最近の研究

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:HID)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 度の上昇にともない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Ea $-E_{\rm b}-Q$ である.

ChooとLeeは式(1)を変形し、以下の式を導いてい $Z^{(12)}$.

 $\frac{dX}{dt} = A(1-X) \exp\left(-\frac{E_{a}}{RT(t)}\right), \quad X = \frac{C_{0} - C(t)}{C_{0}}$

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 $\beta^{(14)}$ や Cheng $\beta^{(15)}$ 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

 $A = \frac{cD_0N_{\rm L}}{2}$

 $a^2 N$

ここで、NL、Nt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、D0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

へ適用できるように拡張されている.

(1)

(2)

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

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 拡張した熱解離律速モデルによる計算例⁽¹⁵⁾:実 線が拡張した熱解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 こでのプロットは 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.

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

ここで、 $E_{\rm h}$ は水素と欠陥の結合エネルギーを表し、 $E_{\rm a}=E_{\rm h}$ +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5mm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ことが見られる.



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 = 2×10²⁶/m³, $E_b=32$ kJ/mol, $p_0=6.3 \times 10^2$, k_0 = 1.2×10⁻²⁷ 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。 $\frac{\partial C}{\partial t} + N_{t} \frac{\partial \theta}{\partial t} = D_{0} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \Delta C,$ $\frac{\partial \theta}{\partial t} = k_{0} \exp\left(-\frac{Q+E'}{RT}\right) C(1-\theta) - p_{0} \exp\left(-\frac{Q+E_{b}+E'}{RT}\right) \theta$ (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 $\sum_i N_{ii} \frac{\partial \theta_i}{\partial t}$ 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 の前指数因子は,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 $\Delta C \approx \partial^2 C / \partial x^2 \approx$ $\partial^2 C / \partial r^2 + \partial C / r \partial r$ 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℃か ら400℃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 30 mm 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℃20% NH4SCN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では,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℃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℃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2mm程度までは本来の 値からのずれが小さいが,8mm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1mm 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 $E_{\rm B}$ =35 kJ/molの場合のデトラップ活性化 エネルギーを示す、 $E_{\rm B}$ は結合エネルギーを表 す、また、〇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う.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

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_c^2}\right) = -\frac{E_a}{RT_c} + \ln\left(\frac{p_0R}{E_a}\right) \tag{6}$$

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_0R/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1mm,2.5mm,5mm,10mm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10¹⁴/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 ~105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 するために基本モデルによるシミュレーションは有用であ る.しかし,基本モデルやその拡張の計算結果は,信頼でき る計算パラメータや材料内における素過程の理解を通じた仮 定や近似に基づいている.そして,それらは基本的に微視的 考察に基づいて得られることが多い.さらに,そのような仮 定や近似を用いた計算結果は実験熱脱離曲線による検証が必 要である.これらのことから,第一原理計算や分子動力学な どの原子スケールでの計算結果,多様な手法による材料組織 や水素の詳細な観察やTDAのよく制御された測定⁽⁴⁴⁾など の情報は,数値シミュレーションによる水素熱脱離曲線の解 釈に非常に重要であり,今後ますます,そのような研究との 連携が不可欠になると考えられる.

文 献

- (1)大村朋彦,小林憲司,宮原光雄,工藤赳夫:材料と環境,55
 (2006),139-145.
- (2) 松山晋作:鉄と鋼, **80**(1994), 679-684.
- (3)石川信行,末吉仁,鈴木裕士,秋田貢一:溶接学会論文集, 29(2011),218-224.
- (4) D. O. Northwood and U. Kosasih: International Metals Review, 28(1983), 92–121.
- (5) M. Dadfarnia, A. Nagao, S. Wang, M. L. Martin, B. P. Somerday and P. Sofronis: Int. J. Fract, **196**(2015), 223–243.
- (6) K. Takai: Sanyo Technical Report, **22**(2015), 14–20.
- (7)南雲道彦:まてりあ,50(2011),205-211
- (8)南雲道彦:材料と環境, 55(2006), 42-50.
- (9)高井健一:材料と環境, **60**(2011), 230-235.
- (10) K. Ebihara and H. Kaburaki: ISIJ Int., **52**(2012), 181–186.
- (11) H. E. Kissinger: Anal. Chem., **29**(1957), 1702–1706.
- (12) W. Y. Choo and J. Y. Lee: Metall. Trans. A, 13(1982), 135–140.
- (13) J. Abrefah, D. R. Olander and M. Balooch: J. Appl. Phys., 67 (1990), 3302–3310.
- (14) F. G. Wei, M. Enomoto and K. Tsuzaki: ISIJ Int., 51(2012), 322–330.
- (15) L. Cheng, M. Enomoto and F. G. Wei: ISIJ Int., 53(2013), 250–256.
- (16) F. G. Wei and K. Tsuzaki: Metall. Mater. Trans. A, 37 (2006), 331–353.
- (17) R. A. Oriani: Acta Metall., 18(1970), 147-157.
- (18) T. Yamaguchi and M. Nagumo: ISIJ Int., 43(2003), 514–519.
- (19) K. Ono and M. Meshii: Acta Metall. Mater., 40(1992), 1357– 1364.
- (20) E. Abramov and D. Eliezer: Metall. Mater. Trans. A, 25 (1994), 949–959.
- (21) R. Kirchheim: Metall. Mater. Trans. A, 47(2016), 672–696.
- (22) A. Raina, V. S. Deshpande and N. A. Fleck: Acta Mater., 144 (2018), 777–785.

- (23) K. Ebihara, H. Kaburaki, T. Suzudo and K. Takai: ISIJ Int., 49 (2009), 1907–1913.
- (24) A. McNabb and P. K. Foster: Trans. Metall. Soc. AIME, 227 (1963), 618–627.
- (25) A. Turnbull, R. B. Hutchings and D. H. Ferriss: Mater. Sci. Eng. A, 238(1997), 317–328.
- (26) K. L. Wilson and M. I. Baskes: J. Nucl. Mater., 76&77 (1978), 291–297.
- (27) M. Iino: Metall. Trans., 18(1987), 1559–1564.
- (28) M. Enomoto, D. Hirakami and T. Tarui: Metall. Mater. Trans. A, 43 (2012), 572–581.
- (29) K. Ebihara, T. Iwamoto, Y. Matsubara, H. Yamada, T. Okamura, W. Urushihara and T. Omura: ISIJ Int., 54(2014), 153–159.
- (30) C. Hurley, F. Martin, L. Marchetti, J. Chene, C. Blanc and E. Andrieu: Int. J. Hydrogen Energy, 41 (2016), 17145–17153.
- (31) H. Hagi: Mater. Trans. JIM, **35**(1994), 112–117.
- (32) 海老原健一,蕪木英雄:水素脆化研究の基盤構築 中間報告 会(6),社団法人日本鉄鋼協会 材料の組織と特性部会,東 京(2012),27-34.
- (33) M. Enomoto, L. Cheng, H. Mizuno, Y. Watanabe, T. Omura, J. Sakai, K. Yokoyama, H. Suzuki and R. Okuma: Metal. Mater. Trans. E, 1 (2014), 331–340.
- (34) K. Ebihara, H. Kaburaki and K. Takai: International Hydrogen Conference (IHC 2012), ASME Press (2014), 553–562.
- (35) M. Enomoto and D. Hiragami: ISIJ Int., **55**(2015), 2492–2498.
- (36) 海老原健一, 蕪木英雄, 高井健一: CAMP-ISIJ, 26(2013), 976.
- (37) 海老原健一, 蕪木英雄, 高井健一: CAMP-ISIJ, 27 (2014), 418.
- (38) K. Ebihara, K. Saito and K. Takai: International Hydrogen Conference (IHC 2016), ASME Press (2017), 470–477.
- (39) T. Suzudo and M. Yamaguchi: J. Nucl. Mater., 465 (2015), 695–701.
- (40) 土田豊,海老原健一:鉄と鋼,103(2017),653-659.
- (41)海老原健一,斉藤圭,高井健一:水素脆化の基本要因と特性 評価研究会 中間報告会 (10),社団法人日本鉄鋼協会 材 料の組織と特性部会,東京(2016),30-35.
- (42) T. Doshida, H. Suzuki, K. Takai, N. Oshima and T. Hirade: ISIJ Int., 52(2012), 198–207.
 (43) M. Enomoto: Int. J. Hydrogen Energy, 42(2017), 10579–
- 10590.

1992年4月

2004年11月

2016年4月

(44) 高井健一:ふぇらむ, 21(2016), 639-644.

特殊法人日本原子力研究所 入所

国立研究開発法人日本原子力研究開発



海老原健一

◎水素昇温脱離解析の数値シミュレーションのほか, 原子レベル計算に基づく不純物偏析シミュレーショ

博士(工学) 筑波大学

機構-現職

専門分野:計算材料科学

ンに従事. ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★