

鋼中の炭化物による水素トラップ状態の解析と  
粒界水素量予測への応用

川上 和人

2013年 7月



博 士 論 文

鋼中の炭化物による水素トラップ状態の解析と  
粒界水素量予測への応用

金沢大学大学院自然科学研究科

システム創成科学専攻

次世代鉄鋼総合科学講座

学 籍 番 号 1 1 2 3 1 2 2 2 0 2

氏 名 川上 和人

主任指導教員名 松宮 徹



## 目次

<b>第1章 序論</b>	
1. 1 鉄鋼と水素脆化	1
1. 2 本研究の背景	2
1. 3 本研究の目的	7
1. 4 本論文の構成	8
<b>第2章 水素トラップ状態の計算方法</b>	
2. 1 第一原理計算	9
2. 2 界面の計算	11
2. 3 鋼中炭化物の周りの弾性歪状態の計算	15
2. 4 Nudged Elastic Band 法	16
2. 5 零点振動補正	19
<b>第3章 NaCl 型炭化物による水素トラップ状態</b>	
3. 1 bcc-Fe 中の NaCl 型炭化物	21
3. 2 炭化物周りの歪場による水素トラップ状態	22
3. 3 炭化物中の水素トラップ状態	30
3. 4 炭化物/bcc-Fe 界面の水素トラップ状態	34
3. 5 第3章の考察	39
<b>第4章 セメンタイトによる水素トラップ状態</b>	
4. 1 bcc-Fe 中のセメンタイト	44
4. 2 セメンタイト中の水素トラップ状態	46
4. 3 セメンタイト/bcc-Fe 界面の水素トラップ状態	51
4. 4 第4章の考察	56
<b>第5章 鋼中の水素分布状態</b>	
5. 1 計算方法	59
5. 2 複合欠陥トラップ状態の局所平衡モデル と速度論モデルの比較	60
5. 3 欠陥の不均一分布の影響の評価	66
5. 4 第5章の考察	70
<b>第6章 結言</b>	
6. 1 本論文の成果	71
6. 2 今後の課題	72
<b>参考文献</b>	73

付録 A	TDA 測定	.....	75
付録 B	3DAP 測定	.....	77
謝辞		.....	78

## 1. 序論

### 1. 1 鉄鋼と水素脆化

鉄鋼は構造用金属材料として最も広く使われている。これは、地球上で最も多い金属元素であり、安価であることもあるが、高温から温度を降下させた際に、液相、bcc 相、fcc 相、bcc 相と多くの変態を伴うと共に、安価で拡散の速い炭素を含有することで、多種の炭化物相が現れ、様々な特性を持つ組織が現れることによる。この様々な組織を制御することで、その用途に合わせて、様々な強度や延性といった特性の材料が開発されてきている。近年は、省エネの観点から、自動車用材料では軽量化が求められ、また、巨大構造物でも、その自重を支えるために必要な材料が巨大であるほど加速度的に増大するため、軽量化が求められている。現在では、1,000MPa 級超の強度の鉄鋼が開発され、その実用化がすすめられている。しかしながら、溶接時に空気中や油分等から混入する水素によって、施工時の冷却過程や冷却後に破断してしまう遅れ破断が起こるため、通常、付加的に予熱処理を施して、侵入した水素を外部に放出させて、これを回避している。予熱処理はコストや作業効率の観点で無駄であり、予熱処理が不要な材料やプロセスが求められている。

さらに、構造材料として使用中に繰り返し付加される応力によって生じる疲労破断や低加重の応力が掛り続けて生じるクリープ破断も、環境から侵入する水素によって、著しく破断に至る時間（寿命）を短縮してしまうことが知られており、寿命を長くする材料の開発も進められている。

Fig. 1.1.1 に、様々な鋼材について、水中で 100 時間保持した後の引張強度と元の引張強度との関係を示す。この図から分かるように、1,000GPa 以上の高強度材では顕著に劣化しており、水素脆化は高強度材に共通する問題であり、用途拡大の妨げとなっていることが分かる。

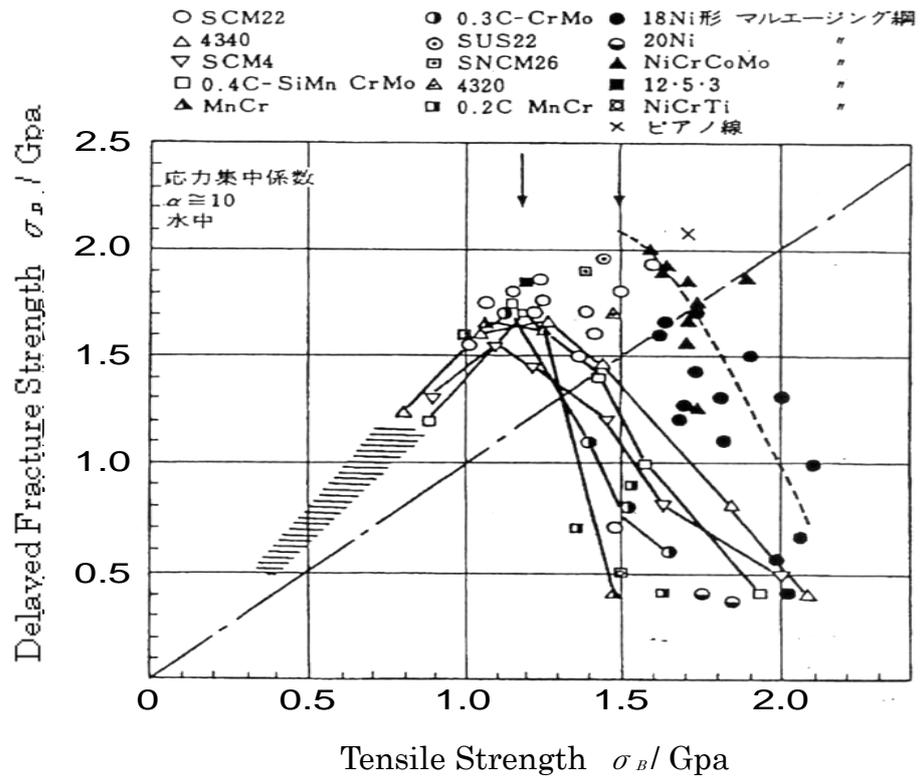


Fig. 1.1.1 Relation between the tensile strength of the steels and the delayed fracture strength of them after 100 hours in water. <sup>1)</sup>

## 1. 2 本研究の背景

前節で述べたように、水素脆化の問題は古くから知られており、その研究がなされてきた。Fig. 1.2.1 に、1,450MPa の引張強度を持つ焼き戻しマルテンサイト鋼に水素チャージした切欠き丸棒の引張強度の水素チャージ量依存性を示す。チャージした水素量が増えると、破断強度が急速に減少するが、水素が多くなると破断強度が飽和する傾向にあることが分かる。また、同じ材質であれば、切欠き部の局率が異なり、破断応力が違っても、切欠き内部の局所応力集中部での水素量と最大局所応力の関係をプロットすれば、一致する。これらの破断面は Fig. 1.2.2 に示すように、粒界破断面となっている。これは、高強度鋼材の水素遅れ破壊における破断面の特徴となっている。より強度が低い鋼材の場合には、侵入水素量が少ないと擬へき開面が現れ、侵入水素量が増すと粒界破断面へ変化する。さらに低強度になると、侵入水素量が多いと、擬へき開面となり、少ないと延性的破面となる。

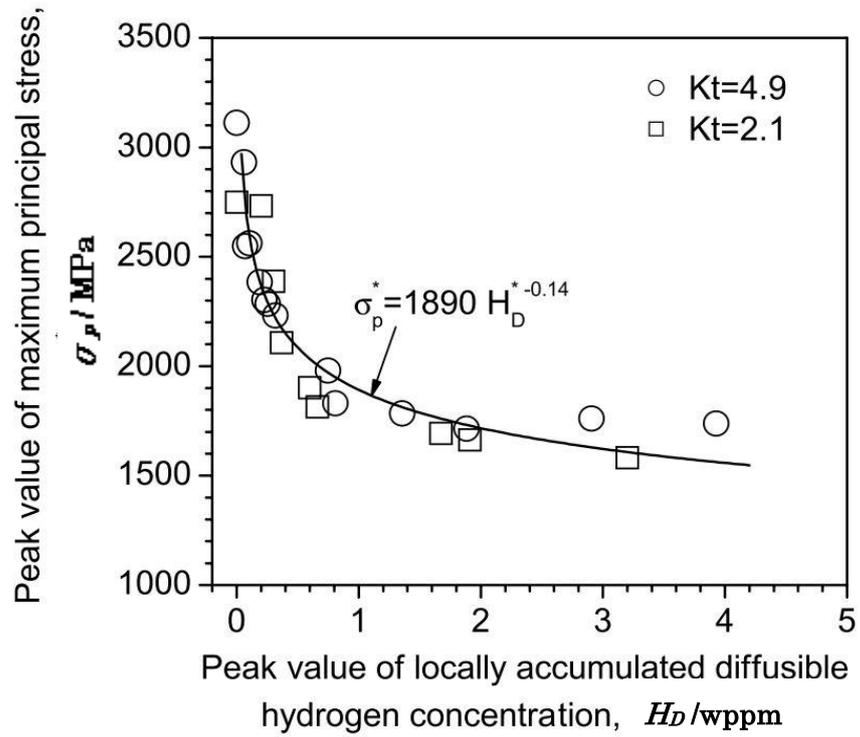


Fig. 1.2.1 Relation between peak value of maximum principal stress and peak value of locally accumulated diffusible hydrogen concentration. The maximum principal stress was calculated by FEM. The locally accumulated diffusible hydrogen concentration was estimated from average concentration and the maximum principal stress. <sup>2)</sup>

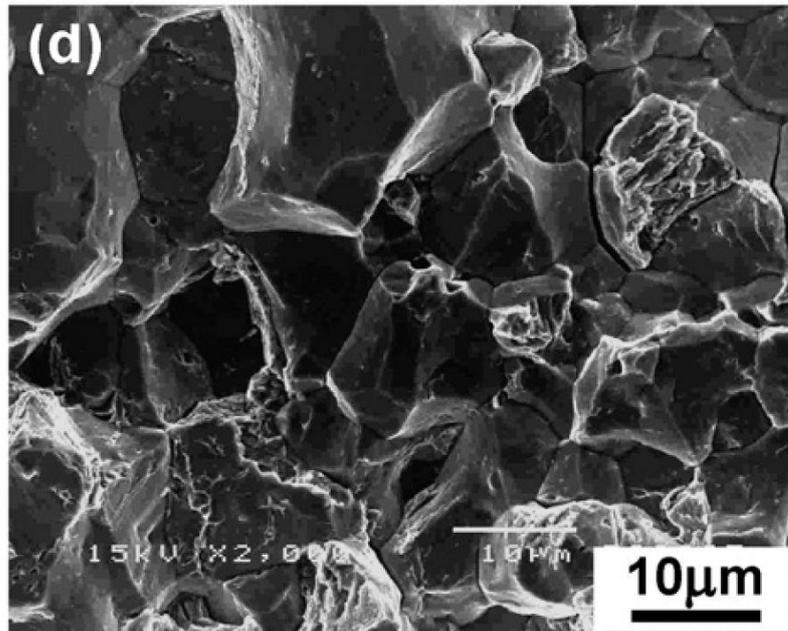


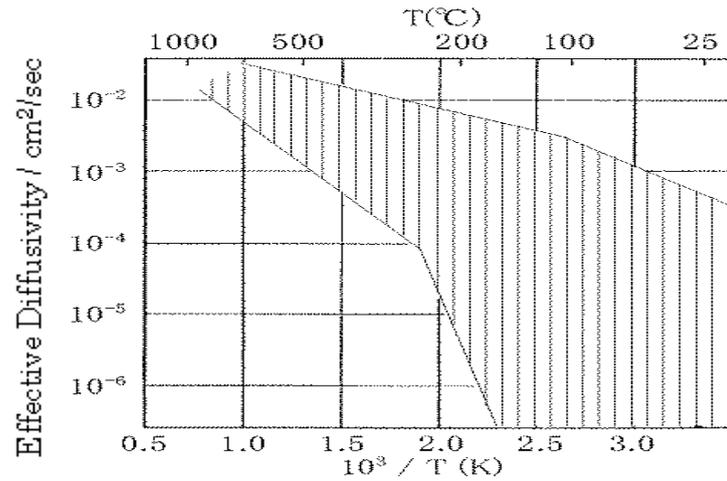
Fig. 1.2.2 Fracture surface of notch tensile test of circular bar in which hydrogen is charged <sup>2)</sup>

鋼中には水素が固溶し難く、かつ拡散が速いため、実験的に捉えることが困難なため、水素チャージした試料を加熱した際の水素放出量を測定する昇温脱離水素分析法 (TDA : Thermal Desorption Analysis) や、板状試料の表面から水素をチャージし、裏面での水素透過量を測定する水素透過法などの平均的な水素状態の測定が多くなされていた。水素がどこに分布しているかを観測する実験も行われている。水素チャージした試料表面の元素分布を走査型二次イオン質量分析器 (SIMS : Secondary Ion Mass Spectrum) で測定する方法、表面に臭化銀を塗布して、表面に拡散してきた水素との反応によって銀を析出させる「水素マイクロプリント法」、放射性のトリチウムを水素の変わりにチャージして、その放射線を検出する「トリチウムオートラジオグラフ」などが使用されている。しかしながら、これらの方法は、nm以下の空間分解能がないことや、前の二つの方法では水素の分布ではなく、表面への水素の放出量の表面分布を観測していることのために、炭化物のどこに水素が分布しているのかを検証できていない。

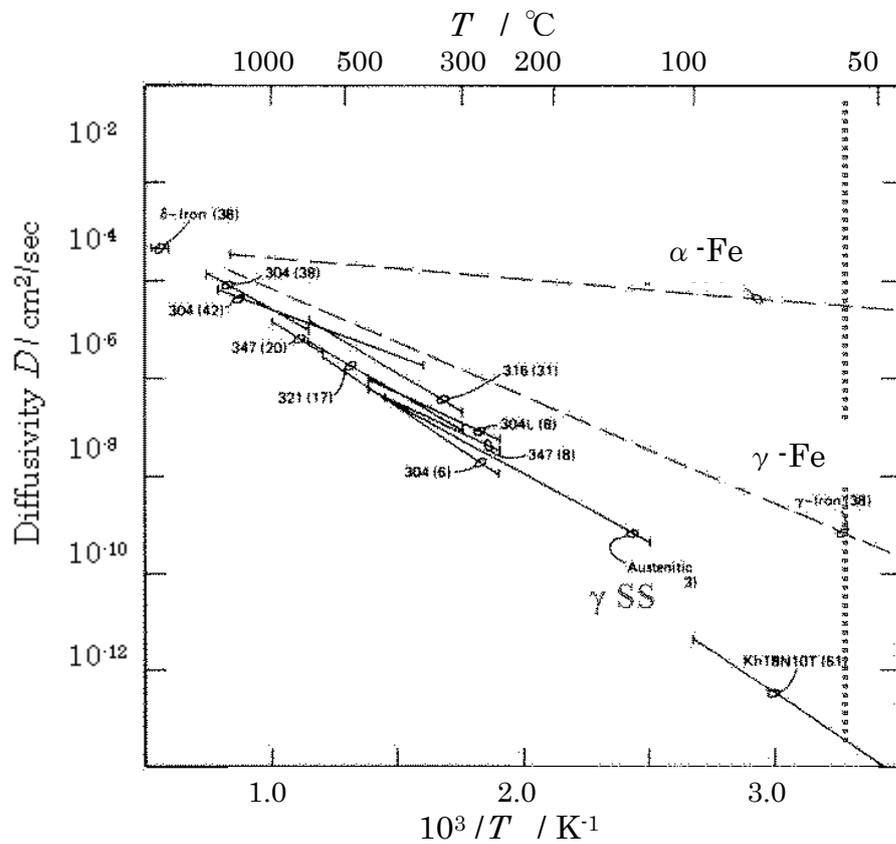
三次元アトムプローブ (3 DAP : Three Dimensional Atom Probe) は nm以下の空間分解能を持つものの、試料サイズが小さくて、容易に水素が抜けてしまうために、トラップされた水素の観察は困難であった。近年、高橋らにより、重水素を針試料にチャージ後、超急冷却することで、トラップされた水素の直接観察が可能となった。<sup>3),4)</sup>

鋼中の水素は、bcc-Fe 中では格子間位置に固溶しており、気体の水素の状態のエネルギーが低いため、固溶しにくい。空孔、転位、粒界、析出物といった欠陥は、一般に水素をトラップすることが知られている。このため、鋼材内部に侵入した水素の量が同じであっても、内在する組織や欠陥の状態によって、水素の分布が異なる。その結果、実効的な水素の固溶度は材料の組織によって大きく異なる。

鋼中の水素の拡散係数については、Fig. 1.2.3(b) に示すように、フェライト (bcc-Fe) 中の水素の拡散係数がオーステナイト (fcc-Fe) 中の拡散係数よりもはるかに大きいことが特徴である。また、内在する欠陥にトラップされたり、欠陥からデトラップしながら、拡散するために、欠陥が多かったり、欠陥へのトラップエネルギーが大きいと、実効的な拡散係数は減少する。したがって、Fig.1.1.3(a) に示すように、試料によって、実効的な拡散係数は大きくばらついている。



(a)



(b)

Fig. 1.2.3 Diffusion constant of hydrogen in iron

(a) Shaded area shows the region of many results obtained experimentally <sup>5)</sup>

(b) Diffusivity of hydrogen in ferrite ( $\alpha$ -Fe), austenite ( $\gamma$ -Fe) and stainless steel ( $\gamma$  SS). The effect of hydrogen trapping by defects can be neglected in all samples. <sup>6)</sup>

水素脆化について様々な脆化機構が提案されているが、未だにコンセンサスは得られていない。大きく分ければ、水素によって塑性変形が助長される HELP モデル<sup>7)</sup>、水素によって空孔濃度が増して、ボイドが形成しやすくなる水素助長歪誘起モデル<sup>8)</sup>、粒界に偏析した水素が粒界強度を減少させる表面エネルギー低下モデル<sup>9)</sup>がある。水素脆化による破断面は、軟鋼では擬へき開であるが、高強度鋼での水素脆化の破断面は、粒界破断であるという実験事実と、山口ら<sup>10)</sup>による最近の第一原理計算に基づく理論的解析結果から、次のような破断機構が提案されている。即ち、粒界に水素がトラップされると粒界破断エネルギーが減少するが、さらに、応力の掛った粒界では、粒界の微小亀裂によって新たに生じた偏析サイトに、周囲の水素が拡散してトラップされ、さらに粒界強度が弱まるという機構である。これは、速い変形では水素脆化が起こりにくいという実験事実とも合っている。

標準的な TDA 測定で、100℃から 200℃でピークを持つように放出される水素を拡散性水素と呼び、室温で放置すると 1 日程度で放出される。拡散性水素量は水素脆化の度合いと比較的良好な相関を持つために、水素脆化の指標となっている。この水素は、空孔、転位や一部の粒界などの浅いエネルギーでトラップされていた水素であり、実効的拡散係数にも影響を与える。これらの欠陥にトラップされた水素は、固溶状態を介して、他の欠陥にもトラップされるため、粒界に偏析した水素量の変化を知るには、これらの複数の欠陥への水素の分配の変化を知る必要がある。しかしながら、実用鋼での水素の分配状態をシミュレーションする技術は未だ確立されておらず、このシミュレーション技術確立が、水素脆化を回避する技術や安全性を予測する技術を進展させる基本的ツールとなるために、期待されている。

### 1. 3 研究の目的

このように、水素脆化を回避するには、侵入する水素量を減らすのが根本的な対策ではあるが、溶接時に混入する水素や腐食により侵入する水素などは避けることが容易ではないため、水素が侵入しても水素脆化し難い鋼材が求められている。さらに、鋼材の強度を保証するには、どの程度まで水素が侵入しても良いか、あるいは、侵入した水素量に応じて、強度がどこまで低下するのかといった評価指標や予測手法が求められている。

空孔、転位、粒界などの水素トラップ状態は、最近の実験技術および計算技術の進歩により、詳細に分かりつつある。一方、実用鋼材中に存在する炭

化物による水素トラップ状態は、明らかではない。そこで、本研究では、第一原理計算を軸にした理論計算により、代表的炭化物の NaCl 型炭化物とセメントタイトの水素トラップ状態を解析するとともに、実用鋼で問題となる不均一に欠陥が分布する場合の水素分布計算モデルを提案し、抽出した計算上の課題について研究した。

#### 1. 4 本論文の構成

本論文では、第 2 章において本研究で用いた計算方法を述べ、第 3 章で NaCl 型炭化物の水素トラップ状態の解析結果、第 4 章でセメントタイトの水素トラップ状態の解析結果、第 5 章で不均一に欠陥が分布する場合の水素分布の解析結果を述べ、最後に第 6 章で、まとめと今後の展開について述べる。なお、本研究に深く関連する実験手法について、付録で解説した。

## 第2章 計算方法

### 2. 1 第一原理計算方法

第一原理計算は、原子の種類と原子の位置を入力として、電子系のシュレディンガー方程式を満たす波動関数を数値計算により求めた系の電子状態に基づき、系の形成エネルギーや原子に働く力等を求める手法である。電子の反応を伴わない安定構造の計算などの場合は、時間依存ではないシュレディンガー方程式が用いられる。固体において、電子はアボガドロ数個のオーダーの数があるが、電子の多体効果を簡便に取り扱うため、電子系の多体ポテンシャルを局所的な電子密度だけの汎関数として与えて、一電子近似的にシュレディンガー方程式を解くことが行われている。このポテンシャルの取り扱いを局所密度近似(Local Density Approximation)<sup>11)</sup>と呼び、基底状態においては、系の物理量が電子密度の汎関数で表現できるという密度汎関数理論(Density Functional Theory)<sup>12)</sup>に基づいている。局所密度汎関数自体の正しい関数形は未だ知られてはいないが、均一濃度の電子から求められた関数は様々な系に適用され、多くの系について定量的に実験と一致する結果を得ている。さらに磁性を持つ系に対しては、アップスピンとダウンスピンの電子を別々に取り扱い、局所の電子スピン密度の汎関数を用いる局所スピン密度近似 (Local Spin Density Approximation) として多体ポテンシャルを扱う方法に拡張され、多くの系で実験を良く再現した。しかしながら、いくつかの系では定性的にも実験と一致しない場合があり、ポテンシャルの改良が進められてきている。本論文で扱う Fe 結晶もその一つで、局所密度とともに局所の密度勾配にもポテンシャルが依存する GGA (Generalized Gradient Approximation)<sup>13)</sup>が開発され、Fe 単結晶のうち bcc が一番安定となる計算結果<sup>14)</sup>が得られるようになった。

シュレディンガー方程式を数値的に解くため、通常は固有関数を基底関数の線形和として扱い、ハミルトニアンを行列で表し、その固有関数と固有値を求める。

その固有値が電子軌道の固有エネルギーとなり、電子がフェルミ分布するように低エネルギー側から軌道を埋め、埋まった電子軌道から電子の空間分布が求まる。さらに、この電子密度分布あるいは電子スピン密度分布から、局所密度 (スピン) 汎関数近似に基づいた多体ポテンシャルを決定し、新たなハミルトニアン行列を得る。以下この手順を収束するまで繰り返しことで、電子の基底状態を求めることができる。求めた電子状態から、原子に働く力を求めることができ、その力に基づいて原子位置を変化させる。そして、再び同様に電子系の繰り返し計算によって求めた電子状態から、原子に働く力を求める。このようにして、原子位置が変化しなくなるまで、少しずつ移動さ

せることにより、原子の安定配置あるいは準安定配置を求めることができる。このようにして得られる原子の安定位置は実験と良く一致しており、計算から得られる格子定数も実験値との違いは通常は数%以下である。

元素の違いにより、原子核の電荷量と含まれる電子数が異なる。原子間の相互作用を主に担う電子軌道は、最外殻の価電子であり、多くの内殻電子は原子周辺の変化に鈍感であることを利用して、第一原理計算では、外殻電子のみを計算することが多い。この場合、電子が外殻電子以外に感じるポテンシャルは、内殻電子に遮蔽された原子核のポテンシャルであり、元素毎に異なる実効的なポテンシャルとして取り扱う。

固体で用いる平面波基底は、周期境界条件を自動的に満足することと、基底関数の非局在性のために原子に働く力の計算が容易であるという長所を有している。一方、電子の波動関数は、原子核位置の深いポテンシャルの特異性があることと、外殻軌道の電子が内殻電子軌道と直交する必要性から、原子核近傍で大きく変動するため、固有関数やポテンシャルを線形和で表現するのに、大きな波数まで平面波を必要とする。基底関数が多いとそれだけ計算コストがかさむ為、原子核から一定の半径  $R$  だけ離れば、正しい波動関数となるが、その半径  $R$  内では、変動が小さい波動関数を固有関数として持つノルム保存型擬ポテンシャル<sup>15)</sup>が開発され、平面波の数を縮小することができた。しかし、半径  $R$  内の電荷量が正しい電荷量と一致するという制限のため、平面波の数の縮小に限界があった。そこで、このノルム保存という制限を外したウルトラソフト擬ポテンシャル<sup>16)</sup>が開発され、ノルム非保存の補正という余分な計算が加わるものの、平面波の数を減らすことで、高速な計算ができるようになった。さらに、原子核近傍の内殻ポテンシャルを反映しつつ、ノルム保存で、ウルトラソフト擬ポテンシャル並みに基底関数が少なく済む PAW (Projector Augmented Wave) ポテンシャル<sup>17)</sup>が開発され、計算コストと正確さを両立できるようになった。

本論文で行った第一原理計算は、ウィーン大学で開発された VASP (Vienna Ab initio Simulation Package)<sup>18)</sup>を使用した。VASP は平面波基底を使用した周期境界条件を満たす系の第一原理計算パッケージであり、GGA の局所スピン密度汎関数の PAW ポテンシャルを用いた計算が可能である。

固体の平面波基底の第一原理計算の精度は、用いる擬ポテンシャルの質以外に、ポテンシャルおよび基底関数を平面波展開する場合のカットオフエネルギーの大きさおよび固有関数を指定する波数ベクトルの数に左右される。周期境界条件を満たすポテンシャルは、フーリエ展開できるが、その逆格子ベクトルの大きさの最大値をカットオフエネルギーで規定する。周期系の固

有関数はバンドと波数ベクトル  $\mathbf{k}$  で区別される。 $\mathbf{k}$  ベクトルは波数空間のブリルアンゾーン内に連続しているが、数値計算をするために、代表点を均一にサンプリングする。このサンプリング数も、すでに述べたように計算精度に影響を与える。本論文で行った各系の第一原理計算を行う前に、カットオフエネルギーおよび  $\mathbf{k}$  点の数を変えて、系のエネルギーが  $0.01\text{eV}$  以下の幅で収束するような条件を定めて、計算精度を保障した。

## 2, 2 界面の計算方法

前節で示したような周期境界条件の範囲内で炭化物と母相との界面構造の計算をするために、図 2.2.1 に示すような炭化物層と母相のフェライト層を交互に並べた超格子を用いる。本論文で用いた計算機の制約から、単位格子当たりの原子数が 100 個程度に制限される。通常、界面から三原子層程度離れると界面の影響が微小であるため、ユニットセル中の総原子数が 100 個を大幅に超えない範囲で、各層数が 5 層以上になるようにした。また、半整合界面や非整合界面の計算は、擬似的モデルであっても 100 個を大幅に超えてしまうために、セメンタイトの非整合界面は整合界面として扱った。

界面を含む場合、二相の間の原子間距離が自明ではないので、界面に垂直な方向のセル長さ  $c$  に対するエネルギー変化を計算し、そのエネルギーが最小となるようなセル長さ  $c$  を決定した。水素を含む計算でも、そのセル長さ  $c$  は水素を含まない場合の長さと同じとした。

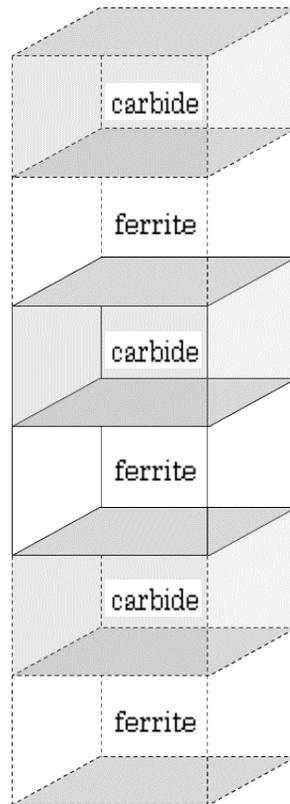


Fig. 2.2.1 Superlattice used for carbide/ferrite interface

炭化物中や炭化物/フェライト界面での水素トラップエネルギーを見積もるために、Fig. 2.2.2 に示す計算セルを用いた。周期境界条件で、水素のような点欠陥を含む計算を行うと、周期的に点欠陥を含む計算になるので、点欠陥間の相互作用が計算結果に含まれ、孤立した点欠陥のエネルギーが求められない。点欠陥間の相互作用を厳密に評価することは困難であるので、一般にはセルサイズを大きくすることで、その影響を小さく抑えるが、本研究では、計算機の制約上、セルサイズが大きくできない。そこで、このようなセル形状効果を抑えるために、下記の式で、自然長の歪まないフェライト中の固溶水素に対する炭化物によるトラップエネルギー  $E_{trap}$  を見積もった。

$$E_{trap} = (E_{lt} - E_{lf}) + (E_{sf} - E_{uf}) \quad \dots \quad (1)$$

ここで、 $E_{lt}$ : 炭化物に水素を含む超格子のエネルギー、 $E_{lf}$ : フェライトに水素を含む超格子のエネルギー、 $E_{sf}$ : 超格子中のフェライトと同じ歪み状態のフェライトが水素を含む場合のエネルギー、 $E_{uf}$ : 水素を含み歪んでいないフェライトのエネルギーである。なお、 $(E_{sf} - E_{uf})$ は整合界面極近傍

の歪による水素トラップエネルギーに対応する。

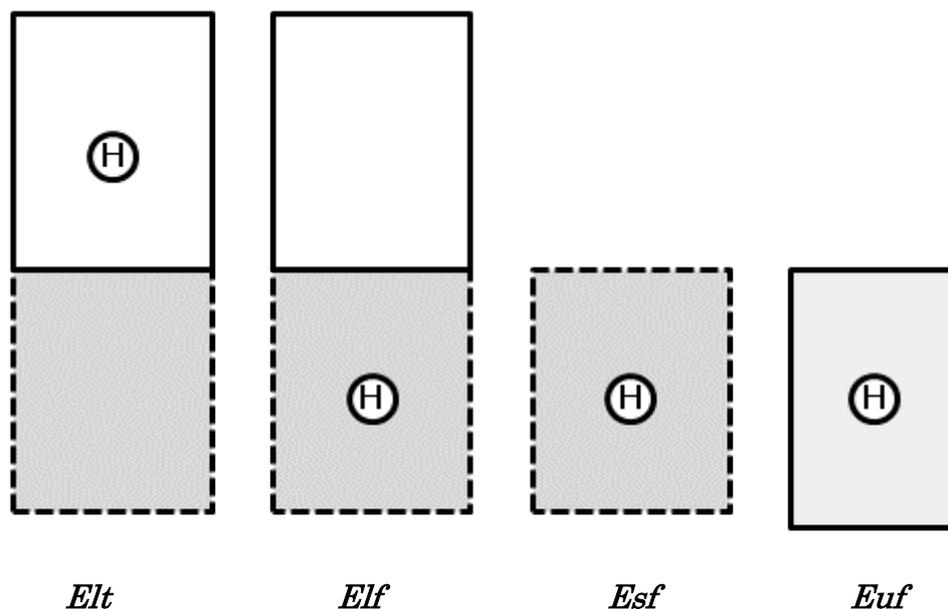


Fig. 2.2.2 Schematic diagram of cells used to estimate trap energy in carbide

White squares, gray squares enclosed by a broken line and a gray square enclosed by a solid line are carbide, strained ferrite and unstrained ferrite respectively.  $E_{It}$ ,  $E_{If}$ ,  $E_{Sf}$  and  $E_{uf}$  are formation energy of superlattice containing a hydrogen in carbide layer, that of superlattice containing a hydrogen in ferrite layer, that of strained ferrite containing a hydrogen and that of unstrained ferrite contains a hydrogen.

非整合界面の場合、Fig. 2.2.3 に示すように、周期境界条件が成立しない。そこで、本研究では、フェライト側を歪ませた整合界面を仮定し、同様に Fig. 2.2.2 に示した計算セルを用い、前式を使って、非整合界面を有する炭化物によるトラップエネルギー  $E_{\text{trap}}$  を見積もった。非整合界面の場合には、界面の状態は正しい構造ではないので、界面でのトラップエネルギーを直接評価することはできない。

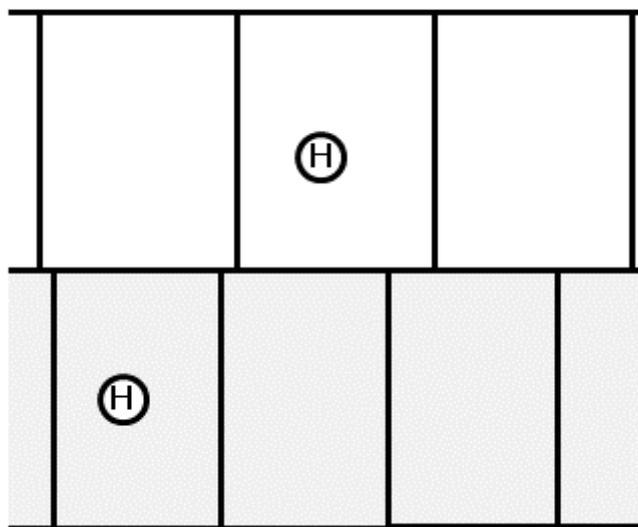


Fig. 2.2.3 Schematic diagram of incoherent interface

White squares and gray squares are unit cell of carbide and that of ferrite respectively.

### 2. 3 鋼中炭化物の周りの弾性歪状態の計算

鋼中の水素の固溶エネルギーは歪場によって変化する。歪場が大きくない場合は、主に格子間を拡大する体積歪量が固溶エネルギーを支配している。鋼中炭化物の整合歪場の水素トラップエネルギーを解析するために、弾性歪分布を FEM で計算し、その体積歪量から歪場によるトラップエネルギーを見積もった。

FEM 計算は汎用の FEM 計算プログラム”FlexPDE”<sup>19)</sup>を用いた。簡単のために、析出物は薄い円柱形状とした。格子ミスマッチ整合性を表すために、母相中の直径  $D_{Fe}$  厚さ  $t_{Fe}$  の円柱状ボイドに対して、直径  $D_{MC}$  厚さ  $t_{MC}$  の円柱を図 2.3.1 に示すように埋め込み計算を行った。母相と炭化物の弾性率は等方的な文献値を用いた。計算領域は、領域の大きさを倍にしても、炭化物周辺の歪の変化が 1%以下となるようにした。格子ミスマッチの大きさを  $\delta$  とすると、各直径の関係式は次式で与えられる。

$$D_{MC} = (1 + \delta) D_{Fe} \quad \dots \dots \dots (2)$$

$t_{MC}$  は、観測結果から  $D_{MC}$  の 1/10 とした。一方、 $t_{Fe}$  は、炭化物成長時に取り込まれる空孔の量に左右されるため、一意には決められない。そこで、厚み方向も同じ割合で炭化物の方が大きい場合と両者の厚みが同じ場合を計算した。

完全な円柱とするとエッジ部分に特異性が生じるために、エッジ部が丸くなるように、次式で現される形状とした。

$$\left\{ \left( \frac{x}{A} \right)^2 + \left( \frac{y}{A} \right)^2 \right\}^n + \left( \frac{z}{C} \right)^{2n} = 1 \quad \dots \dots \dots (3)$$

ここで、A は半径、C は厚み、エッジ部の調整パラメータ n は 6 とした。

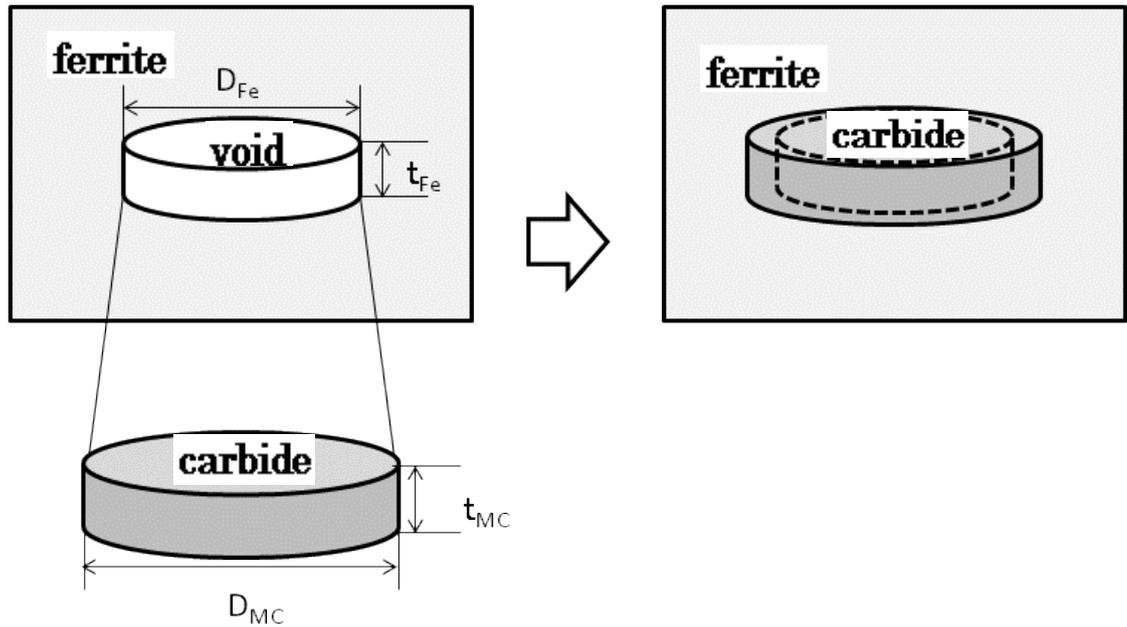


Fig 2.3.1 Schematic diagram of the method to calculate the strain field around a carbide in ferrite matrix

歪みによる水素の固溶エネルギーの変化は、主に体積歪みなので、格子定数を等方的に変化させたときの固溶エネルギーの変化を第一原理計算で求め、その関係を決定した。

## 2. 4 Nudged Elastic Band 法

第一原理計算では2. 1節で述べたように、第一原理計算によって求められた各原子に働く力に基づいて、最も安定な原子配置とそのエネルギーを求めるが、そのままでは原子が拡散する際の障壁の高さを求めることはできない。このようなエネルギー障壁を求める手法の一つに Nudged Elastic Band 法という手法がある。この方法の手順は以下のとおりである。

始状態の原子位置 (I) と終状態の原子位置 (F) を決める

(I) と (F) の間を適当に補完する N 個の原子位置 ((1) ~ (N)) を決め、それぞれの原子配置のイメージを Fig. 2.4.1 のように作成する。通常は、原子位置を線形補完して、初期のイメージを配置する。そして、初期状態配置 (I) と終状態配置 (F) を固定して(1)から (N) のイメージ全体のエネルギー

一を最小となるように、原子を移動させる。このとき、(I) と (1)、(2) と (3)、… (N) と (F) の対象とする原子間を仮想的なゴムひもで結合することにより、すべてのイメージが極小の配置に落ち込まず、かつ最も拡散障壁の低い経路を求めることができる。

イメージの数  $N$  が多いほど細かく経路を決定できるが、本研究では、拡散距離に応じて  $N$  は 5 から 7 とした。

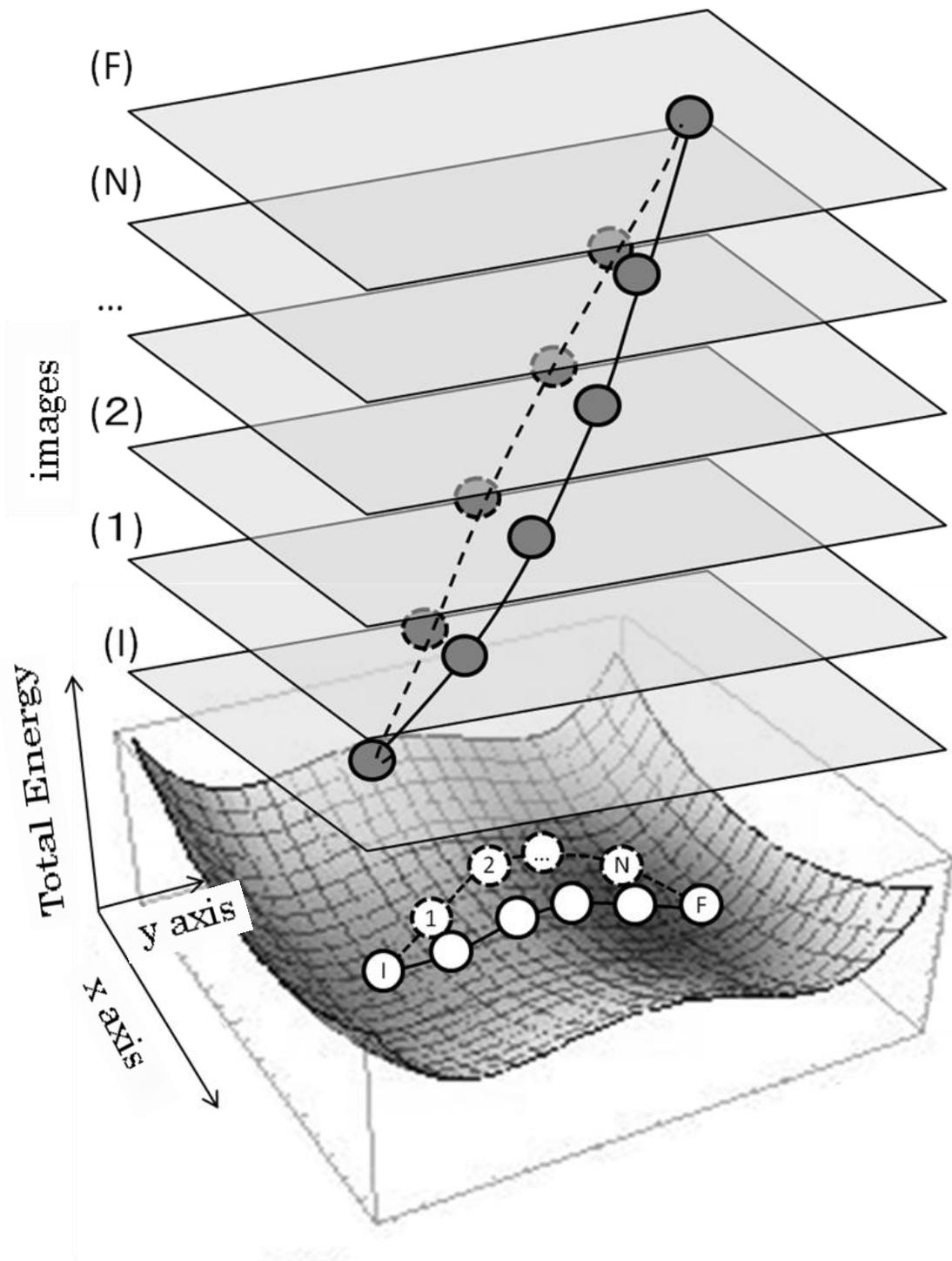


Fig. 2.4.1 Conceptual diagram of NEB method

Total energy surface for an atom diffusing in two dimensional space and created images of each position. I and F mean initial and final respectively. 1,2,⋯N mean created images.

## 2. 5 零点振動補正

水素の原子量は1と軽いため、常温付近でも零点振動を無視できない。水素に対するポテンシャルエネルギーをより正確に求めるには、零点振動の補正が必要である。安定な原子配置に対して、各原子位置を3方向に微小変位させた時の各原子に働く力を第一原理計算で求め、各原子は安定位置で調和振動していると仮定する振動解析により、対象とする系のユニットセル中の基準振動を求めることができる。水素原子が主に振動する3個の基準振動の角振動数  $\omega_1$ 、 $\omega_2$ 、 $\omega_3$  から、零点振動のエネルギーを次式で求めることができる。

$$\frac{\hbar}{2}(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3) \quad \dots \quad (4)$$

ただし、 $\hbar$  はプランク定数  $h/2\pi$  である。

また、前節の方法で求めた移動の活性化エネルギーを零点補正するには、鞍点での零点補正が必要となる。上記と同様に水素原子を鞍点に置いて、振動解析を行うと、水素原子が主に振動する基準振動の内、二つは実数の角振動数  $\omega_1$ 、 $\omega_2$  を持ち、一つは虚数の基準振動  $\omega_3$  を持つ。虚数の基準振動は水素原子の拡散経路の山に相当するので、鞍点での零点振動のエネルギーは、正の角振動数のみを用いて

$$\frac{\hbar}{2}(\omega_1 + \omega_2) \quad \dots \quad (5)$$

で得ることができる。

### 第3章 NaCl型炭化物による水素トラップ状態

#### 3. 1 bcc-Fe 中の NaCl 型炭化物

Ti、V、Nb 等の炭化物は、NaCl 型の結晶構造であり、bcc-Fe 中では、そのサイズが小さい時には、Table 3.1.1 に示すような板状で析出する。板状析出物の広い界面は (100) 面で、母相の bcc-Fe の (100) 面と並行で、炭化物の  $\langle 100 \rangle$  方位と bcc-Fe の  $\langle 110 \rangle$  方位が一致するように整合析出する。析出物の周囲には整合歪が観察される。析出物が大きくなると、整合界面にミスフィット転位が導入され、半整合界面となる。さらに析出物サイズが大きくなると、球状に形態が変化するとともに、非整合界面となる。母相の bcc-Fe とのミスフィットの大きさを Table 3.1.1 に示した。ミスフィットが大きいほど整合歪は大きくなるが、整合から半整合に遷移する臨界サイズは小さくなる。

Table 3.1.1 lattice constants of TiC, V<sub>4</sub>C<sub>3</sub> and bcc-Fe and misfits between carbides and bcc-Fe matrix

	TiC	V <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	bcc-Fe
lattice constant /nm	0.432	0.417	0.286
misfit	0.067	0.029	-

これらの析出物は、水素をトラップすることが知られおり、そのトラップ状態について研究がなされてきた。Bernstein ら<sup>21)</sup>は、水素透過実験の結果から、整合界面を有する微細な TiC 析出物も非整合界面を有する大きい TiC 析出物も水素の強いトラップサイトを持つと報告している。Lee ら<sup>22)</sup>は TDA 測定の結果から 28.1kJ/mol の深さで脱離の活性化エネルギーが 86.9 kJ/mol のトラップサイトが TiC の非整合界面にあり、サイズによりそのトラップエネルギーが変化すると結論している。Wei ら<sup>23)</sup>は TiC 炭化物の水素トラップ状態について、TDA 測定結果と TEM 像の解析結果から、半整合面上に存在するミスフィット転位が 46-59 kJ/mol のトラップエネルギーを持つと結論づけた。土田ら<sup>24)</sup>は、V 添加鋼の TDA 測定結果と TEM 観察から、NaCl 型 V 炭化物の周りの整合歪み場が 29.2 kJ/mol のトラップエネルギーを持つとしている。Asahi ら<sup>25)</sup>は、V 添加鋼の TDA 測定結果から VC 析出物は 33-35kJ/mol の脱離の活性化エネルギーを有すると結論している。

このように、NaCl 型炭化物は、整合歪み、整合面、半整合面、非整合面がトラップサイトとして提案されている。他にも、炭化物の中の C 空孔や、整合界面の側面は、厚み方向に対して非整合となっており、別種のトラップ

サイトの可能性がある。これらのトラップの可能性のあるサイトの模式図を Fig. 3.1.1 にまとめた。

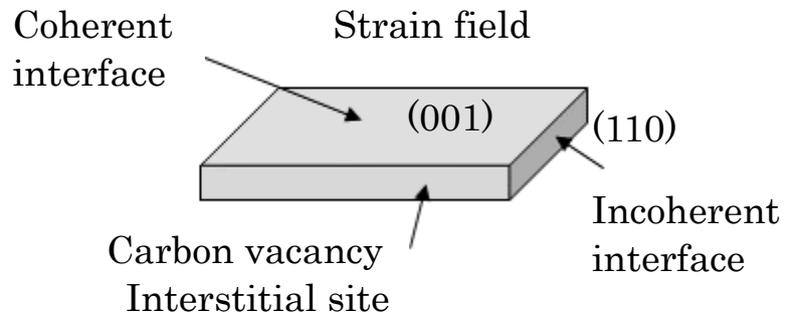


Fig. 3.1.1 Trap sites of NaCl type carbide

### 3. 2 炭化物周りの歪場による水素トラップ状態

炭化物周りの歪場によるトラップエネルギーを2.3節で示した計算法に基づいて見積もった。炭化物、フェライトと共に立方対称性の弾性定数を持つが、多結晶の実験で得られている等方的弾性定数<sup>26)</sup>を計算に用いた。その値をTable 3.2.1に示す。炭化物は母相のフェライトに比べて、剛性率が倍程度と硬く、ポアソン比が2/3程度と小さい。

Table 3.2.1 Elastic constant used for FEM calculation<sup>26)</sup>

	TiC	V <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	bcc-Fe
Young's modulus (GPa)	457	415	211
Poisson ratio	0.183	0.190	0.29

まず、FEM計算の妥当性と炭化物の形状に違いを見るために、球形、回転楕円体、円柱状の各々の場合について、等方的に大きいV<sub>4</sub>C<sub>3</sub>が挿入された場合と一方向(図3.2.1から図3.2.3のz軸方向)以外の方向に大きなV<sub>4</sub>C<sub>3</sub>が挿入された場合について、歪み分布を計算した。計算で得られた体積歪み分布を、図3.2.1から図3.2.3に示す。回転楕円体の内部では、歪み分布が一様であり、理論と一致しており、計算の妥当性を示している。

最大の体積歪み量は、球形<回転楕円体<円柱の関係にあり、等方的V<sub>4</sub>C<sub>3</sub><高さが同じV<sub>4</sub>C<sub>3</sub>という関係にある。また、体積歪み量が最大となるのが、回転楕円体とz軸に水平な方向にのみ大きい円柱の場合には回転中心上、等方的に大きな円柱ではエッジ上であることが分かる。また、側面部は圧縮歪みとなっており、特に高さが同じ場合はより大きな圧縮歪みとなっている。

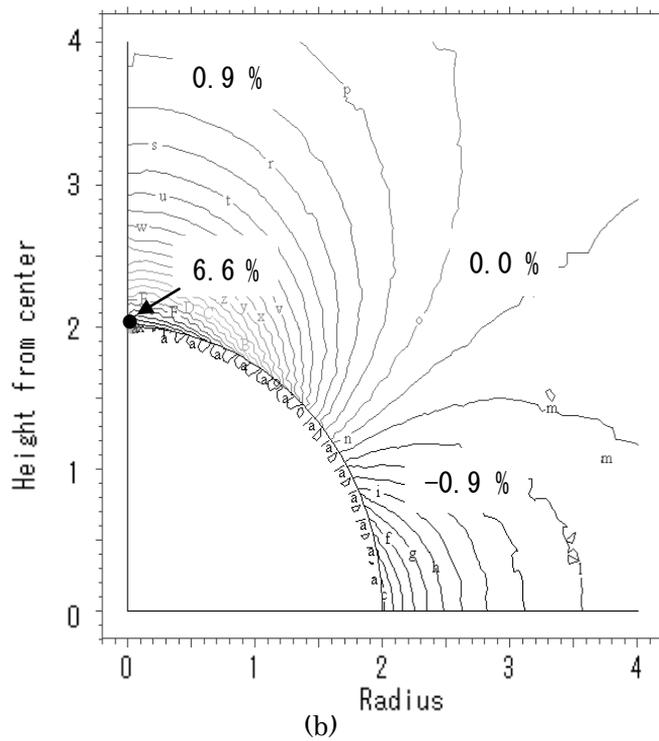
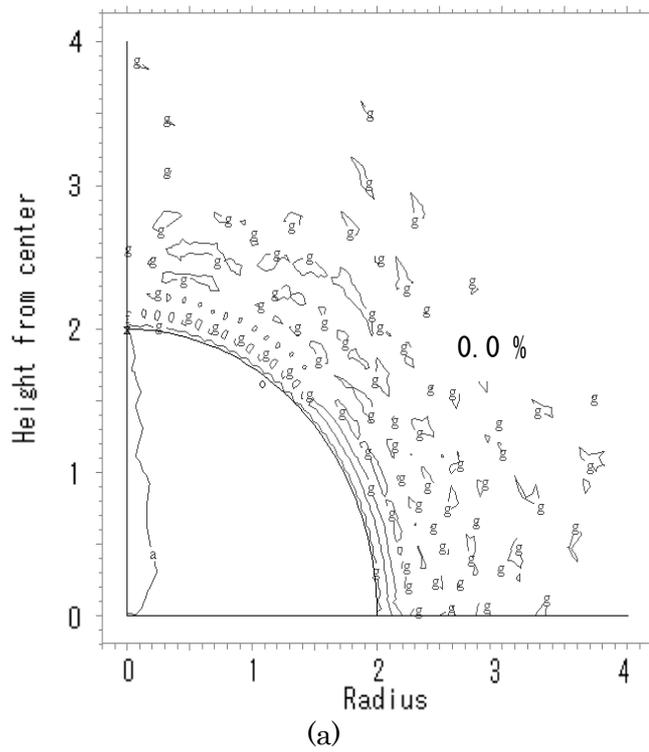


Fig. 3.2.1 Volumetric strain field around spherical void

(a)  $V_4C_3$  isotropically larger than void (b)  $V_4C_3$  whose vertical diameter is the same as that of void and whose horizontal diameter is larger than that of void. Black circles are maximum points

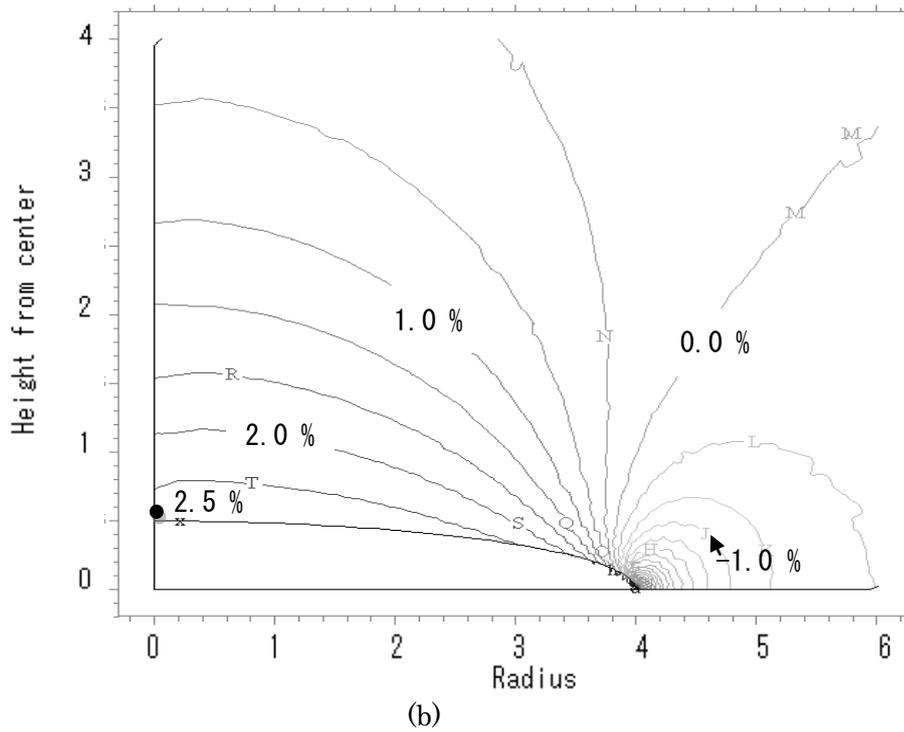
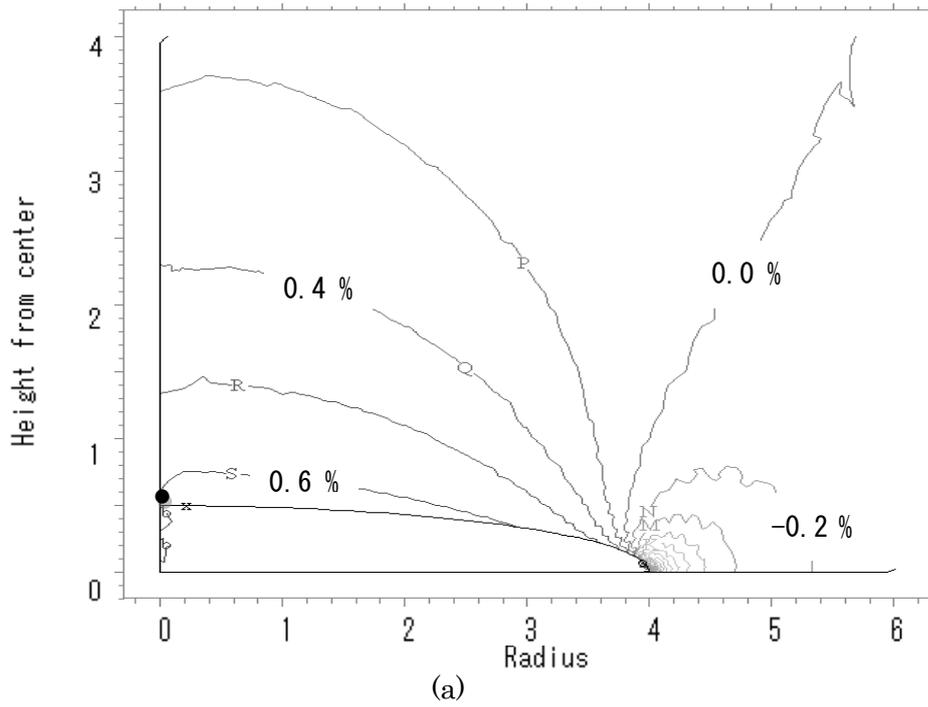


Fig. 3.2.1 Volumetric strain field around spherical void

(a)  $V_4C_3$  isotropically larger than void (b)  $V_4C_3$  whose vertical diameter is the same as that of void and whose horizontal diameter is larger than that of void. Black circles are maximum points.

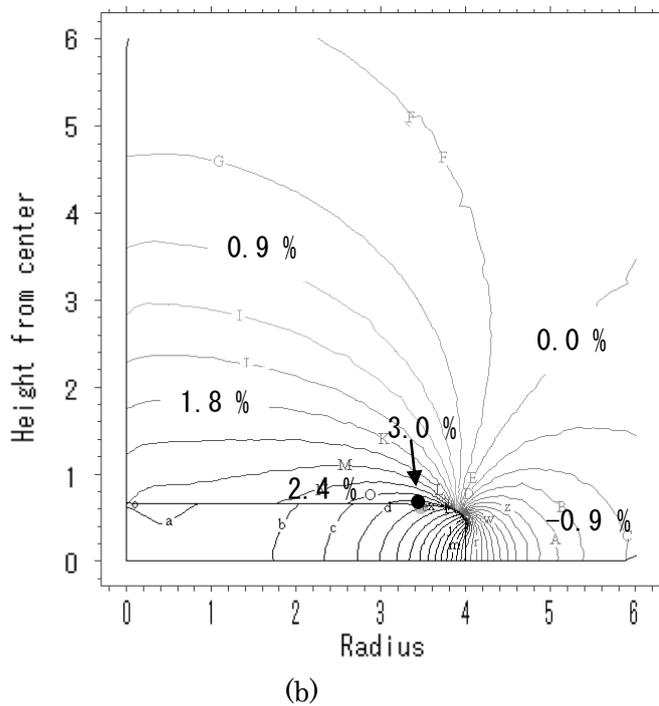
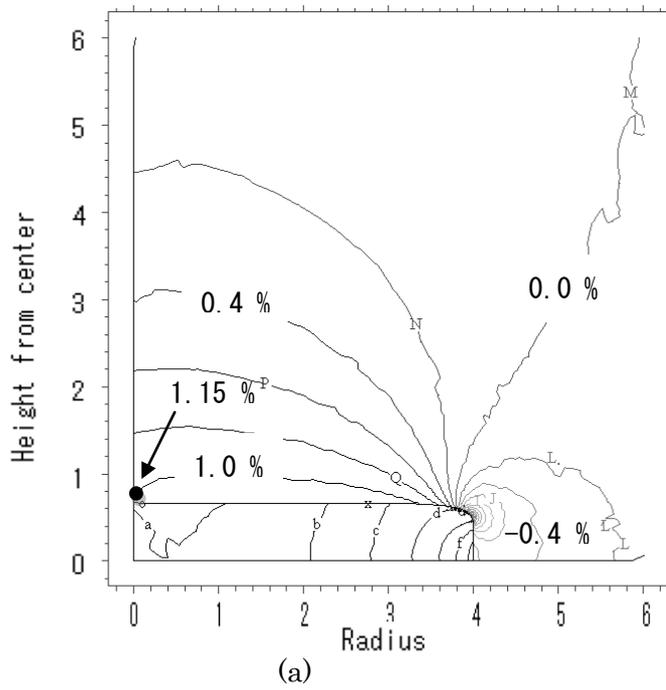


Fig. 3.2.3 Volumetric strain field around spherical void

(a)  $V_4C_3$  isotropically larger than void      (b)  $V_4C_3$  whose vertical diameter is the same as that of void and whose horizontal diameter is larger than that of void. Black circles are maximum points.

次に、体積歪みに対する水素の固溶エネルギーの変化を第一原理計算で求めた。

まず、bcc-Fe 中の固溶水素の状態を Fe 原子 54 個からなる bcc-Fe 中に水素を置き、格子緩和させた。その結果、Fig. 3.2.4 中の白球で示す Fe 原子 4 個で囲まれた T サイトが安定サイトとなった。これは、同じ格子間原子の炭素や窒素が O サイトであることと異なり、従来の結果と一致している。このときの(100)断面における電子濃度を Fig. 3.2.5 に示す。水素原子が鉄原子に及ぼす影響を見やすくするために、Fig. 3.2.6 に水素原子を挿入した場合と入れない場合との電子密度の(100)断面上での差を示した。水素の周りの鉄原子の電子が減少していることが分かる。Fig. 3.2.7 に示した電子状態密度から分かるように、水素の 1s 軌道のエネルギーは鉄原子の荷電子のエネルギーより低いために、水素の空いている 1s 軌道に電子が一個分だけ、周囲の鉄の荷電子帯から移動しているためと考えられる。水素はマイナス側に荷電した負イオンのようになっていることになるが、周囲の電子でスクリーニングされるために、長距離まで影響を及ぼしてはいないと考えられる。

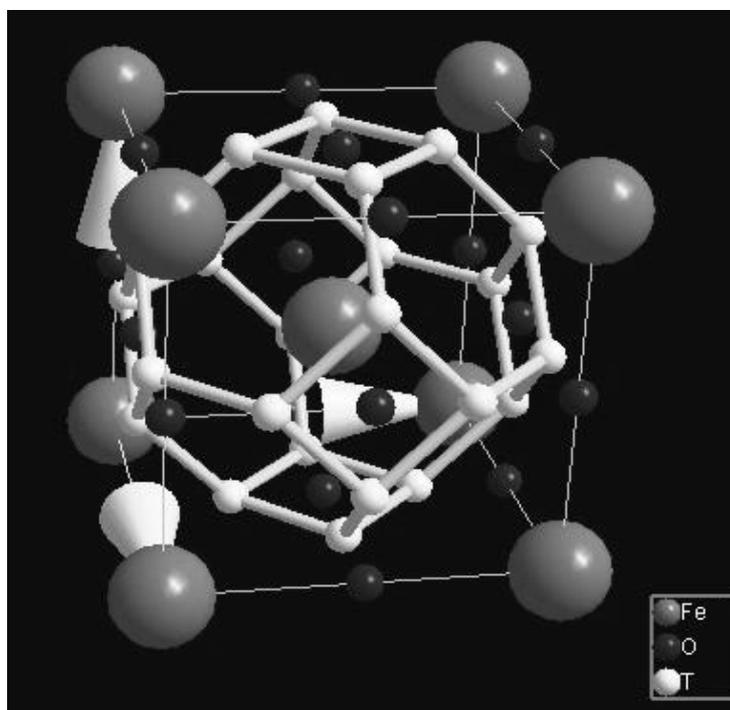


Fig. 3.2.4 T sites and O sites in bcc-Fe

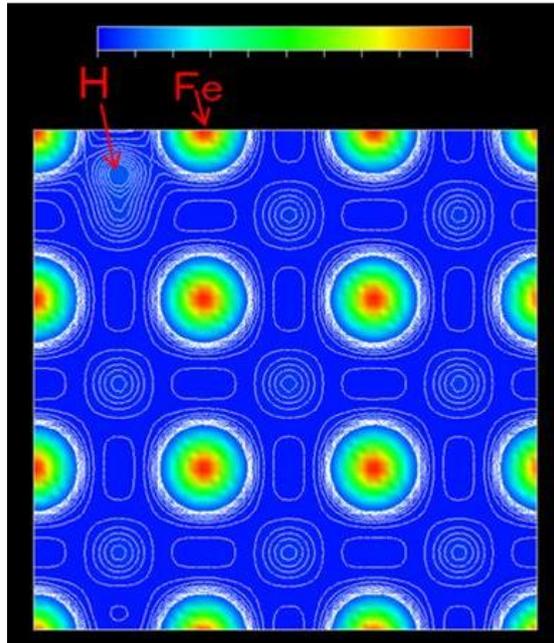


Fig. 3.2.5 Contour of electron density on (100) plane of bcc-Fe containing a hydrogen atom on it. Blue area is with lower density and red area is with higher density.

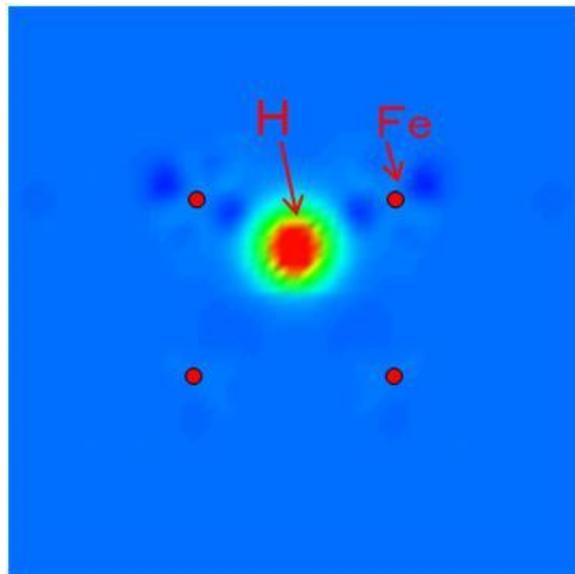


Fig. 3.2.6 Difference of electron density on (100) plane of bcc-Fe between a hydrogen atom on it and no hydrogen. Light blue area is zero level. Red and green area correspond to the region that the density in the case with a hydrogen is higher, and dark blue area corresponds to the opposite region.

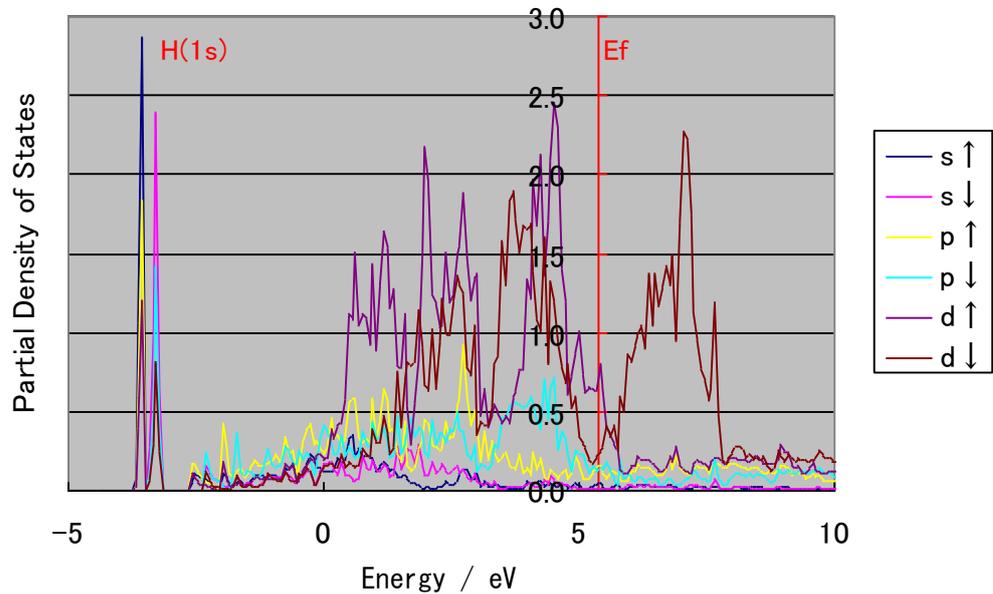


Fig. 3.2.7 Partial density of states of bcc-Fe containing a hydrogen at T site.  $E_f$  is a Fermi energy level.

水素を含む bcc-Fe 結晶と水素を含まない bcc-Fe 結晶との形成エネルギーの差  $\delta E$  の格子定数依存性を Fig. 3.2.8 に示した。図の破線は第一原理計算で求めた水素分子の形成エネルギーの半分の値を示しており、 $\delta E$  との差が bcc-Fe 中の水素の固溶エネルギーに対応する。この体積依存性から、格子間水素は体積歪み 1% 当たり 5 kJ/mol の形成エネルギー変化することが分かる。

Fig. 3.2.3 の FEM 計算の結果と上記の形成エネルギーの歪み依存性から、 $V_4C_3$  の整合歪み場は、等方的に  $V_4C_3$  が大きい場合に最大 6 kJ/mol、z 軸に垂直な整合面のみ大きい  $V_4C_3$  の場合に最大 15 kJ/mol のトラップエネルギーを持つことが分かった。TiC の場合にも、同様の評価を行った結果、整合歪み場は最大 29 kJ/mol のトラップエネルギーを持つことが分かった。

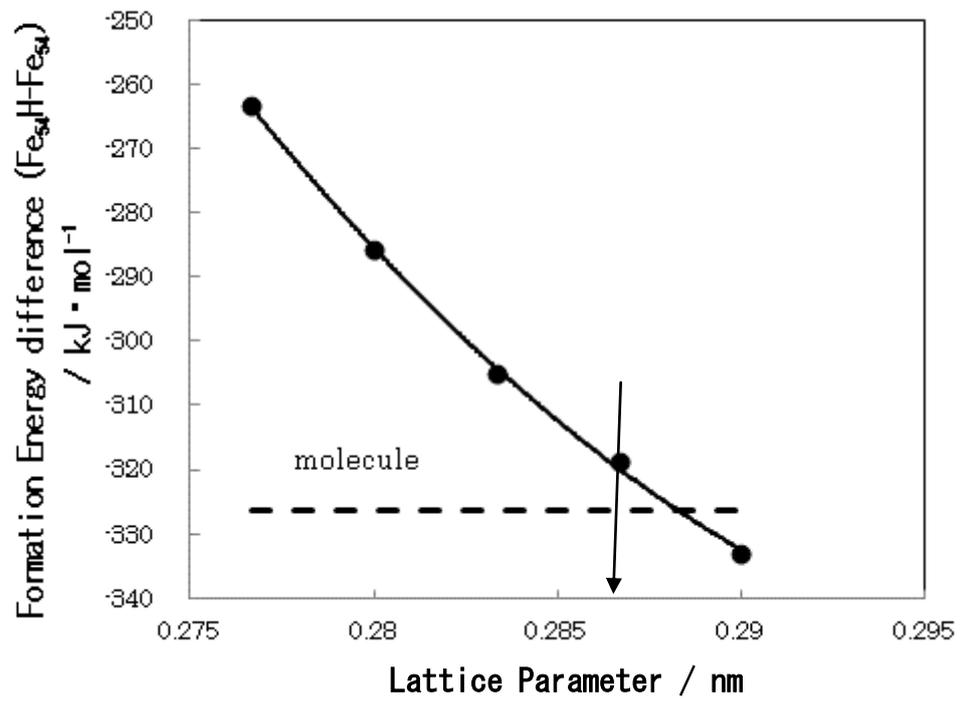


Fig. 3.2.8 Relation between lattice parameter and the difference of formation energy between 54 bcc-Fe atoms and those with a hydrogen atom. Broken line is the half energy to form a hydrogen molecule. Arrow shows the natural lattice constant of bcc-Fe.

### 3. 3 炭化物中の水素トラップ状態

TiC および  $V_4C_3$  炭化物中の格子間位置の水素トラップ状態を計算するために、Fig. 3.3.1 に示すユニットセルに水素原子を配置し、格子緩和させて、最安定位置を求めた。その結果、水素は、Fig. 3.3.1 の黒球に示す位置で最も安定であった。Fig. 3.3.2 から分かるように、水素は炭素からは等距離にあるが、近接した二つの Ti 原子の一方の原子に近づいている。これは、負に帯電した水素が、正に帯電した Ti と引き合い、負に帯電した炭素と反発したためと考えられる。

さらに、Fig. 3.3.3 に示すユニットセルの C 空孔の中央からずれた位置に水素を置いて、格子緩和させ、水素の C 空孔でのトラップ状態を計算した。その結果、水素は空孔の中央で安定化した。Fig. 3.3.1 の格子間位置の水素の形成エネルギーは Fig. 3.3.2 の C 空孔内の水素の形成エネルギーよりも 183kJ/mol 大きかった。

$V_4C_3$  についても、同様の計算を行った結果、水素の安定位置はほぼ同じであったが、格子間位置の水素の形成エネルギーは C 空孔内の水素の形成エネルギーよりも 222kJ/mol 大きく、TiC の場合より 39kJ/mol 大きかった。

両者ともに、格子間位置と C 空孔位置とのエネルギー差が大きく、空孔にトラップされた水素は容易に抜け出せないと考えられる。

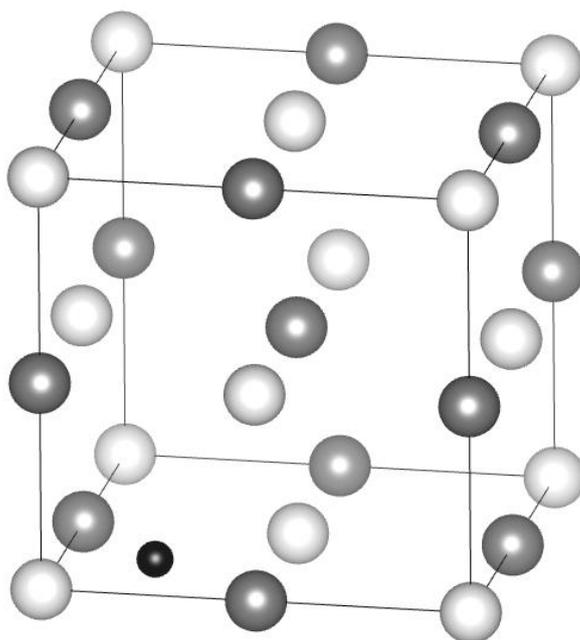


Fig. 3.3.1 Unit cell of TiC and stable site of an interstitial hydrogen. White spheres, gray spheres and a black sphere are Ti, C and H respectively.

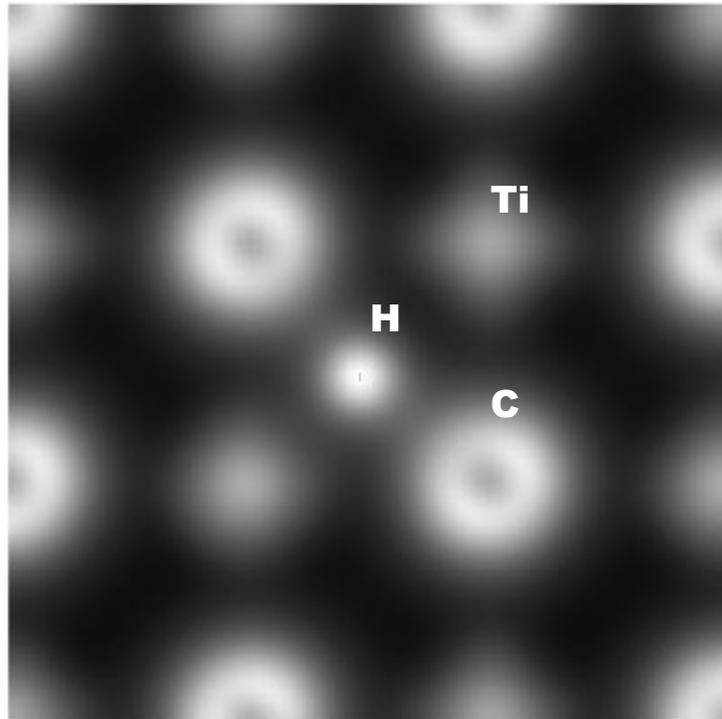


Fig. 3.3.2 Distribution of electron density on (100) plane of TiC with a hydrogen on it. Brighter is higher density.

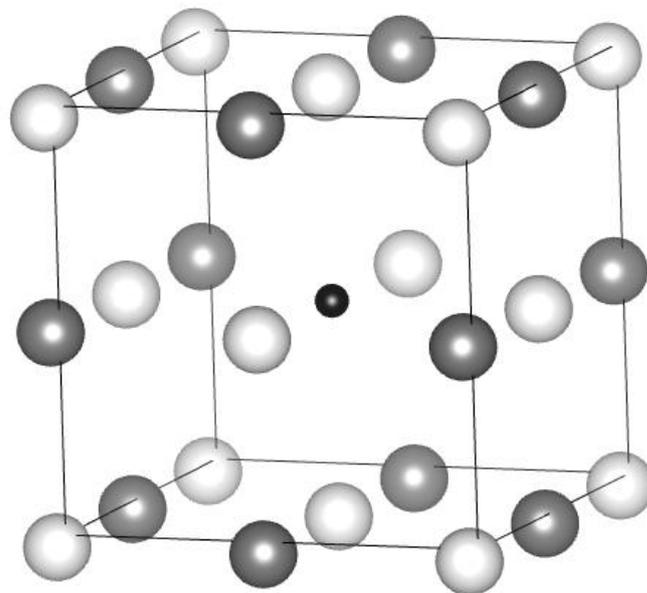


Fig. 3.3.3 Unit cell of TiC with Carbon vacancy and a trapped hydrogen. White spheres, Gray spheres and a black sphere are Ti, C and hydrogen.

C 空孔を多く含む  $V_4C_3$  については、C 空孔に複数個の水素をトラップする場合のトラップエネルギーについても次のように求めた。C 空孔に水素を  $n$  個含む場合について、同様に格子緩和させてトータルエネルギー  $E_n$  を計算した。比較となる  $V_4C_3$  格子間位置に水素がいる場合のトータルエネルギーを  $E_{int}$  とすると、C 空孔に  $n$  個水素を含む場合の  $V_4C_3$  格子間位置に対するトラップエネルギー  $\Delta E$  は

$$\Delta E = n \times E_{int} - (n-1) \times E_0 - E_n \quad \dots \dots \dots (6)$$

ここで  $E_0$  は H 原子を含まない  $V_4C_3$  のトータルエネルギーである。  
**bcc-Fe** の固溶状態と比較するには、超格子の計算から求めた  $V_4C_3$  格子間水素と **bcc-Fe** の固溶水素のエネルギー差を  $\Delta E$  から引けばよい。この結果を **Fig. 3.2.4** に示した。水素の数が増えるほど、トラップエネルギーは浅くなり、3 個では、 $V_4C_3$  格子間の状態よりも安定であるが、**bcc-Fe** の固溶状態よりも不安定となるため、**bcc-Fe** 中では  $V_4C_3$  炭化物は、熱平衡的には、C 空孔 1 個当たり 2 個まで水素をトラップできることが分かる。

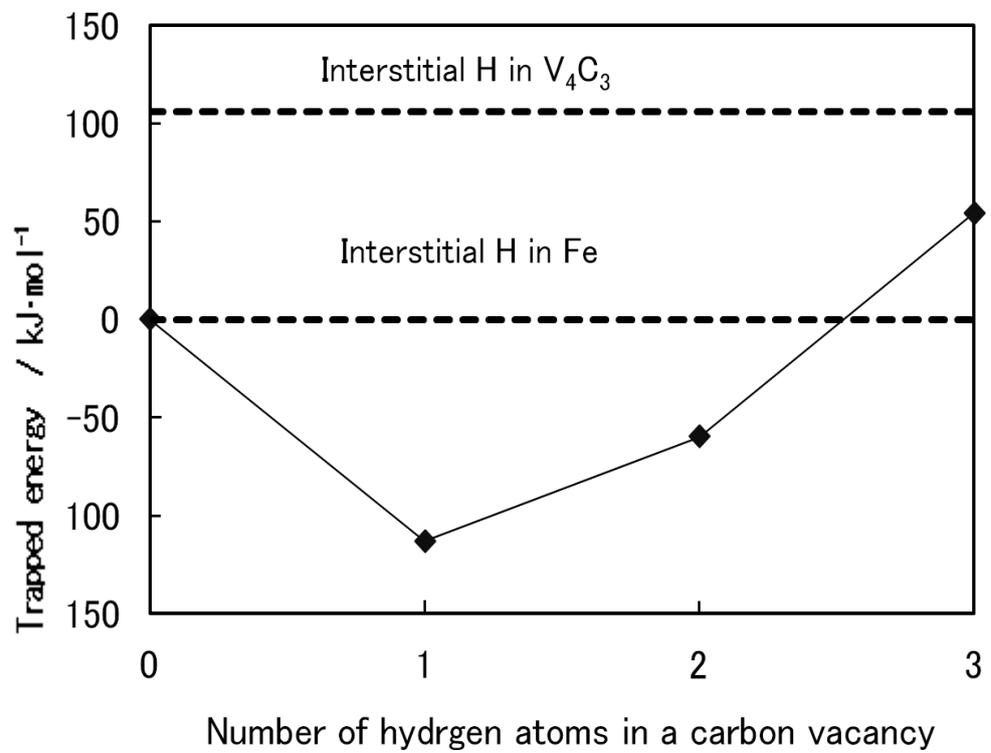


Fig. 3.2.4 Trap energy of hydrogen at a carbon vacancy in  $V_4C_3$ . Two broken lines are the energy levels of interstitial site in  $V_4C_3$  and bcc-Fe respectively.

### 3. 4 炭化物/bcc-Fe 界面の水素トラップ状態

整合界面の水素トラップ状態を評価するために、炭化物/bcc-Fe 界面を含む超格子のモデルを次のようにして決定した。Table 3.2.1 に示したように、炭化物のヤング率は母相の bcc-Fe の 2 倍程度あるので、整合面の格子定数は炭化物の格子定数とした。界面での Fe 格子と TiC 格子と相対的な位置関係を決めるために、Fig. 3.4.1 に示すような Fe 原子が Ti 原子の直上にくる場合と隣接する二つ C 原子の中央の直上に来る場合と C 原子の直上にくる場合について、Fe と TiC がそれぞれ 5 層の超格子の計算を行った。その結果得られた、界面に垂直な方向のユニットセルの長さ と トータルエネルギーとの関係を Fig.3.4.1 に示す。Fe 原子と C 原子とが隣接する場合が最もエネルギーが低く安定であることが分かる。これは Jung<sup>27)</sup>らの計算結果とも一致している。また、Fe 原子と Ti 原子が隣接する配置は不安定で、かつ界面での炭化物と Fe との間隔が、Fe 原子と C 原子と隣接する場合にくらべて大きいことが分かる。

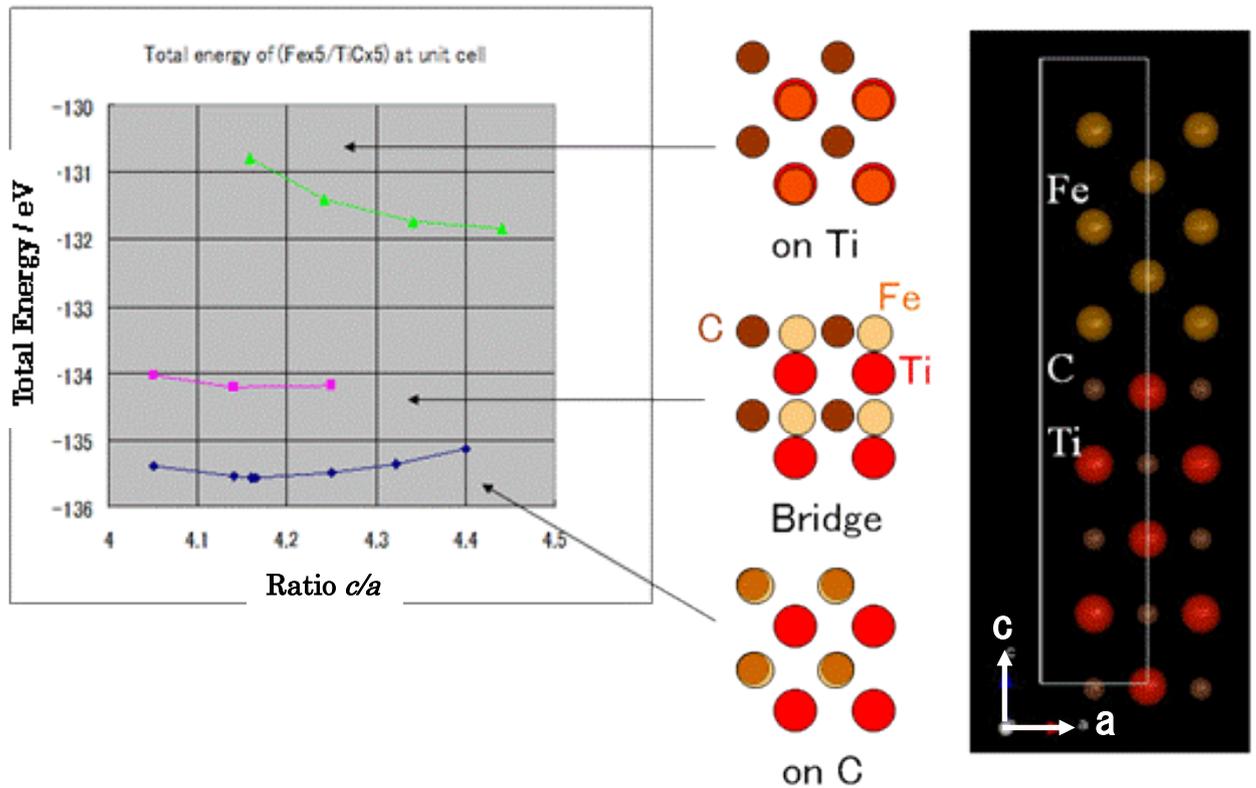


Fig. 3.4.1 Relation between the formation energy of superlattice and the ratio  $c/a$ .  $C$  is the thickness of superlattice and  $a$  is lattice parameter of TiC. The following three cases are shown. The iron atoms at the interface are on Ti atoms, at bridge site and on C atoms. Right figure is a front view of superlattice. Middle figure is the view from  $\langle 001 \rangle$  of atomic configuration at interface.

界面および TiC 格子間での水素のトラップエネルギーを求めるために、2.2 節で示した方法にしたがって、Fig. 3.4.2 に示す超格子を用いて第一原理計算を行った。超格子は、最も安定な Fe 原子と C 原子が隣接する配置で、界面に垂直な方向のユニットセルの長さは前述の最もエネルギーの低い値に固定した。

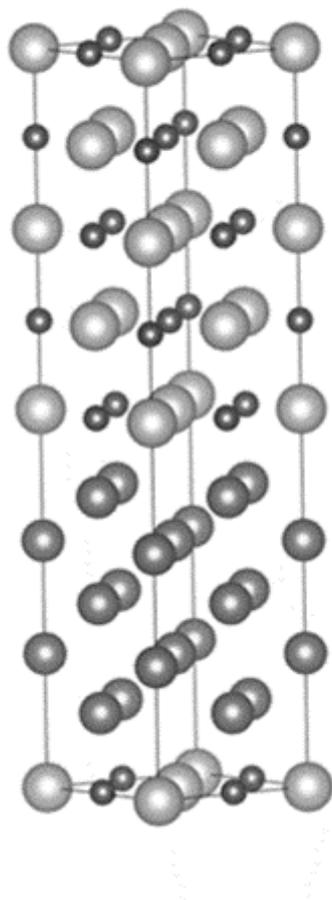


Fig. 3.4.2 TiC/bcc-Fe superlattice used for the calculation of hydrogen trap energy. White, black and gray spheres are Ti, C and Fe respectively.

Fig. 3.4.3 に、計算で得られた TiC 格子間と界面および bcc-Fe 格子間での安定位置を示す。TiC 格子間および bcc-Fe 格子間位置の安定位置は前述のそれぞれのバルクの計算結果と一致した。界面では、図 3.4.4 に示すように、3 個の Fe 原子と 1 個の Ti 原子を頂点とする 4 面体の中央から Fe 側に寄った位置が安定で、bcc-Fe の T サイトに類似している。この超格子と同じ歪

みを持った Fe 原子 54 個の bcc-Fe 中に水素を置いてトータルエネルギーを計算し、2.2 節の(1)式を用いて、TiC 格子間位置のトラップエネルギーは  $-58\text{kJ/mol}$ 、即ち TiC 格子間の方が bcc-Fe 格子間よりもエネルギーが高いことが分かった。このエネルギーを用いて、TiC 中の C 空孔は  $125\text{kJ/mol}$  のトラップエネルギーを持つことになる。界面は  $48\text{kJ/mol}$  のトラップエネルギーを持つことが得られた。

$\text{V}_4\text{C}_3$  についても、同様な計算を行った結果、以下のことが分かった。TiC と同様に界面では Fe 原子と C 原子が隣接する配置が安定であり、 $\text{V}_4\text{C}_3$  格子間には bcc-Fe 格子間よりも  $106\text{kJ/mol}$  エネルギーが高く、C 空孔は  $116\text{kJ/mol}$  のトラップエネルギーを持つことが分かった。一方、界面のトラップエネルギーは  $-6\text{kJ/mol}$  となり、トラップ能力がないことが分かった。

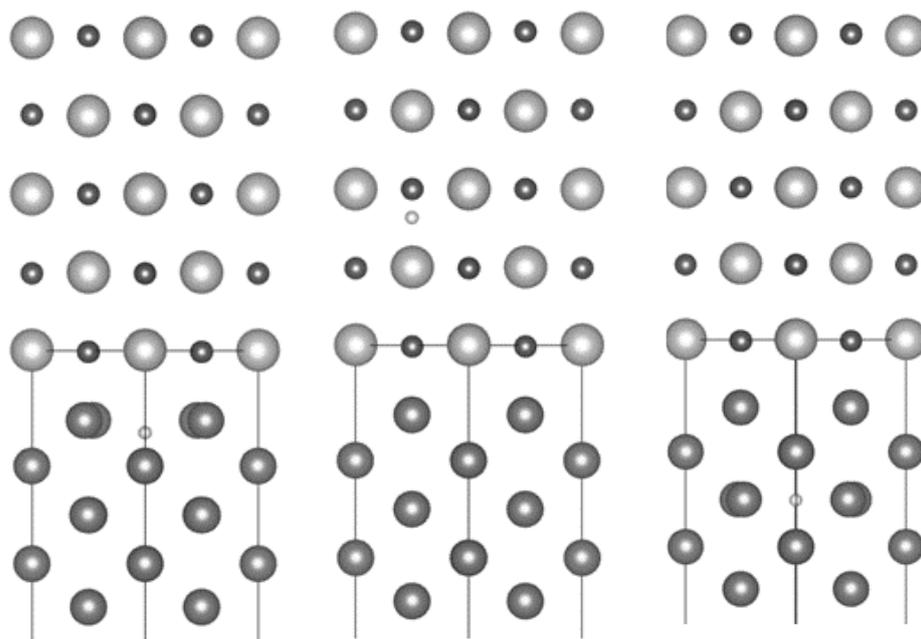


Fig.3.4.3 Stable sites of trapped hydrogen atoms in TiC/bcc-Fe superlattice.

left) interface      center) TiC interstitial      right) bcc-Fe interstitial  
Large white, small black, grays and small white spheres are Ti, C, Fe and H respectively.

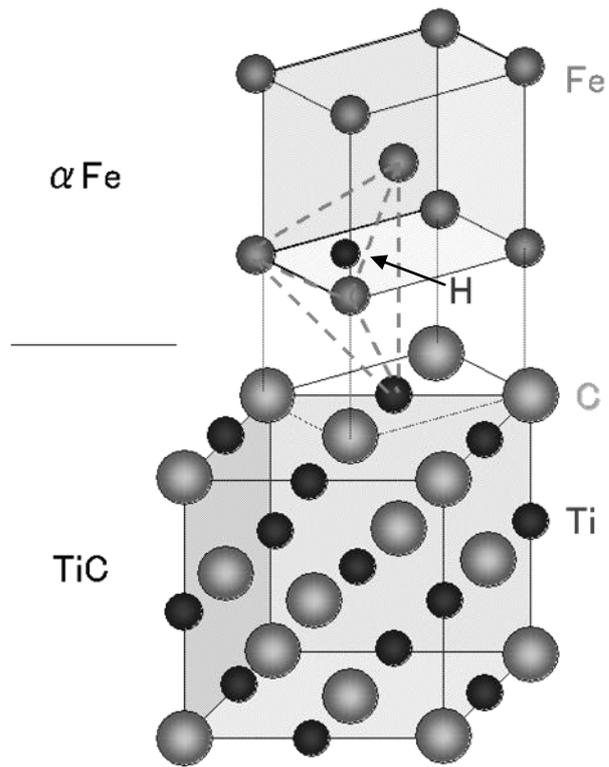


Fig. 3.4.4 Stable site of a hydrogen at TiC/bcc-Fe interface

### 3. 5 第3章の考察

bcc-Fe 中の NaCl 型炭化物の Fig. 3.5.1 に示すサイトの水素トラップエネルギーを表 3.5.1 にまとめた。TiC、V<sub>4</sub>C<sub>3</sub>ともに、整合歪みによるトラップエネルギーは 30kJ/mol 以下で小さく、有効ではない。また、両者共に C 空孔のトラップエネルギーは 100kJ/mol より大きく、強いトラップサイトとなり得る。しかし、共に格子間のエネルギーが bcc-Fe よりも大きく、水素が進入しにくい。また、TiC には C 空孔が少ないので、TiC 中の C 空孔も水素トラップサイトとして有効ではないと考えられる。一方、V<sub>4</sub>C<sub>3</sub>は C 空孔を多く含むものの、格子間のエネルギーが 100kJ/mol 以上あり、拡散障壁が高いため、界面近傍の C 空孔のみがトラップサイトとして有効と考えられる。整合界面は、TiC は 48kJ/mol のトラップエネルギーを持ち、有効なトラップサイトと考えられる。一方、V<sub>4</sub>C<sub>3</sub>の場合は、トラップ能力はない。これらのことから、TiC は整合界面、V<sub>4</sub>C<sub>3</sub>は界面近傍の C 空孔が有効な水素トラップであると考えられる。

本研究では扱わなかった側面の非整合面は、整合歪み分布の計算結果から、側面が圧縮場となるため、水素をトラップし難いと推定される。殊に、母相の空孔を吸収して、厚み方向の膨張が小さい場合、圧縮場がより大きく、水素トラップ能をより低下させると考えられる。

ミスフィット転位を伴う半整合界面では、界面での原子間距離が大きくなることや転位の部分では、Fig. 3.4.1 の界面の Fe 原子は金属原子と隣接する場合に相当し、C 原子が 5 個の金属原子でしか囲まれないため、水素原子が共有結合的に C 原子と結合して、安定化する可能性があると考えられる。

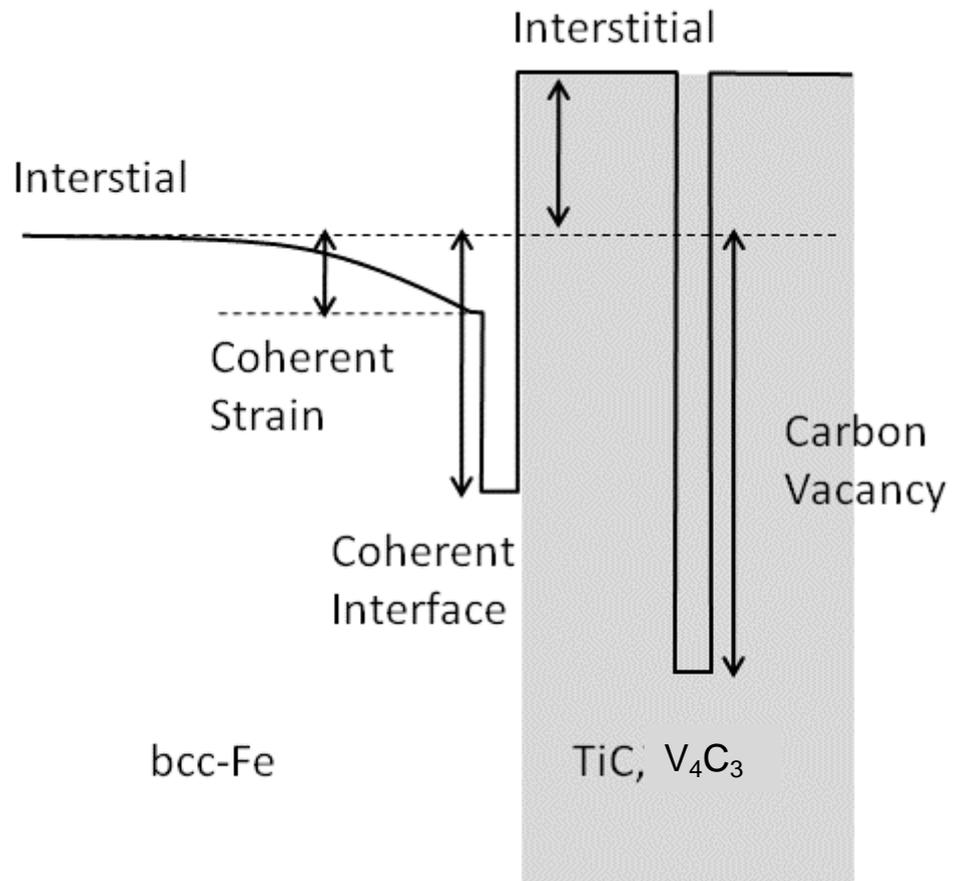


Fig. 3.5.1 Schematic diagram of hydrogen trap sites in NaCl type carbide in bcc-Fe

Table 3.5.1 Trap energy of hydrogen by  $V_4C_3$  and TiC in bcc-Fe  
The energy unit is kJ/mol.

	$V_4C_3$	TiC
<b>Coherent strain</b>	< 15	<29
<b>Interstitial site</b>	-106	-58
<b>C vacancy</b>	116	125
<b>Coherent interface</b>	-6	48

高橋ら<sup>34)</sup>が最近開発した手法によって、微小な TiC や炭化物を含む鋼材に重水素をチャージして、3 DAP によって、重水素の三次元分布を原子レベルで観測できるようになった。Fig. 3.5.2 と Fig. 3.5.3 にその観察像を示す。TiC では、整合界面に重水素が観察されるが、側面には重水素が観察されない。フェライト中にも重水素が観察されるが、整合ひずみの大きいエッジ部や TiC 整合界面近傍に集中的に観察されてはいない。V<sub>4</sub>C<sub>3</sub> でも同様であるが、小さな炭化物では界面や内部には観察されていない。

この観察においては、水素チャージ後急冷して、数十 K の極低温で測定している。試料の針先端部の直径は 100nm 程度であり、深いトラップサイトにトラップされた重水素でなければ、観測することは困難である。このため、トラップエネルギーの小さな整合歪場では、重水素は観察されていないと考えられる。側面は、大きな圧縮場であるために、トラップエネルギーが小さく、観察されなかったと解釈できる。TiC および V<sub>4</sub>C<sub>3</sub> の内部は、C 空孔が大きなトラップエネルギーを有するが、TiC では空孔の数が少なく、V<sub>4</sub>C<sub>3</sub> では拡散障壁が高いために、有効なトラップサイトとならならず、観測されていないと解釈できる。

TiC の整合界面にのみ重水素がトラップされており、計算で得られた整合界面のトラップサイトまたはミスフィット転位または表面の C 空孔と考えられる。計算で得られたトラップエネルギーは整合ひずみよりも大きいものの、通常の粒界程度であり、この観測では捉えられない可能性がある。その場合は、C 空孔かミスフィット転位と考えられる。

一方、TDA 測定から報告されている TiC 炭化物の水素のトラップエネルギーが約 30-60kJ/mol の範囲にあり、脱離の活性化エネルギーが約 90 kJ/mol という報告<sup>22)</sup>もある。計算で得られた整合界面のトラップエネルギーが、報告のものと一致するが、脱離エネルギーは一致しない。

V<sub>4</sub>C<sub>3</sub> も同様に整合界面にのみ重水素が観測されているが、TiC と異なりサイズの小さな炭化物では観測できていない。このことから、観測で捉えられたトラップサイトはミスフィット転位である可能性が高い。V<sub>4</sub>C<sub>3</sub> では、C 空孔の数は多いものの、薄い場合や表面でのトラップエネルギーが小さいと推定される。

一方、TDA 測定による報告<sup>33)</sup>では、V 以外の金属を含む V 炭化物の脱離の活性化エネルギーは 30~35 kJ/mol であり、歪み場のトラップよりも大きく、C 空孔よりもかなり小さい。この実験結果との対応については、合金化の効果をさらに取り入れて計算をする必要がある。

このように、計算結果は実験結果を十分に説明するものではないが、実験

の方も、析出形態の違い、実験手法の違いがあり、統一的な結果にはなっていない。本研究のような第一原理計算は、水素のトラップ状態の有力なツールであり、析出形態の違いや実験手法の違いを含めた統一的理解を進めるには、より大規模な第一原理計算が必要となり、今後の課題である

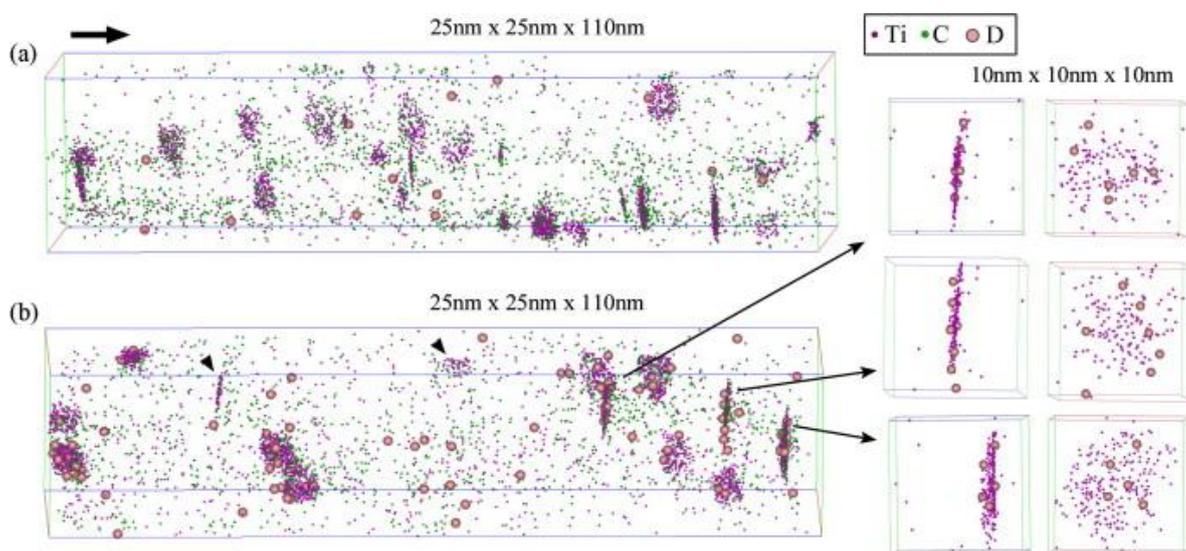


Fig. 3.5.2 Three dimensional distribution of deuteriums trapped by TiC in bcc-Fe observed by 3DAP<sup>3)</sup>

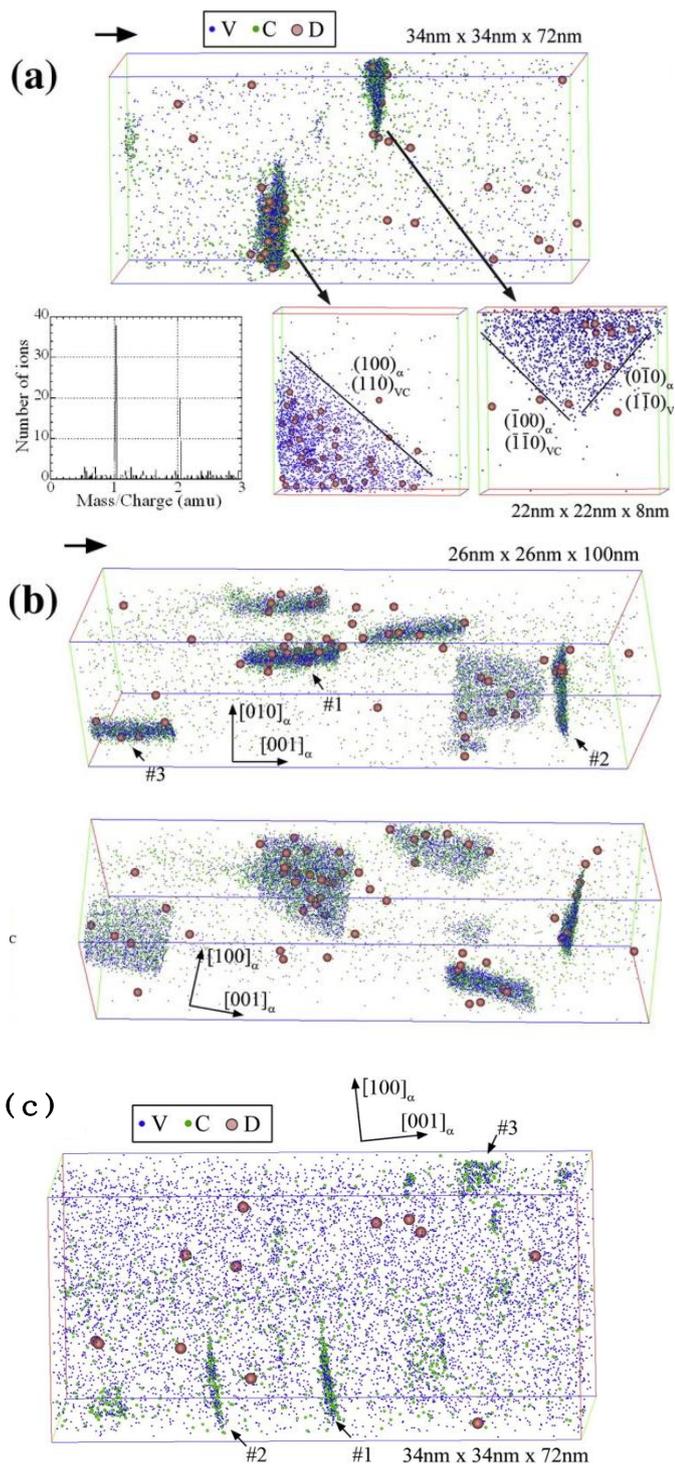


Fig. 3.5.3 Three dimensional distribution of deuteriums trapped by  $V_4C_3$  in bcc-Fe observed by 3DAP <sup>4)</sup>  
 (a)  $V_4C_3$  with 20nm in diameter (b) another  $V_4C_3$  with 20nm in diameter  
 (c)  $V_4C_3$  with less than 10nm in diameter

## 第4章 セメンタイトによる水素トラップ状態

### 4. 1 bcc-Fe 中のセメンタイト

セメンタイトは Fig. 4.1.1 に示した結晶構造を持ち、ユニットセル中に 4 個の炭素原子を含んでいる。各炭素原子は 6 個の鉄原子が頂点となる三角柱のほぼ中央に位置する。各三角柱は 2 個の三角柱とそれぞれ稜線を共有し、2 個の三角柱とそれぞれ頂点を共有する形で、層状のネットワークを形成している。この層が、Fig. 4.1.1 の上下方向に重なって、結晶を成している。全ての鉄原子は、二つの三角柱を共有することになる。

フェライト (bcc-Fe) 中のセメンタイトは、パーライトと呼ばれるフェライトとセメンタイトが互いに層状に相分離するラメラ構造と、フェライトあるいはオーステナイト中に析出物として孤立した状態との二つに分類される。セメンタイト分率の多いパーライト相の水素トラップ状態については、多くの実験がなされており、TDA の実験では、生成後のパーライト相では、シングルピークとなり、加工を加えていくと、元のピークはほとんど変化しないが、高温側に新たにピークが現れることが知られている<sup>27)</sup>。Hong ら<sup>28)</sup>は、低温側のピークは、水素透過実験から、10.85kJ/mol のトラップエネルギーを持ち、界面が原因であろうと推定している。南雲ら<sup>29)</sup>と Kim<sup>30)</sup>らも TDA の実験から、加工前の単一ピーク即ち低温ピークは、界面と対応していると結論している。Wei ら<sup>31)</sup>はマルテンサイト中のセメンタイトは転位や粒界に比べてトラップ能は小さいとした。花田<sup>32)</sup>と秋山<sup>33)</sup>は、焼きなましマルテンサイトについて、トリチウム・オートラジオグラフィやマイクロプリント法で水素分布を観察し、フェライトにのみ水素が分布する結果を得ている。高井ら<sup>34)</sup>は、パーライトの TDA の実験から、加工前の単一ピークは 20-46kJ/mol のトラップエネルギーであり、加工後に現れる高温側のピークは 64-93kJ/mol のトラップエネルギーに対応することを示した。

高井らを含む研究者らが、低温側のピークはセメンタイト/フェライト界面起因で高温側のピークは加工によって界面に生じた転位やセメンタイト中に発生した粒界が起因であろうと推測されている。しかしながら、実際にトラップ状態がそうであるかどうかは検証されていない。

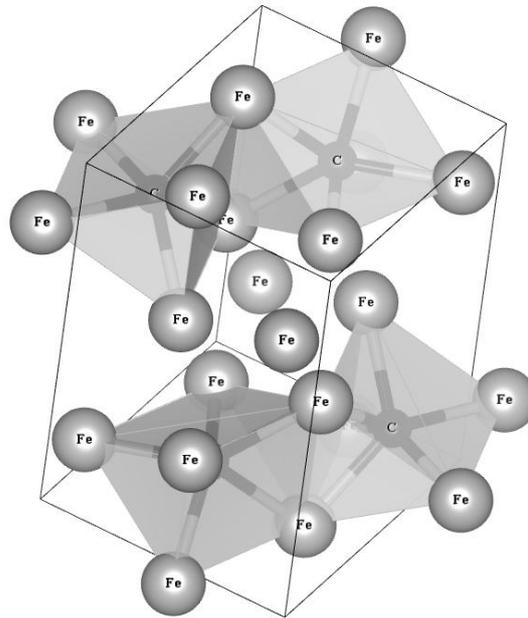


Fig. 4.1.1 Crystal structure of cementite

また、パーライト中のセメンタイトとフェライトとの結晶方位関係も調べられている。この方位関係は強いものではなく、いくつかの方位関係があることが報告されているが、代表的な方位関係は以下の3種類である。<sup>35)</sup>

Bagaryatsky

$$\begin{aligned}
 & [100]_{\theta} // [1\bar{1}0]_{\alpha} \\
 & [010]_{\theta} // [111]_{\alpha} \\
 & (001)_{\theta} // (11\bar{2})_{\alpha} (\text{Habit Plane})
 \end{aligned}$$

Isaichev

$$\begin{aligned}
 & [010]_{\theta} // [111]_{\alpha} \\
 & (101)_{\theta} // (11\bar{2})_{\alpha} (\text{Habit Plane})
 \end{aligned}$$

Pitsch-Petch

$$\begin{aligned}
 & [100]_{\theta} 2.6 \text{ deg from } [3\bar{1}\bar{1}]_{\alpha} \\
 & [010]_{\theta} 2.6 \text{ deg from } [13\bar{1}]_{\alpha} \\
 & [010]_{\theta} // [111]_{\alpha}
 \end{aligned}$$

ここで $\theta$ はセメンタイト相、 $\alpha$ はフェライト相を意味する。このうち最も多く報告されているのが Bagaryatsky の方位関係である。Bagaryatsky の方位関係において、 $[010]_{\theta} // [111]_{\alpha}$  の格子ミスマッチは 2.4% と小さいものの、

$[010]_0//[111]_\alpha$ の格子ミスマッチは 11.5%である。後者の格子ミスマッチは、整合界面を形成しうる 5%を越えており、観察されているように、非整合界面となる。

#### 4. 2 セメントイト中の水素トラップ状態

セメントイト中の水素のトラップ状態を決定するために、Fig. 4.1.1 に示したユニットセル中の空間の広いエリアに水素原子を置き、構造のエネルギーが極小となるように、構造緩和させた。その結果、得られた安定位置および準安定位置を、Fig. 4.2.1 に示す。対称性を考慮すると、安定サイトは、6個の Fe 原子に囲まれた O サイトであり、4個の Fe 原子で囲まれた3種類の準安定サイト  $T_1, T_2, T_3$  があることが分かった。C 原子の近傍には安定サイトも準安定サイトもないことが分かる。さらに、これらのサイト間の拡散経路を Fig. 図 4.2.2 に示した。O サイトから隣接した O サイトに移動するには、 $T_1-T_3-T_1$ の経路 A と  $T_1-T_2$ の経路 B の二種類ある。経路 B は、前節で述べた二つの三角柱の層の間を拡散する経路であり、経路 A は三角中の層の中を貫通する経路である。したがって、三次元的に拡散するには、両方の経路を拡散する必要がある。

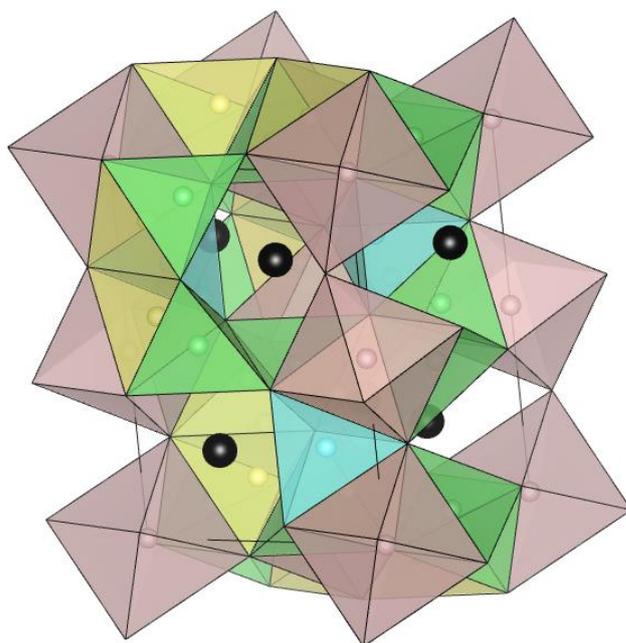


Fig. 4.2.1 Stable sites and metastable sites of hydrogen in cementite  
Center of pink octahedron, center of yellow tetrahedron, center of green tetrahedron and center of blue tetrahedron are O site, T<sub>1</sub> site, T<sub>2</sub> site and T<sub>3</sub> site respectively. Black spheres and corners of polyhedrons are C and Fe respectively.

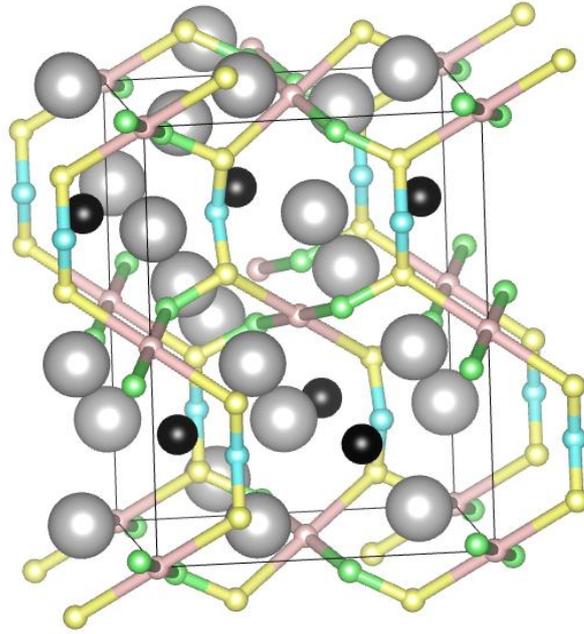


Fig.4.2.2 Diffusion path of hydrogen between stable sites and metastable sites.

Pink spheres, yellow spheres, green spheres, blue spheres, black spheres and white spheres are O sites  $T_1$  site,  $T_2$  sites,  $T_3$  sites, C atoms and Fe atoms respectively.

これらの経路での拡散障壁を評価するために、2.4 節で示した NEB 法によって、各サイト間のポテンシャルの変化を計算した。その結果を、Fig. 4.2.3 に示す。安定な O サイトから脱出する経路のうち O→T<sub>1</sub> の障壁 54.7kJ/mol が最も低く、これを超える程度の温度であれば、T<sub>1</sub> サイトに他の T<sub>1</sub>→T<sub>2</sub>、T<sub>2</sub>→O、T<sub>1</sub>→T<sub>3</sub>、T<sub>3</sub>→T<sub>1</sub>、T<sub>1</sub>→O の拡散障壁はいずれも、容易に乗り越えられる。従って、実効的な拡散障壁は O→T<sub>1</sub> の障壁 54.7kJ/mol だと考えられる。

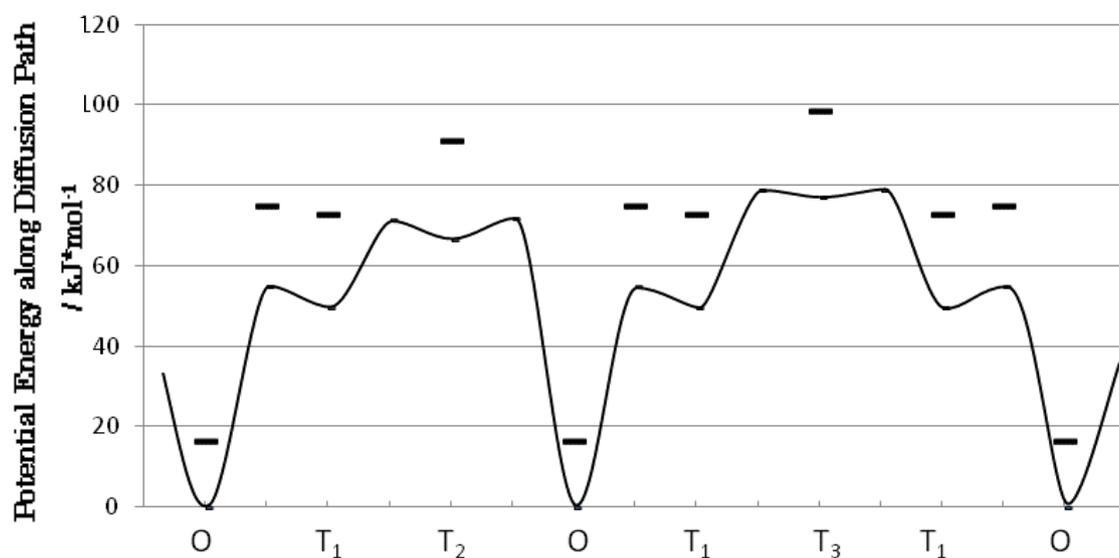


Fig. 4.2.3 Schematic diagram of potential energy of hydrogen stable and various metastable sites in cementite

‘—’ are potential energy at each sites and saddle points between O site and T<sub>1</sub> site.

拡散障壁が 10kJ/mol 以下の小さい場合があるので、零点振動の影響をさらに考慮した。2.5 節の方法に従って計算した零点振動補正の結果を表 4.2.1 にまとめた。零点振動補正の大きさはいずれも 20kJ/mol で、補正によるエネルギー差の差異は 10kJ/mol 以下なので、元のエネルギー差が大きいときには、零点振動の影響は小さいことが分かる。しかしながら、T<sub>1</sub> サイトと O-T<sub>1</sub> 間の鞍点とのエネルギー差はわずか 2.2kJ/mol となり、計算誤差程度であることから、T<sub>1</sub> サイトが必ずしも準安定とはならない可能性も考えられる。その場合には、実効的な拡散障壁のエネルギーは T<sub>1</sub>-T<sub>2</sub> 間の鞍点の高さとなり、約 70kJ/mol と大きくなる。

Table 4.2.1 Energy difference between each metastable sites and stable O site and zero point energy at each sites. Upper column and lower column are the energy differences before zero point energy correction and after that respectively

	O	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>	O-T <sub>1</sub>
relative energy /k*mol <sup>-1</sup>	0.0	49.4	66.6	76.9	54.7
ZPE (zero point energy) /k*mol <sup>-1</sup>	16.4	23.4	24.5	21.7	20.3
relative energy with ZPE correction /k*mol <sup>-1</sup>	0.0	56.4	74.7	82.2	58.6

#### 4. 3 セメンタイト/フェライト界面の水素トラップ状態

セメンタイト/フェライト界面の水素トラップ状態を解析するために、以下に述べる超格子モデルを用いた。セメンタイト/フェライト間の結晶方位関係は、報告例の多い Bagaryatsky の対応関係を用いた。4.1 節に述べたように、セメンタイト/フェライト界面は非整合であるが、第一原理計算できるように整合界面として取り扱った。界面に平行なユニットセルの長さはセメンタイトと同じとし、垂直方向のユニットセルの長さは、トータルエネルギーが最小となる長さとした。セメンタイト層はセメンタイトのユニットセルと同じにとり、フェライト相が上下でうまくセメンタイト層と繋がるように 6 原子層とした。セメンタイトとフェライトとの相対的な位置関係は、エネルギーが最小となるように、格子緩和させることで、Fig. 4.3.1 の超格子を得た。

フェライト相は歪んでいるので、2.2 節で述べた方法に従って、歪んでいないフェライト中格子間とのエネルギー差を求めた。この際に用いたフェライト単相の計算セルを Fig. 4.3.2 に示した。この歪み場でも、安定な格子間位置は T サイトであった。

セメンタイト格子間サイトおよびフェライト格子間サイトは界面から最も離れた位置の近くに水素を置き、格子緩和して、安定位置を求めた。界面には、空間の広い数箇所に水素を置き、格子緩和し、非等価な安定位置を求めた。さらに、2.4 節の方法で、各サイトの零点振動補正を行った。

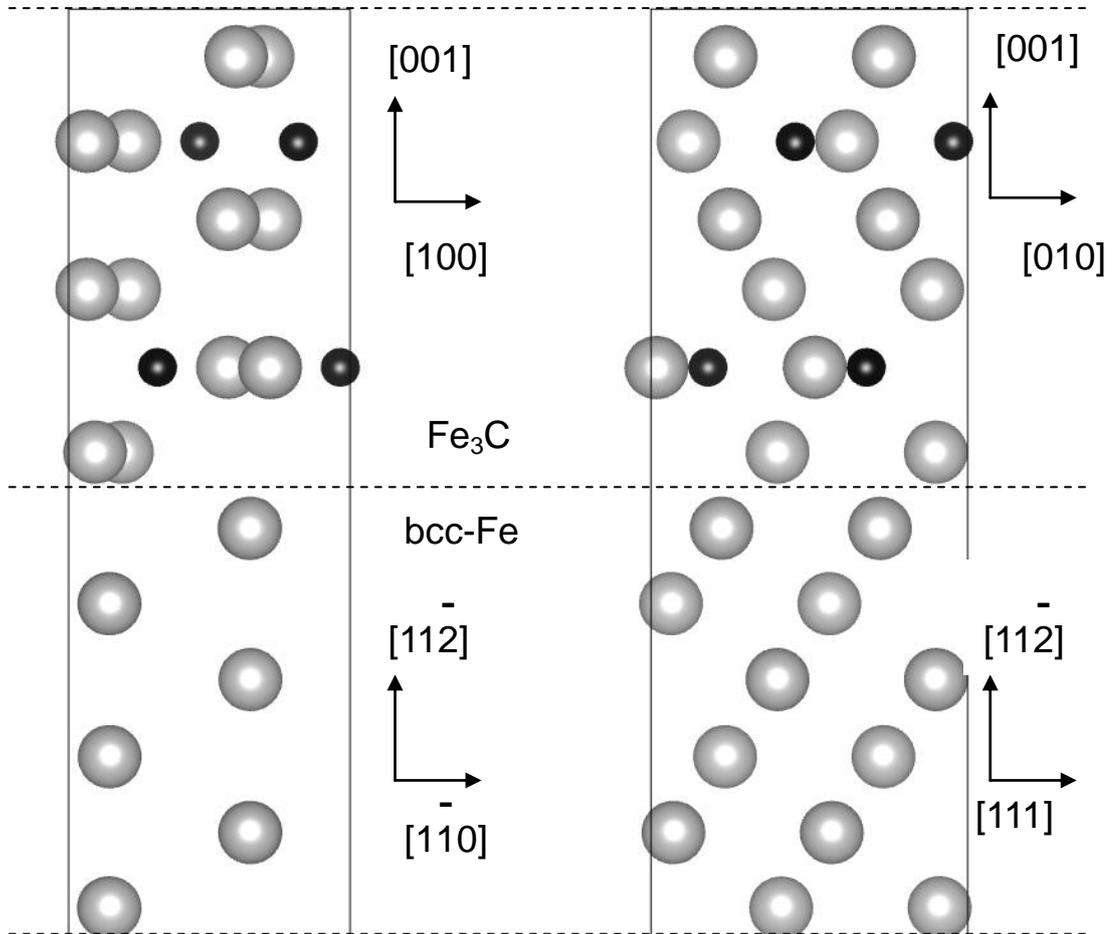


Fig. 4.3.1 Structure of cementite/ferrite superlattice  
White and black spheres are Fe and C respectively.

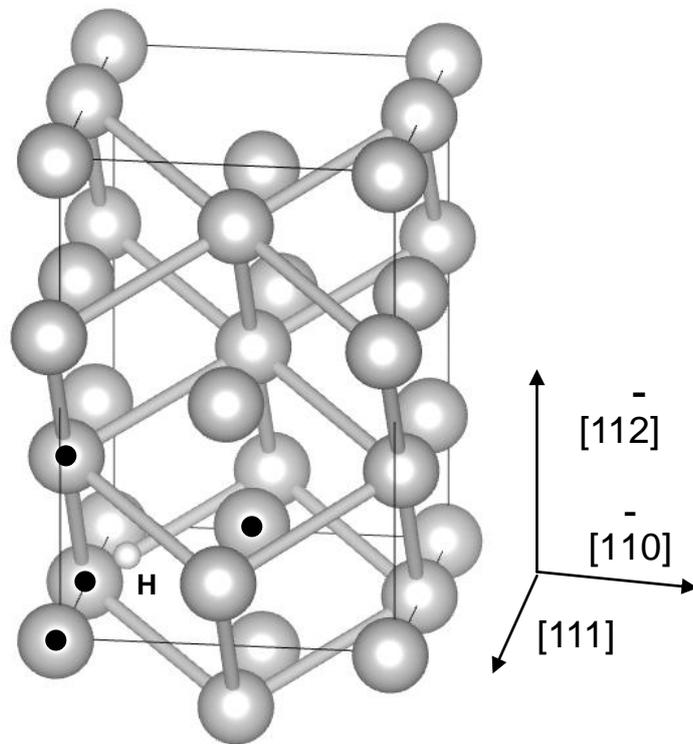


Fig.4.3.2 Unit cell used for the calculation of effects of uniform strain in ferrite

Big and small spheres are Fe and C respectively. Fe atoms are connected between second nearest neighbors to clarify bcc unit cell. Black circles are Fe atoms near H atom.

計算で得られた超格子での水素の安定サイトを Fig. 4.3.3 に示す。セメントタイト中とフェライト中は、各バルクの計算で得られた安定サイトと一致する。界面は、2種類の安定サイトが見つかった。2.2節の(1)式の( $E_{It} - E_{If}$ )および( $E_{sf} - E_{uf}$ )の計算結果を表 4.3.1 に示した。界面では、場所によりトラップエネルギーが大きく異なることが分かる。零点振動エネルギーはNaCl型炭化物の場合と同様に、約 20kJ/mol で相対的な変化は小さい。

歪みと零点補正後のエネルギー差を比較すると、セメントタイト内部は 40.8kJ/mol のトラップエネルギーを持つ。仮想的な整合界面は、(b)の界面サイトのように 47.4kJ/mol のトラップエネルギーを持つが、トラップ能を持たない(c)のようなサイトもあることが分かった。

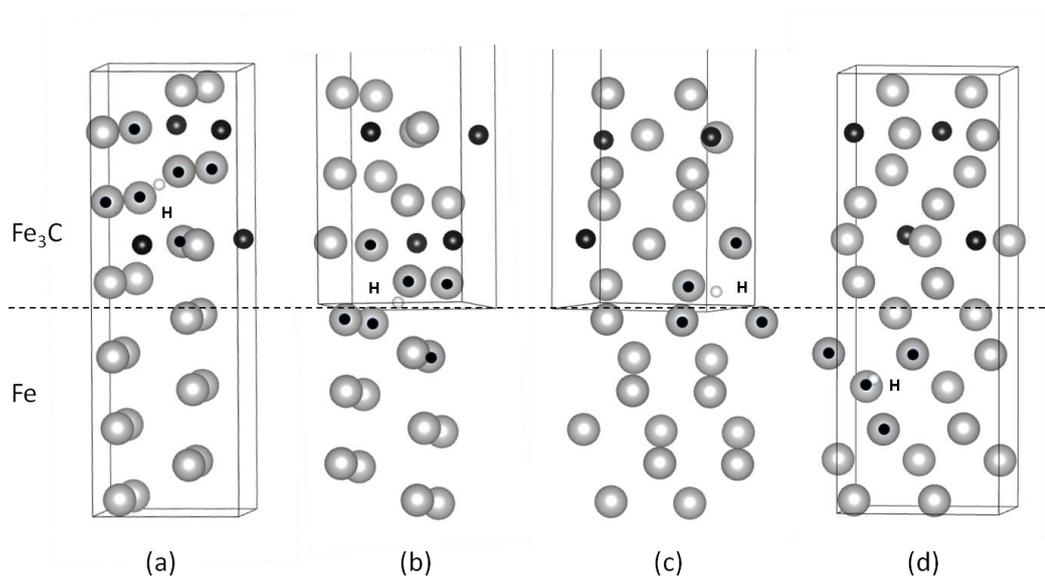


Fig. 4.3.3 Stable sites of hydrogen in cementite/ferrite interface

(a)interstitial sites in cementite (b)interface site (c)another interface site (d)interstitial site in ferrite

Gray, black and small white spheres are Fe, C and H respectively. Black circles are Fe atoms near H atom.

Table 4.3.1 Relative energy of hydrogen in superlattice and ferrite, and zeropoint energy at each sites.

cell	superlattice ( $E_{lt} - E_{lf}$ )				ferrite cell ( $E_{sf} - E_{uf}$ )	
site	cementite	interface1	interface2	ferrite	strained	unstrained
relative energy /k*mol <sup>-1</sup>	0.2	-5.0	28.4	0.0	-33.5	0.0
ZPE (zero point energy) /k*mol <sup>-1</sup>	16.3	14.9	23.4	20.8	20.7	23.7
relative energy with ZPE correction /k*mol <sup>-1</sup>	-4.3	-10.9	31.0	0.0	-36.5	0.0
relative energy with ZPE correction /k*mol <sup>-1</sup> reference=unstrained ferrite cell	$(E_{lt} - E_{lf}) + (E_{sf} - E_{uf})$				$(E_{sf} - E_{uf})$	
	-40.8	-47.4	-5.5	-36.5	-36.5	0.0

#### 4. 4 第4章の考察

以上の計算結果から、セメンタイト内部の O サイトは 40.8kJ/mol のトラップエネルギーを持つが、拡散するには、58.6kJ/mol の O→T<sub>1</sub> への拡散障壁を越える必要がある。T<sub>1</sub> が準安定サイトでないと仮定すると、拡散障壁は約 70kJ/mol となり、拡散がより困難となる。したがって、セメンタイト界面近傍を除けば、セメンタイト内部の O サイトは有効なトラップサイトとはならないと考えられる。

次に、セメンタイト/フェライト非整合界面のトラップ状態を考察するために、セメンタイトとフェライト系での水素に対するポテンシャルエネルギーについて、考察する。Fig. 4.3.3 に、各安定サイトを囲む Fe 原子を示している。(b)の界面サイトは、6個の Fe 原子で囲まれ、(a)のセメンタイト内部の O サイトと類似しており、そのトラップエネルギーはほぼ同じである。一方、(c)の界面サイトは 4 個の Fe 原子に囲まれ、(d)のフェライト中の T サイトと類似しているが、トラップエネルギーは大きく異なる。(c)と(d)の差は、4 個の Fe 原子で形成される 4 面体の近傍に、C 原子が何個存在するかが、関係しているとする、そのエネルギーの差を説明できる。C の存在を考慮すると、(c)の界面サイトは、むしろ、C 原子を周囲に多く持つセメンタイト内部の T サイトと類似していると考えられ、トラップエネルギーも類似している。

水素が O サイトにあるときのセメンタイトの電子状態密度を Fig. 4.4.1 に示す。H の 1s 軌道、C の 2s、2p 軌道は、Fe の 3d 軌道より、低エネルギー側にあるため、H 原子も C 原子も、周囲の Fe 原子から電子を奪い、共に負イオンになっていると考えられる。従って、H 原子は、フェライト中と同様に電子濃度の薄く空間の広い位置の方が安定で、さらに、C 原子が近接しない方がより安定だと推定できる。ただし、C 原子近傍の金属原子が 6 個未満で、空間があれば、H 原子は C 原子と共有結合して、より安定化することも考えられる。

セメンタイト/フェライト非整合界面は、共に磁化した Fe 原子と C 原子で構成された不規則な界面なので、C 原子を多く含むフェライト粒界と類似していると考えられる。水素のトラップエネルギーが、Fe 原子で構成される空きスペースと近傍の C 原子の数でほぼ決定されるとすれば、非整合界面は、C 原子が偏析したフェライト粒界と同程度の水素トラップエネルギーを有すると考えられる。山口ら<sup>36)</sup>によれば、フェライト粒界では、C 原子と H 原子とが共に偏析する場合、C 原子が深いトラップサイトを優先的に占め、H の平均的なトラップエネルギーは浅くなるとしている。非整合界面も同様に考えると、水素のトラップエネルギーは通常の粒界偏析エネルギーより少

し小さくなり、TDA の低温側のピークのトラップエネルギー20-46kJ/mol と一致する。

次にパーライトを加工後に観測される高温側の 64-93kJ/mol の活性化エネルギーを持つピークについて考察する。パーライトを加工すると、セメンタイトとフェライトの層が共に薄くなる。このとき、フェライト中、特にセメンタイト/フェライト界面に転位が集積すると共に、セメンタイト内に粒界が発生する。転位の水素トラップエネルギーは 30kJ/mol 程度で、高温側のピークのエネルギーとは一致せず、むしろ低温側のピークの活性化エネルギーの中に含まれる。加工により発生するセメンタイト中の粒界のトラップエネルギーは、上記の水素原子のトラップエネルギーが周囲の Fe 原子と C 原子の配置でほぼ決定されることを考慮すると、C 原子が偏析したフェライト粒界と同等と考えられ、40kJ/mol 以下となり、高温側のピークの活性化エネルギーとは一致しない。しかし、セメンタイトの粒界内にトラップされた水素の拡散過程を考えると、セメンタイト内の O サイト間の拡散の活性化エネルギーと同程度と予想される。ただし、欠陥のないセメンタイトでは安定な O サイト間の距離が長いのに対して、加工後のセメンタイトの粒界では多数の O サイトに近い準安定サイトが存在する可能性があり、完全なセメンタイトよりも拡散し易いと予測される。この拡散の活性化エネルギーが、高温ピークの原因である可能性があると考えられる。

非整合な界面でのトラップエネルギーやセメンタイト粒界のトラップエネルギーや拡散過程に関する本モデルは、より大規模な第一原理計算などで検証する必要がある。

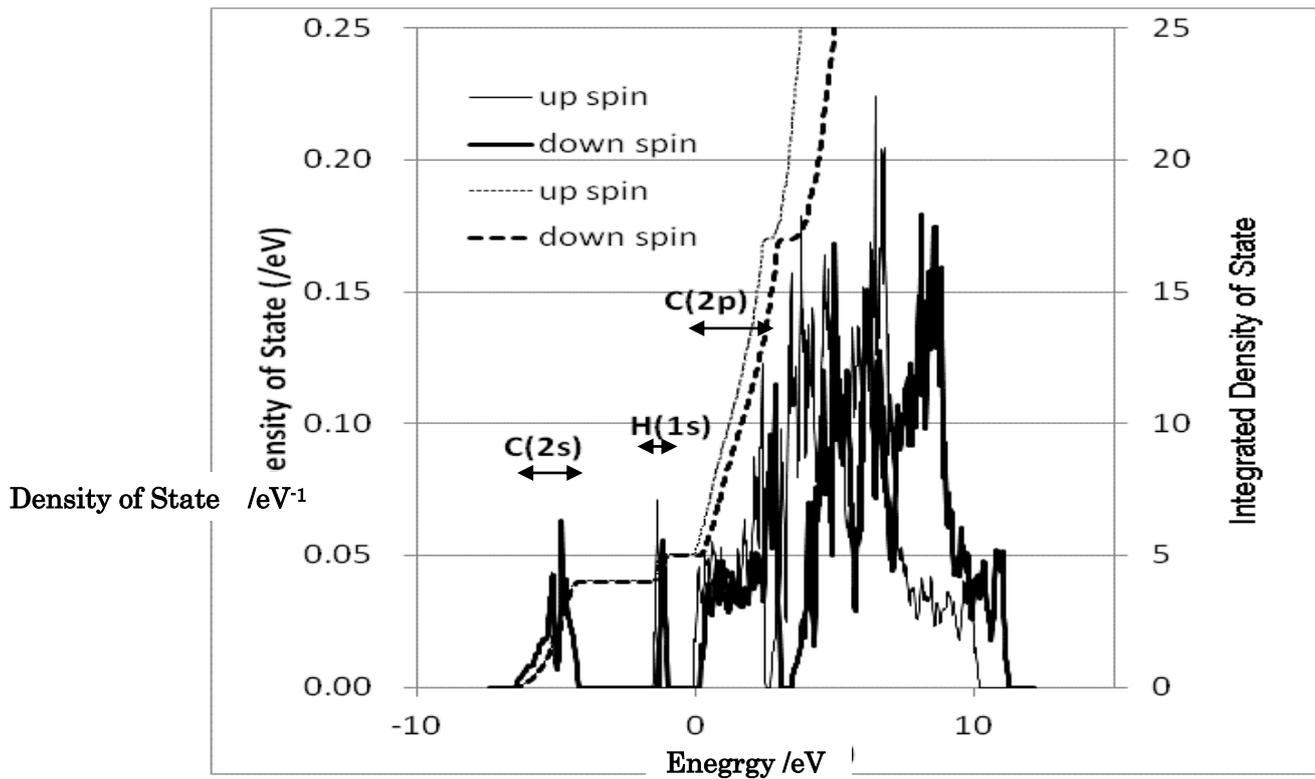


Fig. 4.4.1 Density of state and its integral of cementite with hydrogen at O site.

Solid lines and broken lines are density of state and its integral respectively.

## 第5章 鋼中の水素分布予測

### 5. 1 水素分布計算モデル

フェライト中の水素は、bcc-Fe の四面体位置に固溶しているが、3.2 節で述べたように、bcc-Fe の歪に応じて、固溶エネルギーが変化する。固溶エネルギーは主にはその体積変化の影響が大きいですが、Psiachos<sup>37)</sup>らが第一原理計算で示しているように歪量が大きいと非線形性や異方性の影響も大きくなる。その変化量は1 GPa 程度の応力で約 3kJ/mol であり、必ずしも大きくないが、そのサイト数の多さと固溶エネルギーの小ささのために、固溶量の変化は無視できない。一方、欠陥のトラップエネルギーの歪の影響は相対的に小さい。そこで、本研究では、歪場は固溶状態にのみ影響し、欠陥のトラップ状態には影響しないものとして扱った。

複数種の欠陥による水素トラップ量の時間変化は、局所平衡モデルにおいては、固溶水素と欠陥でのトラップ水素とが熱平衡状態にあると仮定する。すると、固溶水素の拡散が十分に速いと見なせる範囲内での欠陥によるトラップ水素量は、総水素量、欠陥量および温度で決まり、振動のエントロピーの違いを無視すれば、次式のように表わされる。

$$G = \varepsilon_{\text{int}}(\sigma)n_{\text{int}} + \sum_{l,i} \varepsilon_i^l n_i^l - kT \left\{ \ln \left( \frac{N_{\text{int}}!}{n_{\text{int}}!(N_{\text{int}} - n_{\text{int}})!} \right) + \sum_i \ln \left( \frac{N_i^l!}{\prod_l n_j^l! (N_i^l - \sum_l n_j^l)!} \right) \right\} \dots \dots \dots (7)$$

ただし、 $\varepsilon_{\text{int}}(\sigma)$ は歪み場  $\sigma$  中の母相鉄中の格子間水素のトラップエネルギー、 $n_{\text{int}}$ は母相鉄中の格子間水素の数、 $n_i^l$ は  $i$  種の欠陥の  $l$  番目の種類のサイトにトラップされた単位体積当たりの水素量、 $N_i^l$ は  $i$  種の欠陥の  $l$  番目の種類のサイトの単位体積当たりの量、 $n_{\text{int}}$ は単位体積当たりの固溶水素量、 $N_{\text{int}}$ は単位体積当たりの格子間位置の個数、 $\varepsilon_{\text{int}}(\sigma)$ は歪み場  $\sigma$  中の格子間水素のトラップエネルギーである。局所平衡状態は、トータルの水素濃度が一定の条件下で、この自由エネルギーが極小となるようにして、各欠陥へのトラップ量を求めればよい。到達した平衡状態は、各欠陥にトラップされた水素および固溶水素の化学ポテンシャルが等しい状態になっている。

温度変化や格子間水素量が変化した場合には、上記の熱平衡状態からずれてくるが、この時の欠陥からのトラップ、デトラップ速度は次式で与えられる。

$$\frac{\partial n_{int}}{\partial t} = \nabla(D\nabla n_{int}) \quad \dots \dots \dots (8)$$

$$n_{int} = c_{total} - \sum_{ik} n_i^k \quad \dots \dots \dots (9)$$

$$\frac{\partial n_i^k}{\partial t} = -\omega\sigma_i^k \left( n_i^k \left( 1 - \frac{n_{int}}{c_0} \right) \exp\left(-\frac{\varepsilon_i^k + \delta_i^k}{kT}\right) - \left( 1 - \frac{n_i^k}{N_i^k} \right) n_{int} \exp\left(-\frac{\delta_i^k}{kT}\right) \right) \quad \dots \dots \dots (10)$$

ただし、 $n_{total}$  は総水素濃度、 $n_{int}$  は格子間水素濃度、 $c_0$  は固溶水素濃度の pre-exponential factor、 $m_i^k$  は  $i$  番目の欠陥の  $k$  番目のトラップサイトにトラップされた水素の単位体積あたりの個数、 $\omega$  は水素の振動数、 $\sigma_i^k$  は  $i$  番目の欠陥の  $k$  番目のトラップサイトと固溶水素との反応断面積、 $\varepsilon_i^k$  は  $i$  番目の欠陥の  $k$  番目のトラップサイトのトラップエネルギー、 $\delta_i^k$  は  $i$  番目の欠陥の  $k$  番目のトラップサイトへのトラップの活性化エネルギー、 $N_i^k$  は  $i$  番目の欠陥の  $k$  番目のトラップサイトの単位体積あたりの濃度である。第一式は格子間水素の拡散方程式、第二式は格子間水素濃度とトラップされた水素濃度との関係式、第三式は  $n_i^k$  の時間発展を表す方程式で、第一項がトラップサイトから格子間へ脱離する速度、第二項が格子間からトラップサイトにトラップされる速度に対応している。

転位の場合、転位芯を中心に周囲に歪場によるトラップサイトが周りを囲んでおり、厳密にはこの不均一な空間配置を考慮した速度論的方程式を解く必要がある。しかしながら、これらの距離は nm 以下であり、転位芯以外の歪によるトラップエネルギーは小さいことと、水素の拡散の速さを考慮すると、室温以上では周囲の格子間から直接トラップサイトにトラップされたり、デトラップしたりするとして扱ってよい。

## 5. 2 複合欠陥トラップ状態の局所平衡モデルと速度論モデルの比較

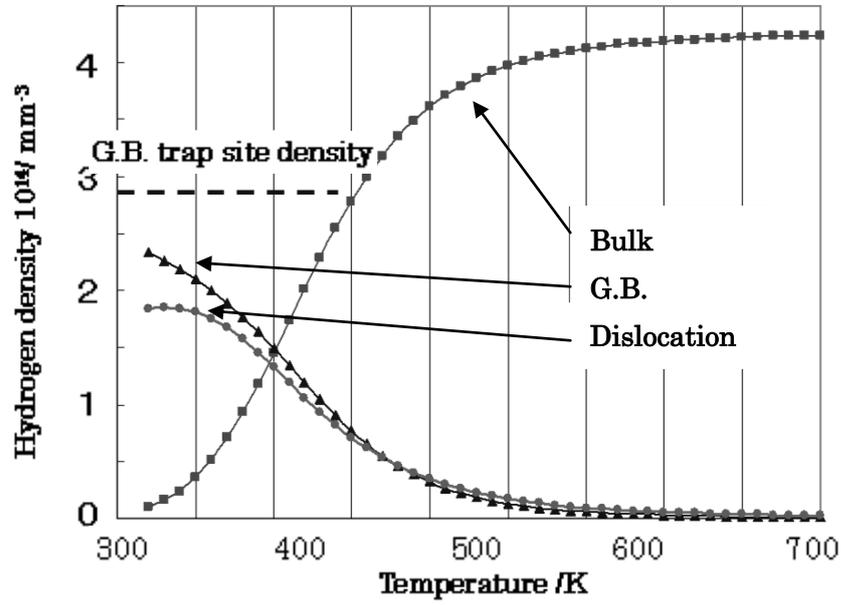
粒界への水素トラップ量に対する他の欠陥の影響を評価するために、粒界と

転位を内在する bcc-Fe において、結晶サイズと転位量の異なる場合の水素トラップの温度依存性を計算した。用いた水素トラップに関するトラップエネルギーは南雲がまとめた実験値<sup>38)</sup>を参考にして、Table 5.2.1 に示した値を使用し、トラップ密度は最近の第一原理計算の結果<sup>39)</sup>を参考にして決定した。単位体積当たりの総水素量は、溶接時に混入する水素の典型的な値である 2wppm とした。粒径 (10  $\mu\text{m}$ 、100  $\mu\text{m}$ ) と転位密度 ( $1 \times 10^{15}/\text{m}^2$ 、 $1 \times 10^{16}/\text{m}^2$ ) の系での水素の熱平衡分布の温度依存性を Fig. 5.2.1 にまとめた。

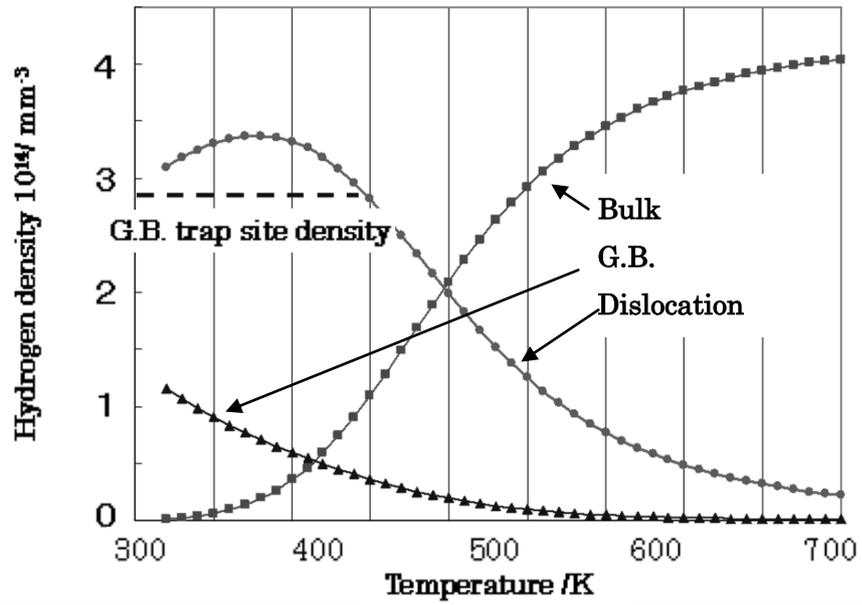
粒径が大きくなると、単位体積あたりの粒界面積が減少し、総水素トラップ量が減少するが、占有率は大きくなる。転位が増えると、粒界へのトラップ量は減少するが、低温になると、粒界の方に水素がよりトラップされるため、転位の効果は小さくなる。

Table 5.2.1 Trap energy of hydrogen by grain boundary and dislocation

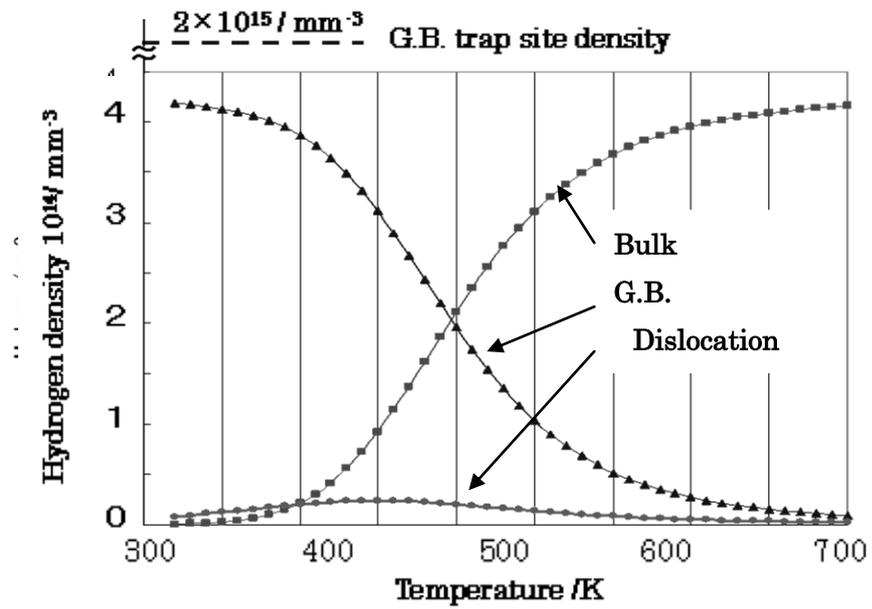
defect	grain boundary	dislocation
trap energy/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	40	30



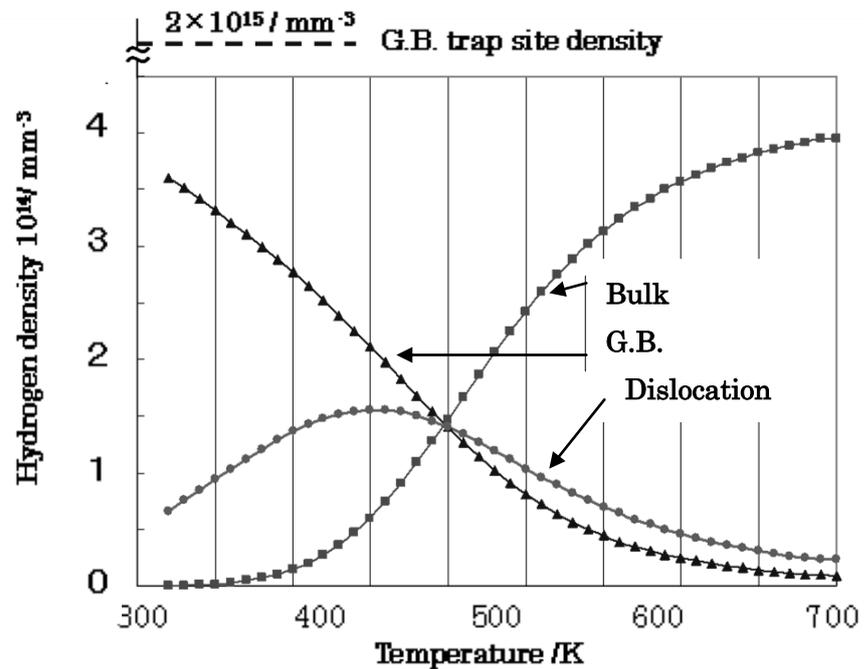
(a) Grain boundary diameter  $100 \mu\text{m}$ , dislocation density  $1 \times 10^{15}/\text{m}^2$



(b) Grain boundary diameter  $100 \mu\text{m}$ , dislocation density  $1 \times 10^{16}/\text{m}^2$



(c) Grain boundary diameter  $10 \mu\text{m}$ , dislocation density  $1 \times 10^{15}/\text{m}^2$



(d) Grain boundary diameter  $10 \mu\text{m}$ , dislocation density  $1 \times 10^{16}/\text{m}^2$

Fig. 5.2.1 Temperature dependence of thermal equilibrium distribution of hydrogen in the system of grain boundary diameter ( $10 \mu\text{m}$ ,  $100 \mu\text{m}$ ) and dislocation density ( $1 \times 10^{15}/\text{m}^2$ ,  $1 \times 10^{16}/\text{m}^2$ ). Vertical axis is amount of hydrogen at each sites per unit volume. Blue broken lines are the level of hydrogen capacity at grain boundary.

温度変化が急速に変化する場合には、局所平衡は必ずしも成り立たない。粒界や転位の場合に、どの程度の冷却速度になると、反応速度論的取り扱いが必要となるかを見積もるために、粒径  $100\ \mu\text{m}$  と転位密度  $10^{16}/\text{m}^2$  の場合で、冷却速度を大きくした計算を行った。水素の拡散係数は南雲がまとめた実験値<sup>38)</sup>の  $5.8 \times 10^{-8} \exp(-4.5[\text{kJ/mol}]/RT)[\text{m}^2/\text{s}]$  を用い、欠陥のトラップ障壁は拡散障壁と同じとし、トラップ水素の振動数は母相鉄の格子間と同等と仮定した。溶接プロセスは、冷却速度が大きい、大きくとも  $10,000\text{K/sec}$  程度であるが、図 5.2.2 に示すように  $30,000\text{K/sec}$  の冷却速度でも 1 割程度の差にしかならない。冷却過程では、浅いトラップサイトから深いトラップサイトへと水素が移動して、熱平衡分布になる。このとき律速するのは、転位からのデトラップ過程であり、 $30\text{kJ/mol}$  である。粒界よりも、深いトラップサイトを持つ欠陥がある場合には、欠陥の相対的な量にも依存するが、粒界からのデトラップ過程が律速することになる。転位や粒界は、いわゆる拡散性水素の原因であり、約  $50\text{kJ/mol}$  以下のトラップサイトに分類され、水素脆化の一指標となっており、熱的挙動も似ていることが知られている。通常プロセスでの温度変化においては、拡散性水素は局所平衡が成り立つと考えられる。

しかし、非拡散性水素に分類されるような深いトラップサイトについては、反応速度論に基づく計算が必要である。また、オーステナイト相のように拡散の遅い相がある場合には、その拡散を考慮する必要がある。その際に、形状や空間分布がどのように全体の拡散に影響を与えるかを次節で述べる。

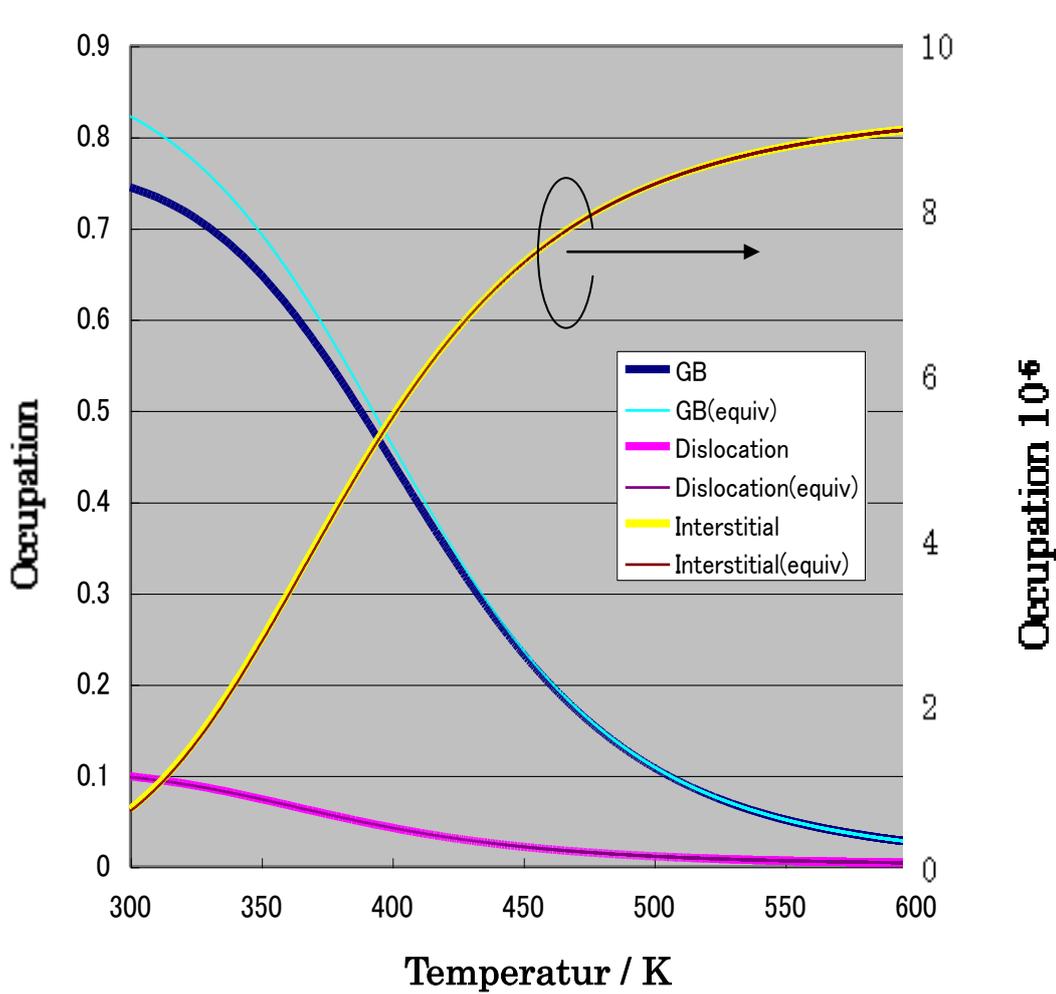


Table 5.2.2 Thermal equilibrium distribution and non-equilibrium distribution during cooling at 30,000K/sec in cooling rate for the system whose grain size is 100  $\mu$  m and dislocation density is  $1 \times 10^{15}/m^2$ . Vertical axis is hydrogen occupancy at each site.

### 5. 3 欠陥の不均一分布の影響の評価

オーステナイト相はフェライト相に比べて、水素の固溶度が数倍大きく、水素の拡散係数が1桁以上小さいため、オーステナイト相は拡散障壁になると共に、水素のバッファとしても働く。したがって、オーステナイト相の形状や分布は、水素の拡散やトラップサイトへの分配の動的挙動に大きく影響すると考えられる。また、パーライト相も、水素の拡散障壁となるセメンタイトが層状に分布しており、熱処理によってセメンタイト相が球状化した場合とでは、拡散挙動が大きく異なると考えられる。粒界水素量を予測するには、このような不均一に分布する異相の影響を考慮する必要がある。

そこで、水素の拡散挙動に対して、拡散障壁となる相の形状がどのような影響を与えるかを、フェライト相中のオーステナイト相を例に、差分法計算により評価した。

フェライト/オーステナイト界面に深いトラップサイトがあると仮定した場合、下記に示すように、粒界でのトラップ・デトラップの効果を考慮した。

1) 粒界に接する $\gamma$ 側のセル:

$$\begin{aligned} \Delta x \cdot \dot{C}_n &= D_\gamma \frac{C_{n-1} - C_n}{\Delta x} \\ &+ \omega d^2 \left\{ C_I (1 - C_n / C_\gamma^0) \exp\left(-\frac{\varepsilon_d + \varepsilon_I - \varepsilon_\gamma}{kT}\right) - (1 - C_I / C_I^0) C_n \exp\left(-\frac{\varepsilon_d}{kT}\right) \right\} \\ &\dots \dots \dots (11) \end{aligned}$$

2) 粒界に接する $\alpha$ 側のセル:

$$\begin{aligned} \Delta x \cdot \dot{C}_n &= D_\alpha \frac{C_{n-1} - C_n}{\Delta x} \\ &+ \omega d^2 \left\{ C_I (1 - C_n / C_\alpha^0) \exp\left(-\frac{\varepsilon_d + \varepsilon_I - \varepsilon_\alpha}{kT}\right) - (1 - C_I / C_I^0) C_n \exp\left(-\frac{\varepsilon_d}{kT}\right) \right\} \\ &\dots \dots \dots (12) \end{aligned}$$

ただし、オーステナイト相、粒界、フェライト相の溶解度の pre-exponential factor を南雲のまとめたデータ<sup>38)</sup>に基づいて、それぞれ

$$C_\gamma^0 = 2.84 \times 10^{20} \quad C_I^0 = 2.0 \times 10^{20} \quad C_\alpha^0 = 1.85 \times 10^{20} \quad [\text{cm}^{-3}]$$

オーステナイト相、粒界、フェライト相のフェライト相との固溶エネルギー差をそれぞれ

$$\varepsilon_\gamma = 0.0003 \quad \varepsilon_I = 0.3 \quad \varepsilon_\alpha = 0 \quad [\text{eV}]$$

オーステナイト相、粒界、フェライト相のフェライト相に対する拡散係数をそれぞれ

$$D_\gamma = 4.41 \times 10^{-3} \exp(-6437.3/T) \quad D_I = 0. \quad D_\alpha = 5.8 \times$$

$$10^{-4} \exp(-541.35/T) \quad [\text{eV}]$$

水素の最近接の安定サイト間距離と粒界トラップの活性化エネルギーと水素の振動数をそれぞれ

$$d = 4.9 \times 10^{-8} \quad [\text{cm}] \quad \varepsilon_d = 0.03 \quad [\text{eV}]$$

$$\omega = 1.4 \times 10^{12} \quad [\text{sec}^{-1}]$$

計算メッシュのサイズを

$$\Delta x = 10^{-7} \quad [\text{cm}]$$

とした。粒界トラップがない場合の粒界での単位時間当たりのオーステナイト側とフェライト側の流量をそれぞれ

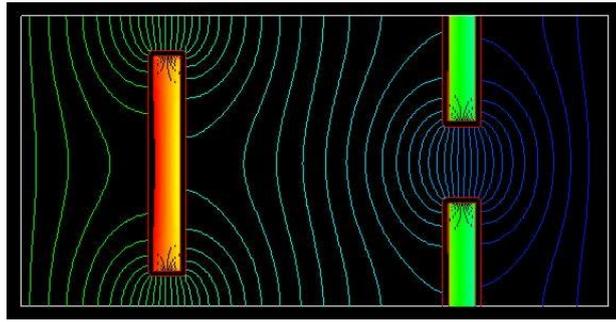
$$C_\gamma(C_\alpha^0 - C_\alpha)/C_\alpha^0 \cdot d^2 \omega \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon_d}{kT}\right)$$

$$C_\alpha(C_\gamma^0 - C_\gamma)/C_\gamma^0 \cdot d^2 \omega \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon_\gamma + \varepsilon_d}{kT}\right)$$

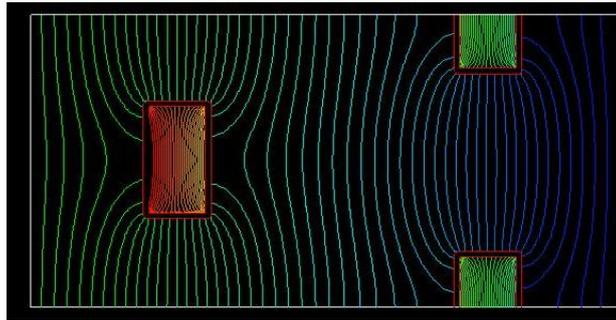
として、両者が等しいとした。

層状のオーステナイト相の空間配置について Fig. 5.3.1 のオーステナイト相の分率が同じ 4 種類で比較した。左端と右端での水素濃度をそれぞれ  $1.8 \times 10^{19} [\text{cm}^{-3}]$ 、 $0.9 \times 10^{19} [\text{cm}^{-3}]$ 、初期濃度を  $0.9 \times 10^{19} [\text{cm}^{-3}]$  として、左端での流量の時間変化を計算した。その結果を Fig. 5.3.2 に示す。オーステナイト相の空間分布によって、定常状態での流量が異なる、即ち、実効的拡散係数が異なることが分かる。また、定常状態に達する時間も異なり、ほぼ、実効的拡散係数と同じ傾向にある。オーステナイトとフェライト間の粒界のトラップサイトがあると、ない場合に比べて、定常状態の流量が減り、定常状態に達するまでの時間が大きくなることが分かる。Case4 の場合、定常状態に達するまでに不規則な変化が見られるが、拡散の速いフェライト相の幅が二種類あり、オーステナイト相の上下の界面に濃度差が生じて、オーステナイト相内に流れを生じさせるためである。

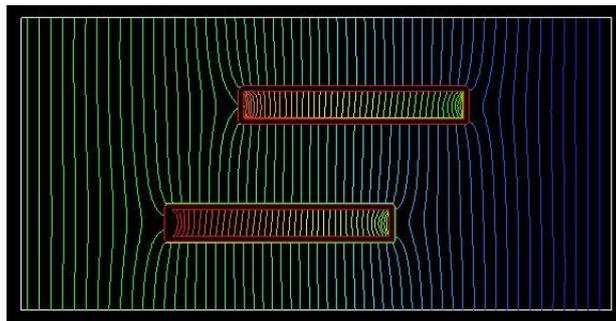
このように、オーステナイト相の空間分布によって、実効的拡散係数が異なることが分かる。したがって、マクロな水素分布の計算には、体積分率だけでなく、サイズや空間分布も考慮する必要がある。



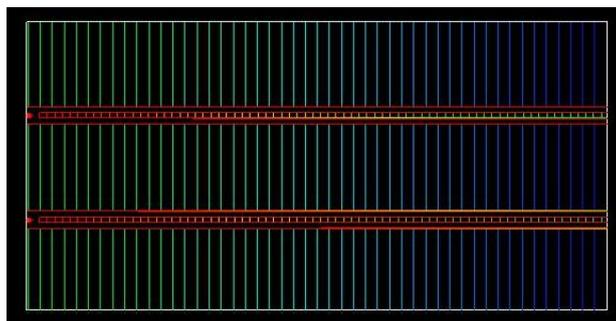
(a)



(b)



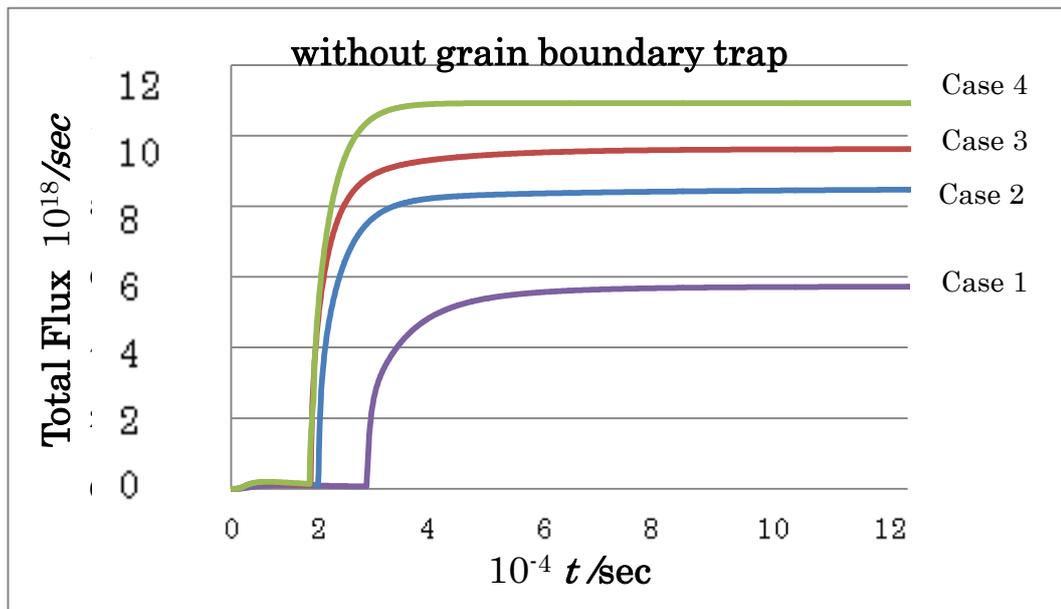
(c)



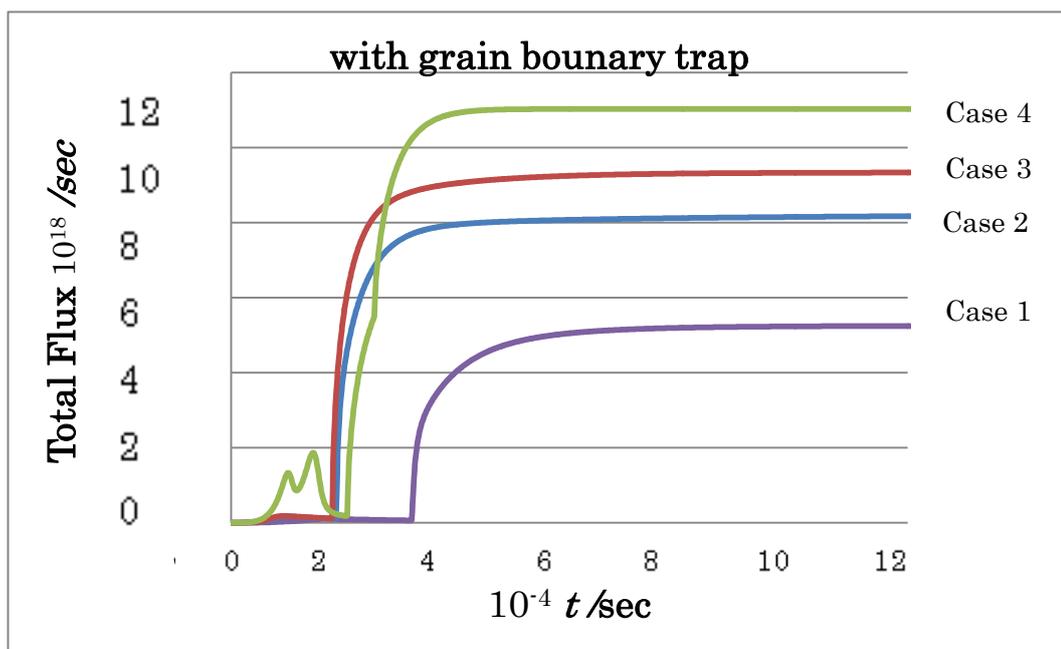
(d)

Fig. 5.3.1 Contour of hydrogen density at the steady state in the case with grain boundary trap.

(a),(b),(c) and (d) are case1,case2,case3 and case4 respectively. The areas enclosed by red or yellow region are austenite.



(a)



(b)

Fig. 5.3.2 Time dependence of total flux at right side in Fig. 5.3.1.

(a) without grain boundary trap    (b) with grain boundary trap

#### 5. 4 第5章の考察

転位と粒界が共存する系において、粒径や転位量に応じて、熱平衡の粒界水素量が変化する。したがって、多種類の欠陥を含む鋼材において、粒界水素量を予測するには、各欠陥の量を知る必要がある。粒界や転位などのいわゆる拡散性水素に分類される約  $50\text{kJ/mol}$  以下トラップエネルギーの欠陥にトラップされた水素量は、通常の冷却条件の範囲内では、局所平衡が成り立つと考えて良い。拡散性水素に分類される欠陥にトラップされた水素の場合、冷却速度や加熱速度が大きい場合には、動的な効果を考慮した方程式を用いて分配を計算する必要がある。局所平衡が成り立つ場合でも、固溶水素だけが拡散するので、マクロな拡散計算を行う場合には、実効的拡散係数、即ち、固溶水素の拡散係数 $\times$ (固溶水素量/総水素量)を拡散係数として用いる必要がある。

局所平衡が成立しない場合の計算には、トラップエネルギーだけではなく、デトラップの活性化エネルギーと共に欠陥に隣接する格子間サイト数などの反応断面積の詳細な情報が必要となる。これらを見積もるには、各欠陥に対する TDA 測定の詳細な解析によって、実効的な活性化エネルギーと反応断面積を決定する必要がある。また、その妥当性の理論的検証は、さらに大規模な第一原理計算によってなされる必要がある。

また、オーステナイト相やセメンタイトのように拡散の遅い相を内在する場合には、それらの量だけではなく、サイズや形状および空間分布の情報が必要となることが、5.3 節の結果から分かる。オーステナイト相のような拡散の遅い相は、拡散の障害として働くので、局所応力集中部への拡散のように、拡散を抑えたい場合には、粒界析出のように層状にかつ方位が拡散方向に垂直もしくはランダムになるように析出させることが有効であると考えられる。一方、拡散を阻害させたくない場合には、拡散方向に平行な層状もしくは球状の空間分布が有効と考えられる。

オーステナイト相は、フェライト相よりも水素固溶濃度が高いことや粒界のトラップ能によって、水素濃度変化のバッファとしての機能もあるので、高温で吸蔵した水素を低温で緩やかに排出することで、水素脆化を引き起こす応力集中部での水素濃度の上昇を抑える効果も期待できる。

さらに、これらの空間的不均一性の効果を直接計算するには、サブミクロンオーダーの空間精度が必要となり、溶接部全体をシミュレーションするミリオーダーのマクロ計算は通常の計算機では不可能である。したがって、空間不均一性に応じた実効的な拡散係数や反応断面積を決定する方法を開発する必要がある。

## 第6章 結言

### 6. 1 本論文の成果

bcc-Fe 中の TiC と  $V_4C_3$  炭化物の格子間、整合歪場、整合界面、炭素空孔の水素トラップエネルギーを第一原理計算により、以下のことを初めて明らかにした。

- ・格子間はトラップサイトとならず、固溶し難い
- ・整合歪み場は弱いトラップサイトである
- ・TiC の整合界面はトラップサイトであるが、 $V_4C_3$  の整合界面はトラップサイトにならない
- ・炭素空孔は強いトラップサイトである
- ・側面の非整合界面部は大きな圧縮場であり、深いトラップサイトになり難い

これらの結果は、3 DAP の実験結果と矛盾しない。

bcc-Fe 中のセメンタイト内部および界面の水素の状態を第一原理計算で初めて明らかにした。

- ・セメンタイト内部には安定な O サイトと準安定な 3 種類の T サイトが存在する
- ・O サイト間の拡散には大きな活性化エネルギーと距離が障壁となり、有効なトラップサイトにならない
- ・界面は C 原子が偏析したフェライト粒界と同等で深いトラップサイトではなく、TDA の低温ピークに対応すると考えられる
- ・加工後に生じるセメンタイト内の粒界も C 原子が偏析したフェライト粒界と同等で深いトラップサイトではないが、セメンタイト外への拡散が可能で、その活性化エネルギーによって、TDA の高温ピークが生じると推定した

粒界、転位および不均一なオーステナイト相を含む bcc-Fe 中の水素分布を数値解析し、以下のことを明らかにした。

- ・粒界、転位などの浅い欠陥にトラップされた拡散性水素は、局所平衡が成り立つと考えて良い
- ・深い欠陥にトラップされた非拡散性水素は、温度変化の大きさに応じて、反応速度に基づく計算が必要である
- ・オーステナイト相やセメンタイト相のように拡散が遅い相が不均一に分布する場合には、分布によって拡散挙動やトラップ挙動が異なる
- ・拡散を抑制するには、拡散方向に垂直もしくはランダムな層状の空間分

布が有効である。拡散を阻害させないようにするには、球状もしくは拡散方向に平行な層状な空間分布が有効である。

・オーステナイト相や水素をトラップする欠陥を有効に活用することで、水素脆化を引き起こす応力集中部での水素濃度上昇を抑制する効果を期待できる。

## 6. 2 今後の課題

本研究では扱えなかった  $\text{TiC}$ 、 $\text{V}_4\text{C}_3$  の半整合界面や非整合界面および界面近傍の空孔のトラップ状態の解析が、 $\text{TiC}$ 、 $\text{V}_4\text{C}_3$  の 3 DAP の結果の解釈する上で課題である。そのためには、大規模な第一原理計算が不可欠である。セメンタイトの非整合界面や内部の粒界での水素トラップ能の解析も、TDA の高温ピークの起因を検証する上で課題であり、大規模な第一原理計算が必要となる。また、その他の炭化物や析出物も実用鋼材での水素トラップ挙動を予測するために必要である。

また、溶接部などの実プロセスでの水素の挙動を予測するには、mm オーダーのマクロな計算となるため、拡散の遅い相の空間分布を反映したモデルの構築が課題となる。

さらに、本研究では対象としなかったが、水素脆化の有無を予測するには水素脆化機構に基づく破壊応力モデルや、水素侵入機構に基づく水素侵入量予測モデルも、今後の課題である。

## 参考文献

- 1) T. Fujita and Y. Yamada: SCC and HE of iron base alloys NACE-5, (1971) 736
- 2) M. Wang, E. Akiyama, K. Tsuzaki: Corrosion Science **49** (2007) 4081
- 3) J. Takahashi, K. Kawakami, Y. Kobayashi and T. Tarui: Scripta Materialia **63** (2010) 261
- 4) J. Takahashi, K. Kawakamia and T. Tarui: Scripta Materialia **67** (2012) 213
- 5) A. McNabb and P.K. Foster : Trans. Metall. Soc. AIME **227** (1963) 618
- 6) 坂本芳一、片山浩: 日本金属学会誌 **46** (1982) 805
- 7) 南雲道彦: 材料と環境 **56** (2007) 343
- 8) 南雲道彦: 材料と環境 **56** (2007) 382
- 9) J. R. Rice and J. S. Wang: Mater. Sci. Eng. A **107** (1989) 23
- 10) M. Yamaguchi, J. Kameda, K. Ebihara, M. Itakura, H. Kaburaki: Phil. Mag. **92** (2012) 1349
- 11) S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair: Can. J. Phys. **58** (1980) 1200、  
J. P. Perdew and A. Zunger: Phys. Rev. B **23** (1981) 5048、L. A. Cole  
and J. P. Perdew: Phys. Rev. A **25** (1982) 1265、John P. Perdew and  
Yue Wang: Phys. Rev. B **45** (1992) 13244
- 12) W. Kohn, L. J. Sham: Phys. Rev. **140** (1965) A1133
- 13) J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R.  
Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais: Phys. Rev. B **46** (1992) 6671、  
J. P. Perdew and Y. Wang: Phys. Rev. B **45** (1992) 13244、J. P. Perdew,  
K. Burke, and M. Ernzerhof: Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 3865、G.  
Kresse and D. Joubert: Phys. Rev. B **59** (1999) 1758
- 14) T. Asada, K. Terakura: Phys. Rev. B **46** (1992) 13599、T. Asada, K.  
Terakura; Phys. Rev. B **48** (1993) 17649
- 15) D. R. Hamann, M. Schlüter and C. Chiang: Phys. Rev. Lett. **43** (1979)  
1494, G. B. Bachelet, D. R. Hamann and M. Schlüter: Phys. Rev. B  
**26** (1982) 4199、 A. M. Rappe, K. M. Rabe, E. Kaxiras and J. D.  
Joannopoulos: Phys. Rev. B **41** (1990) 1227
- 16) D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **41** (1990) 7892
- 17) P. E. Blöchl, Phys. Rev. B **50** (1994) 17953
- 18) G. Kresse and J. Furthmüller: Phys. Rev. B **54** (1996) 116169
- 19) Flexpde, Finite Element Solver for Partial Differential Equation,  
PDE Solutions Inc., WA, USA, (2009), [www.pdesolutions.com](http://www.pdesolutions.com).

- 20) H. Jonsson, G. Mills, and K. W. Jacobsen: *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations* (World Scientific, Singapore, 1998) 385
- 21) M. F. Stevens and I. M. Bernstein: *Metall. Trans. A*, 20A (1989) 909
- 22) H. G. LEE and J. Y. LEE : *Acta Metall.* **32** (1984) 131、S. M. LEE and J. Y. LEE: *Acta Metall.* **35**(1987) 2695
- 23) F. G. Wei and K. Tsuzaki : *Metall. Mater. Trans. A* **37** (2006) 331
- 24) 土田武広, 原 徹, 津崎兼彰: *鉄と鋼* **88**, (2002) 69
- 25) H. Asahi, D. Hirakami and S. Yamasaki: *ISIJ Int.* **43** (2003) 527
- 26) J. F. Shackelford and W. Alexander: *CRC Materials Science and Engineering Handbook*, (CRC Press, 2000)
- 27) W. S. Jung, S. C. Lee and S. H. Chung: *Solid State Phenom.* **124** (2008) 1625
- 28) G-W Hong and J-Y Lee: *J. Mat. Sci.* **18** (1983) 271
- 29) M. Nagumo, K. Takai, N. Okuda: *J. Alloys and Comp.* **293-295** (1999) 310
- 30) J-S Kim, Y-H Lee, D-L Lee, K-T Park and C-S Lee: *Mat. Sci. and Eng. A* **505** (2009) 105
- 31) F-G Wei and K Tsuzaki: *Scripta Mat.* **52** (2005) 467
- 32) H. Hanada, T. Otsuka, H. Nakashima, S. Sakai, M. Hayakawa and M. Sugisaki: *Scripta Mat.* **53** (2005) 1279.
- 33) E. Akiyama, S. Li, T. Shinohara, Z. Zhang and K. Tsuzaki: *Electrochimica Acta* **56** (2011) 1799
- 34) K. Takai and R. Watanuki: *ISIJ Int.* **43** (2003) 520
- 35) D. S. Zhou and G. J. Shiflet: *Metal. Trans.* **A23** (1992) 1259
- 36) 山口正剛, 亀田純, 海老原健一: *材料とプロセス* **25** (2012) 256
- 37) D. Psiachos, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **20** (2012) 035011
- 38) 南雲道彦: *水素脆性の基礎*, (内田老鶴圃, 2008)
- 39) M. Yamaguchi, K. Ebihara, M. Itakura, T. Kadoyoshi, T. Suzudo, H. Kaburaki: *Metall. Mater. Trans. A* **42** (2011) 330, H. Kaburaki: *Annual Report of the Earth Simulator Center April 2009 - March 2010* (2011) 151

## 付録 A

### TDA 測定(Thermal Desorption Analysis)

試料に水素をチャージした後、温度を一定速度で上昇させながら、脱離した水素の量を測定して、試料中の水素のトラップ状態を解析する実験方法である。元々は表面に吸着したガスの吸着エネルギーと量を見積もるための手法であり、TDA (Thermal Desorption Analysis) と呼ばれていた。試料内の水素の場合には、トラップされた状態からの乖離と表面までの拡散が混在しており、トラップエネルギーを見積もるために、昇温速度を変化させたときのピーク温度の変化から、トラップエネルギーを見積もる手法がよく用いられている。トラップサイトが複数ある場合、トラップエネルギーが近いと分離することは困難である。しかしながら、トラップサイトが一種類であっても、トラップからの脱離ピークと試料表面までの拡散ピークとがうまく分離するように実験条件を選ぶ必要がある。また、標準的な TDA では、室温から昇温するために、空孔や転位などより浅いトラップサイトは分離できないため、液体窒素温度から昇温する低温 TDA が近年実用化され、いわゆる拡散性水素の詳細な解析が可能となってきた。

各種の欠陥を多く含む試料を用い、さらに、拡散の効果を極力抑えるために、試料の厚みを極限まで薄くするなどの工夫した上で、低温 TDA で測定した結果のまとめを図 A.1 に示す。従来の室温から測定する TDA では、格子間水素、転位、空孔、粒界にトラップされた水素によるピークを分離できないのに対して、低温 TDA では分離できる。ただし、トラップエネルギーが近いトラップサイトは原理的に区別できない。

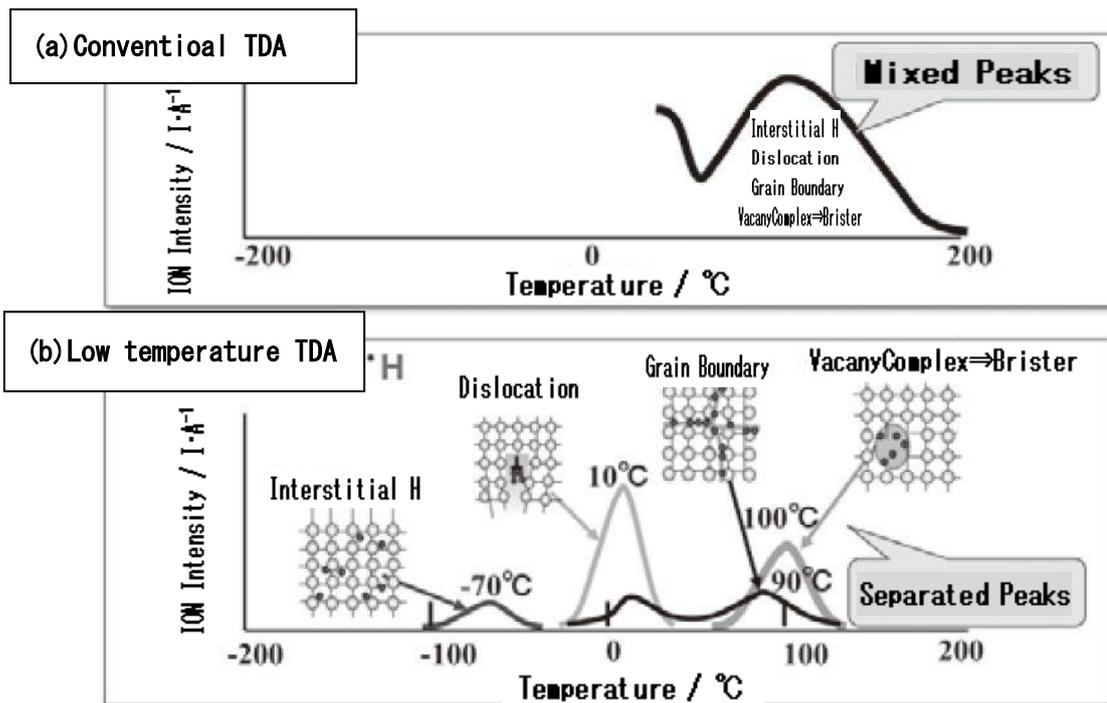


Fig. A.1 Schematic diagram of the measured spectrum by conventional TDA and Low temperature TDA

## 付録 B

### 3DAP 測定

試料中の元素毎の三次元分布を測定する方法で、測定原理の模式図を図 B.1 に示す。先端がサブミクロンの曲率になるまで尖らせた試料に、真空中で高電圧をかける先端部の原子が電界蒸発する。高電圧はパルス状に掛けられ、蒸発した原子は、掛けられた電界から一定の運動エネルギーを得て、表面から放射状に進み、イオンが衝突した位置と時間を検出するセンサーに衝突する。衝突した位置から、試料から飛び出した位置が、パルスを掛けた時刻からの経過時間からイオン種（原子量/電荷比）が分かる。最近では質量分解能を上げるために、蒸発したイオンを電界で反射させて、蒸発時の運動エネルギー差を補償するリフレクトロンと呼ばれる「エネルギー補償」機構を付けることが多い。

本論文で述べた水素の測定においては、測定機内に残存する水素と区別するために重水素をチャージしたことと、チャージ後急速冷却することで微小なサンプルから重水素が抜けてしまうことを防いだことで、世界で初めてトラップ水素を原子オーダーで捉える事ができた。この手法の開発においては、事前に脱離・拡散挙動を計算で評価することで、冷却条件を十分に検討したことも一因である。

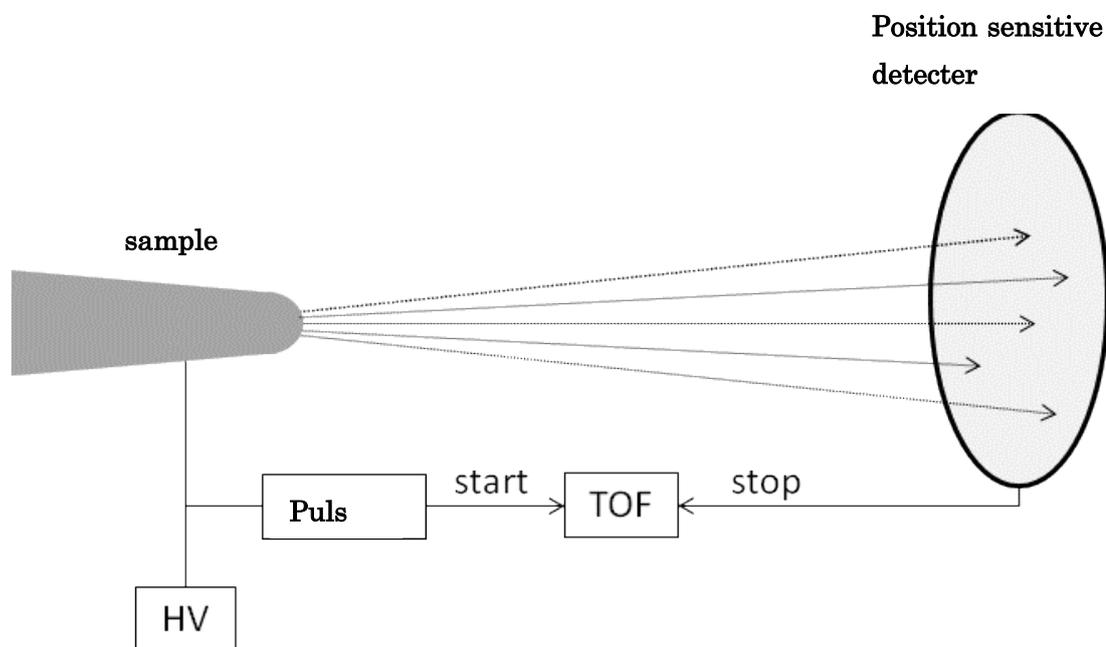


Fig. B.1 Schematic diagram of 3DAP

## 謝辞

本研究を遂行し学位論文をまとめるに当たり、多くの方々に御世話になりました。ここに深く感謝の意を表します。

本研究を進めるにあたり、研究活動全般にわたり格別なる御指導と御高配を賜りました金沢大学大学院自然科学研究科 松宮徹教授に甚大なる謝意を表します。私が曲がりなりにも博士論文をまとめることができたのは、先生が、時に厳しくご指導してくださったことや、やさしく励ましてくださったおかげに他なりません。

本論文の作成と学位論文審査において、貴重なご指導とご助言を頂いた金沢大学大学院自然科学研究科 門前亮一教授、三木理教授、下川智嗣准教授、石川和宏准教授に心より感謝申しあげます。先生方の御助言により、本論文の完成度が高まりました。本当にありがとうございました。

三次元アトムプローブによる水素分布の直接観察を中心とする実験方面でのご協力とご助言とをいただいた新日鐵住金株式会社の高橋淳博士に深く感謝いたします。本研究の、実験的側面での重要なデータとして活用することができました。

また、会社に在籍したまま、博士課程への入学や在学中の便宜を図っていただいた新日鐵住金株式会社の山田亘部長を始めとする上司や同僚に心より感謝いたします。

最後になりましたが、博士課程に入学する機会を与え、ありとあらゆる場面で私を温かく見守り支え続けてくれた家族に深く感謝いたします。

本研究の成果が皆様のご期待に沿うものかどうか甚だ疑問ではありますが、ここに重ねて厚く謝意を表し、謝辞といたします。