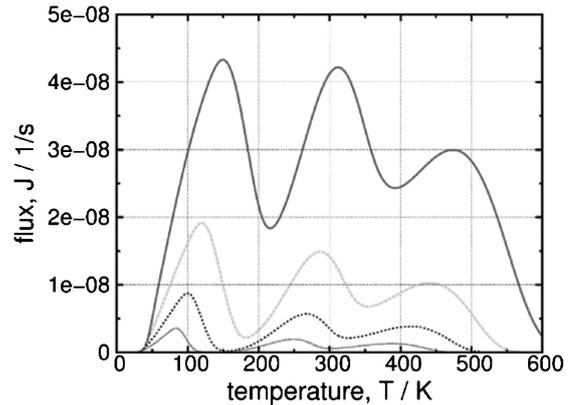


図3 Kirchheim のモデルによる2つのトラップサイトを仮定した場合の水素昇温脱離曲線の計算例：トラップサイトの結合エネルギーは、それぞれ、30 kJ/mol、50 kJ/mol であり、トラップサイト濃度は、ともに、拡散サイト濃度に対して 1×10^{-4} である。曲線の違いは昇温割合の違いに対応する。また、初期水素量は、拡散サイト濃度に対し 1×10^{-4} である。この結果は筆者が文献(21)を基に作成したコードによって計算した。

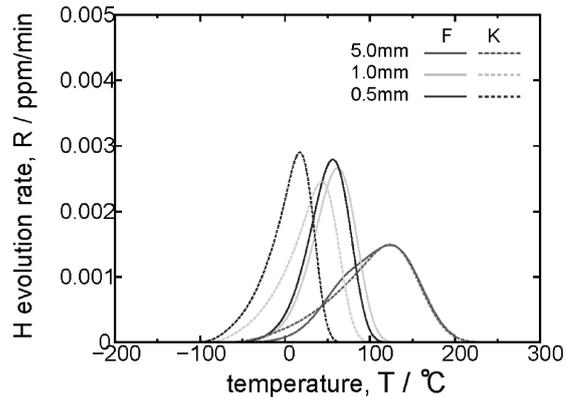


図4 試料サイズ依存性の水素量温脱離曲線における Kirchheim のモデル(K)と律速条件を仮定しないモデル(F)の比較：計算条件は、初期水素量 0.1 ppm, $Q = 3.9$ kJ/mol, $D_0 = 4.2 \times 10^{-8}$ m²/s, $N_t = 2 \times 10^{26}$ /m³, $E_b = 32$ kJ/mol, $p_0 = 6.3 \times 10^2$, $k_0 = 1.2 \times 10^{-27}$ m³/s を用いた。

(3) 律速条件を仮定しないモデル

このモデルは、以下の反応拡散方程式の形で表される。

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} + N_t \frac{\partial \theta}{\partial t} &= D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \Delta C, \\ \frac{\partial \theta}{\partial t} &= k_0 \exp\left(-\frac{Q+E'}{RT}\right) C(1-\theta) - p_0 \exp\left(-\frac{Q+E_b+E'}{RT}\right) \theta \end{aligned} \quad (5)$$

ここで、第一式の左辺第二項は、トラップサイトによる水素のトラップ及びデトラップを表しており、トラップサイトの種類が複数の場合には $\sum_i N_{ti} \frac{\partial \theta_i}{\partial t}$ となる。第二式の右辺第一

項はトラップ項、第二項はデトラップ項を表し、 θ はトラップサイトの水素占有率を表す。トラップサイトが水素で満たされている場合 $\theta=1$ となる。トラップ項及びデトラップ項の前置数因子は、それぞれ、 k_0 、 p_0 で表されている。式(5)の形が、冷間加工された鉄鋼の水素拡散係数の異常な散らばりを説明するために McNabb と Foster⁽²⁴⁾によって提案された式に類似していることから、このモデルは McNabb-Foster モデルと呼ばれることが多い。しかし、水素熱脱離曲線のシミュレーションモデルとして、式(5)の特性を調べたのは Turnbull ら⁽²⁵⁾が最初と思われ、また、このモデルと同様の考え方で、水素熱脱離曲線の解釈の試みもある⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾。

このことから、本稿では、式(5)のモデルを水素熱脱離の基本モデルと呼ぶこととする。Turnbull ら以降、この基本モデルは、さらに水素熱脱離曲線の解釈に用いられている⁽²⁸⁾⁻⁽³⁰⁾。

水素熱脱離曲線のシミュレーションにおいて、広く一次元近似が用いられる。つまり、式(5)の ΔC を $\partial^2 C/\partial x^2$ や $\partial^2 C/\partial r^2 + \partial C/r\partial r$ で置き換えた式が用いられる。これらは、平板試料の広がりに対して厚さが小さい場合や丸棒試料の長さに対して直径が小さい場合に対応している。計算では、水素の添加条件に対応した初期水素分布を設定し、これらの一次元の式を差分法で解き、表面境界での水素流束や内部水素量の変化から水素脱離割合を算出し、水素熱脱離曲線を得る。この計算では、昇温に伴って拡散係数が変化するため各時間ステップで拡散係数が異なり、それに伴う誤差が生じる。純鉄の拡散係数⁽³¹⁾を用いた場合、その誤差は -200°C から 400°C の範囲で最大1%程度と見積もられている⁽¹⁰⁾。

基本モデルは、律速条件による仮定を設けていないため、前述の他の2つのモデルに比べ複雑となり、必要な計算パラメータが多くなるが、律速過程があらかじめ分からない水素熱脱離曲線の再現や予測に用いることも可能である。以下では、基本モデルによるシミュレーションに関して、文献(10)以降の進展について紹介する。

3. 最近の進展

(1) 初期水素分布の影響

TDAの実験では、水素侵入を促進する溶液への浸漬や陰極電解などにより水素を添加した試料を用いることが多い。BCC格子の鉄鋼では、格子中の水素拡散が早いことから短時間で均一に水素が添加されると考えられるが、面心立方(FCC)格子の鉄鋼では、拡散が遅いため、長時間添加しても水素が試料表面付近に偏って分布する場合がある。そして、そのような偏りは水素熱脱離曲線の形状に影響する。文献(32)では、マルテンサイト鋼の計算パラメータを用い、その影響を調べている。図5のように、昇温開始前に試料表面に水素が偏って分布している(図5(a)(b))と、昇温中に拡散サイトの水素が内部方向に拡散(図5(e))し、トラップ水素による脱離ピークとは別の脱離ピークが現れる(図5

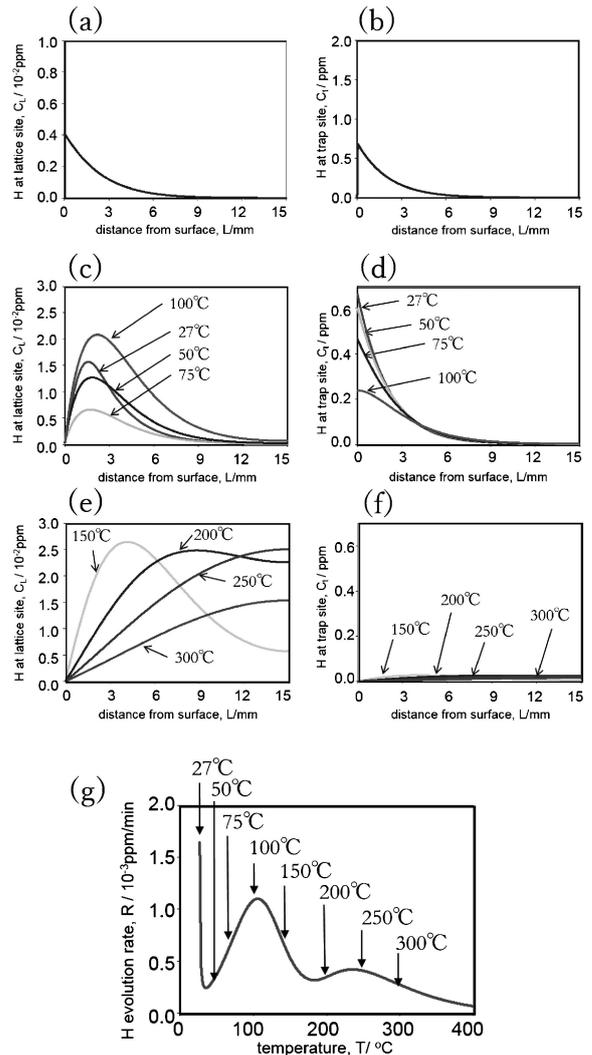


図5 初期水素分布の偏りの昇温脱離曲線への影響。(a)拡散サイト及び(b)トラップサイトの初期水素分布、(c)(e)拡散サイト及び(d)(f)トラップサイトの温度に対する水素量変化、(g)水素熱脱離曲線を示す。

(g))。この結果は、直径30mmの丸棒試料を設定し、拡散の影響が顕著となるように計算しているが、同様の結果は、格子中の水素拡散が遅いステンレス鋼でも計算及び実験で確認されている⁽³³⁾。

文献(29)では、異なる水素添加方法による初期水素分布の違いが、同一試料において異なる形状の水素熱脱離曲線を生じさせることを数値シミュレーションによって示している。予ひずみを与えたマルテンサイト鋼に対して 50°C 20% NH_4SCN 水溶液への浸漬で水素添加した場合とサイクル腐食試験で水素添加した場合には、得られる熱脱離曲線の形状が異なる(図6(a)(b))。前者では 125°C 付近の脱離ピークの高温側に新たな肩形状のピークが現れ、後者では、 250°C 付近に新たなピークが現れる。計算では、元の転位に関するトラップの他に、予ひずみにより新たな欠陥が生成したとして、転位と新たな欠陥に対する二種類のトラップサイトを仮

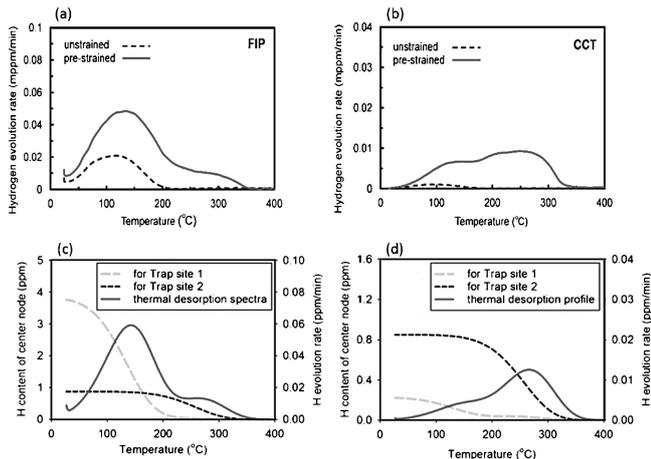


図6 (a)水溶液浸漬の場合と(b)サイクル腐食試験の場合の実験水素熱脱離曲線：破線は無ひずみ材，実線は予ひずみ材，(c)水溶液浸漬の場合と(d)サイクル腐食試験の場合の計算水素熱脱離曲線及び各トラップサイトの水素量変化：実線は熱脱離曲線，破線は各トラップサイトの水素量変化を表している。

定し，添加水素量を実験値に合わせた数値シミュレーションによって，それぞれの熱脱離曲線を再現している(図6(c)(d))．さらに，各トラップサイトの水素量変化を評価することで，どちらの添加方法でも，新たなトラップサイトは飽和状態であるが，サイクル腐食試験は添加水素量が少ないため，転位に関するトラップサイトに多くの水素が入らないこと，一方，浸漬添加では多くの水素が添加されるため，転位に関するトラップサイトに十分な水素が入ることにより，両者の間に熱脱離曲線の違いが現れたことが示されている。

(2) Choo-Lee の方法の適用性の評価

デトラップ活性化エネルギーを水素熱脱離曲線から見積もる Choo-Lee の方法は，熱脱離律速条件つまり水素拡散を無視したモデルに基づいている．しかし，実際は必ず水素拡散を伴い，その影響は試料サイズに依存する．つまり，試料サイズが大きくなると見積もられたデトラップ活性化エネルギーの本来の値からのずれが大きくなる．文献(34)では，純鉄に対してそのずれの大きさを数値シミュレーションで評価している(図7)．また，文献(35)では，マルテンサイト鋼に対して実験および数値シミュレーションでずれを評価している(図8)．純鉄の場合は，概ね直径2 mm 程度までは本来の値からのずれが小さいが，8 mm 程度を超えると見積もった値が拡散の活性化エネルギー Q になる．この傾向は，初期水素量に依存する．一方，マルテンサイト鋼の実験では，直径1 mm 程度から徐々に見積もった値が小さくなるが，測定範囲において拡散の活性化エネルギーの値まで小さくはならない．その傾向は計算によっても概ね再現されている．また，昇温開始前に等温で水素を抜いた場合には，直径10 mm 程度まではずれが小さい．同様の傾向は文献(36)でも

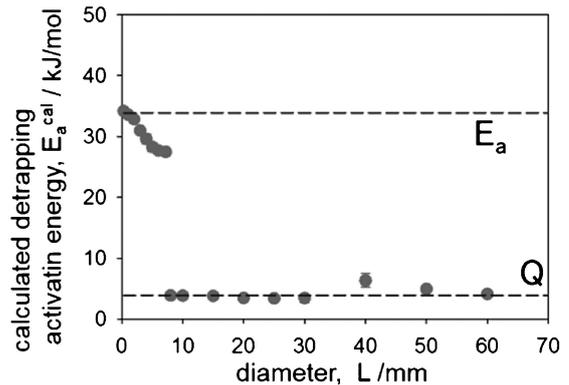


図7 純鉄における試料直径に対する Choo-Lee の方法で見積もられたデトラップ活性化エネルギー：破線で示される E_a ， Q は数値シミュレーションで用いたデトラップ活性化エネルギー及び拡散の活性化エネルギーを示す。

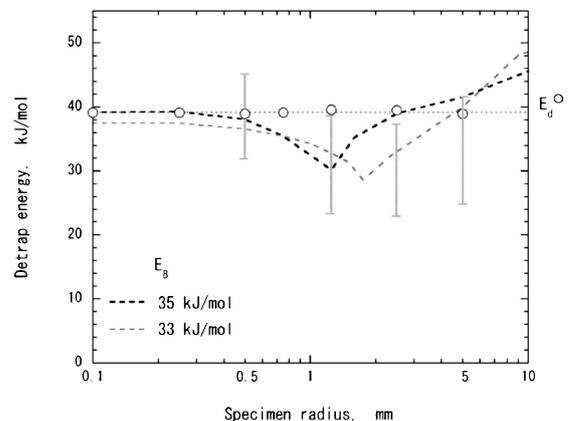


図8 マルテンサイト鋼における試料直径に対する Choo-Lee の方法で見積もられたデトラップ活性化エネルギー⁽³⁵⁾：実験値及び計算値は，それぞれ垂直誤差線及び破線で示されている．細い水平破線は $E_B = 35$ kJ/mol の場合のデトラップ活性化エネルギーを示す． E_B は結合エネルギーを表す．また，○は昇温前に等温で脱水素した場合の計算を表す。

報告されている．純鉄とマルテンサイト鋼の違いは，トラップサイト密度が，約4桁程度異なることに起因している．

(3) トラップ・デトラップ項の前指数因子について

水素熱脱離の基本モデルにおいて，トラップ・デトラップ項の前指数因子 k_0 ， p_0 は，熱脱離ピークの形状や位置に影響するパラメータである．式(5)の第二式で $\partial\theta/\partial t = 0$ としたとき局所平衡に関する式が成り立つとすることで， $p_0/k_0 = N_L$ の関係を得ることができるが，トラップサイト密度やトラップエネルギーのように TDA 以外の方法で同定できる量ではなく，これまで多くの計算では熱脱離曲線を再現するためのフィッティングパラメータとして用いられている．そのため，基本的には，対象とした熱脱離曲線に特化したパラ

メータとなってしまふ．ここでは，なるべく広範囲で使える前指数因子を決定する試みについて紹介する．

文献(37)では，式(1)の係数 A を p_0 として，式(3)を導出する過程で得られる関係

$$\ln \left(\frac{\phi}{T_c^2} \right) = -\frac{E_a}{RT_c} + \ln \left(\frac{p_0 R}{E_a} \right) \quad (6)$$

に基づき，Choo-Lee プロットにおける T_c の高温極限，つまり，式(6)の $\ln(p_0 R/E_a)$ から p_0 を評価する方法を提案し，数値シミュレーションを用い，得られる p_0 に対する試料直径の影響を純鉄及びマルテンサイト鋼について調べ，直径 0.3 mm 以上で本来の値とのずれが生じるとしている．また，文献(35)では，丸棒マルテンサイト鋼試料の実験熱脱離曲線から上記の方法で p_0 を決定し，直径 1 mm, 2.5 mm, 5 mm, 10 mm の試料の熱脱離曲線のピーク温度を再現できるようにその p_0 を調節し，実験熱脱離曲線の再現を試みてい

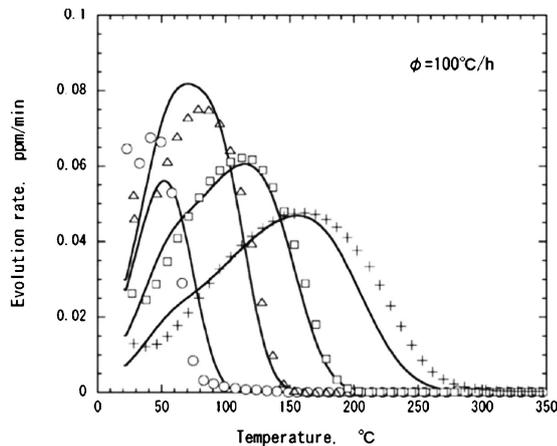


図9 文献(35)における水素熱脱離曲線の試料サイズ依存性に対する実験結果と計算結果の比較：実線は計算結果，○，△，□，+は，それぞれ，直径1 mm, 2.5 mm, 5 mm, 10 mm の場合の実験結果を表す．

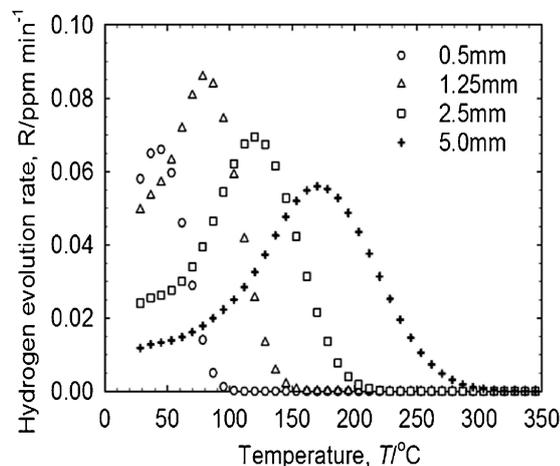


図10 厚さ 0.5 mm 以下の平板試料の実験水素熱脱離曲線から決めた前指数因子を用いた計算結果⁽³⁸⁾．

る(図9)．このとき， k_0 は $p_0/k_0 = N_L$ から決定し，Choo-Lee の方法で得た E_a についてはピーク温度を再現できるように調節した値を用いている．一方，文献(38)では，厚さ 0.3 mm の平板マルテンサイト鋼試料の実験熱脱離曲線から p_0 を決定し，その後，厚さ 0.2 mm, 0.3 mm, 0.5 mm の試料に対する熱脱離ピークの厚さ依存性を用いて調節した p_0 と k_0 を決定している．得られた前指数因子と Choo-Lee の方法で得た E_a を用いて，薄い試料の実験熱脱離曲線を再現すると共に，文献(35)の実験熱脱離曲線をよりよく再現している(図10)．この結果は，水素拡散の影響が少ない試料(サイズが小さい試料)から決めた前指数因子は，鋼種が同じ場合，形状やサイズに関係なく利用できる可能性を示している．

試料形状によらない前指数因子が実験熱脱離曲線から得られるも，基本モデルによる水素熱脱離曲線のシミュレーションの信頼性や汎用性の向上には，TDA 測定以外の実験や計算による前指数因子の同定が望まれる．デトラップに関する前指数因子については，微視的な議論において，一般に，格子振動に関する振動数 $10^{14}/s$ 程度の値が用いられることが多い⁽³⁹⁾ が，基本モデルによる再現シミュレーションでは， $10 \sim 10^5$ 程度の値が用いられ，それらは対象とする鋼材やトラップサイトの種類によっても異なる⁽⁴⁰⁾．この微視的な議論との差に関する明確な考察は見られない．また，トラップに関する前指数因子については，トラップエネルギーやトラップサイト濃度の選び方にも依存するが，実験熱脱離曲線の再現において，必ずしも $p_0/k_0 = N_L$ の関係が保たれることはないようである．これらのことから，今後，前指数因子の特性や根拠について考察することは，基本モデルによるシミュレーションの信頼性を向上させる上で重要である．

(4) 基本モデルの拡張

これまで，基本モデルの計算パラメータは，主として定数として扱われている．しかし，最近，計算パラメータを可変としたシミュレーションが試みられている．文献(41)では，水素誘起格子欠陥⁽⁴²⁾である空孔を含むマルテンサイト鋼の水素熱脱離曲線について，空孔トラップサイトの濃度やトラップエネルギーを計算中に変化させるモデルによる再現を試みている．また，文献(43)では，残留オーステナイト相を含むマルテンサイト鋼の水素熱脱離曲線に対して，二次元領域に BCC 格子の場合とは水素拡散係数が異なる FCC 格子の相が含まれるモデル，つまり，拡散係数が領域によって異なるモデルを提案している．このようなモデルは，基本モデルの拡張と見ることができ，これまでより複雑な熱脱離過程の再現を目指したものである．

4. おわりに

本稿では，TDA のシミュレーションモデルのうち熱脱離律速条件によらない基本モデルに関する研究例を中心に解説した．TDA の水素熱脱離曲線を解釈し水素存在状態を推定

