

# 純鉄及び共析鋼の昇温脱離分析による水素放出 プロファイルのモデリング

海老原 健一\*・鈴木 知明\*・蕪木 英雄\*・高井 健一\*<sup>2</sup>・竹林 重人\*<sup>3</sup>

Modeling of Hydrogen Thermal Desorption Profile of Pure Iron and Eutectoid Steel

Ken-ichi EBIHARA, Tomoaki SUZUDO, Hideo KABURAKI, Kenichi TAKAI and Shigeto TAKEBAYASHI

**Synopsis :** We have developed a numerical model to simulate the hydrogen desorption profiles for pure iron and eutectoid steel, which is obtained in thermal desorption analysis (TDA). Our model incorporates the equation of McNabb and Foster without the hydrogen diffusion term combined with the Oriani's local equilibrium theory. It is found that the present numerical model successfully simulates the hydrogen desorption profile using the concentration of hydrogen trapping sites which is inferred from experiments both for pure iron and for eutectoid steel. We further verify the model by discussing the trapping site concentration and the effect of hydrogen diffusion.

**Key words:** thermal desorption analysis; hydrogen; pure iron; eutectoid steel; lattice defect; modeling; hydrogen embrittlement.

## 1. 緒言

近年、高層ビルや長大橋梁などの大型構造物の建設において高強度鋼が用いられ、それらの強度を保ちつつ軽量化されるようになった。しかしながら、一般に高強度鋼はその強度が増すに従い遅れ破壊に対する感受性が増加することが知られている。つまり破壊強度に達してない応力条件下で使用してもある時間経過した後材料が破断する現象が見られる。このような高強度鋼の遅れ破壊は、環境中から金属材料内部に侵入した水素による力学的性質の変化、いわゆる水素脆化であると考えられている。これまで水素脆化の発生機構を理解するため、応力誘起水素化物生成によるへき開モデル(stress induced hydride formation and cleavage model)<sup>1)</sup>、水素助長局所塑性変形モデル(hydrogen enhanced localized plasticity model)<sup>2)</sup>、水素誘起剥離モデル(hydrogen induced decohesion model)<sup>3,4)</sup>、空孔モデル<sup>5)</sup>などのさまざまなモデルが提案されてきた。これらいずれのモデルも金属材料中における水素拡散及び偏析を前提として水素脆化機構のある側面の説明を試みている。つまりどのモデルにおいても金属材料中での水素の拡散や特定の部分への偏析が必要不可欠な要因となっている。このことから金属材料中での水素拡散状態や偏析状態、つまり水素の存在状態を推定することは水素脆化機構を理解するため意義のあることである。

水素の昇温脱離分析(thermal desorption analysis: TDA)は金属材料中の水素の存在状態、特に格子欠陥による水素のトラップ状態を同定するための有効な実験方法の一つである。TDAでは、一定速度で加熱された合金試料から放出される水素量を測定し放出水素量と試料温度との関係を得る。この関係は水素放出プロファイルと呼ばれ水素のトラップ状態に対応する特徴的な水素放出ピークを示す。すなわち水素放出プロファイルのピーク位置や形状から試料内における空孔や転位、粒界、相界面などの格子欠陥(トラップサイト)による水素のトラップ状態に関する情報を得ることができる。TDAと水素トラップ状態については南雲による詳細な解説がある<sup>6)</sup>。また水素検出の精度の高さと実験の再現性のよさからTDAは金属材料中の水素状態を解析する手法としてここ数十年の間に広く用いられるようになってきている。

Fig. 1及びFig. 2は、高井らによる実験<sup>7,8)</sup>で得られた純鉄と共析鋼の水素放出プロファイルである。これらの図において(a)、(b)はそれぞれ伸線加工した試料及び焼なましした試料に対するプロファイルを示している。純鉄試料のプロファイルでは500K付近に1つのピークが見られ焼なまし温度や伸線加工率と共にピーク高さが変化している。共析鋼試料では2つのピークが450K及び600K付近に見られ高温側のピーク(ピーク2)は焼なまし温度の上昇や伸線加工率の減少に伴い徐々に低くなり、低温側のピーク

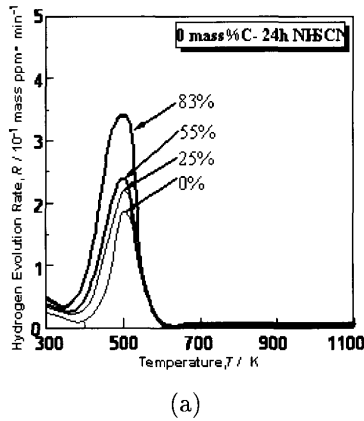
原著論文: ISIJ Int., Vol. 47 (2007), No. 8, pp. 1131-1140

平成20年4月25日受付 平成20年7月14日受理 (Received on Apr. 25, 2008; Accepted on July 14, 2008; originally published in ISIJ Int., Vol. 47, (2007), No. 8, pp. 1131-1140)

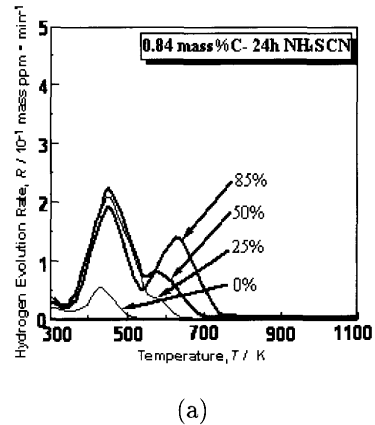
\* 日本原子力研究開発機構システム計算科学センター (Center for Computational Science & e-Systems, Japan Atomic Energy Agency, Tokai-mura Ibaraki 319-1195)

\* 2 上智大学理工学部機能創造理工学科 (Department of Engineering and Applied Science, Faculty of Science and Technology, Sophia University)

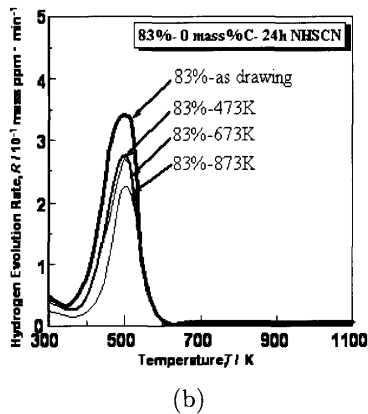
\* 3 新日本製鐵(株)鉄鋼研究所 (Technical Development Bureau, Nippon Steel Corporation)



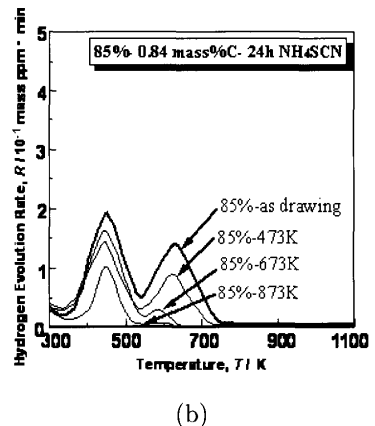
(a)



(a)



(b)



(b)

Fig. 1. Experimental results<sup>7)</sup> of pure iron (a) for the specimen elongated with reduction area ratio of 0%, 25%, 55%, and 83% and (b) for the highest deformed specimen annealed at 873K, 673K, and 473K. The profile for the specimen which is not annealed is labeled by “as drawing” in (b).

Fig. 2. Experimental results<sup>7)</sup> of eutectoid steel (a) for the specimen elongated with reduction area ratio of 0%, 25%, 50%, and 85% and (b) for the highest deformed specimen annealed at 873K, 673K, and 473K. The profile for the specimen which is not annealed is labeled by “as drawing” in (b).

(ピーク1)は純鉄試料の場合と同様の変化を示している。これらの結果は放出された水素が異なる種類の格子欠陥にトラップされていたことを示唆しており、高井らはそれら格子欠陥の種類を実験的に同定している<sup>7,8)</sup>。

TDAの実験では鋼材中の格子欠陥の同定と共にその量を見積もることが重要である。そのため、数十年の間、水素放出プロファイルから欠陥量を見積もることを目指した理論解析がなされてきた<sup>9-21)</sup>。McNabbとFosterは水素のトラップサイトの占有率を考慮した水素拡散方程式を提案し、水素拡散係数の材料温度への依存性の説明を試みている<sup>9)</sup>。Orianiは拡散サイトとトラップサイトの間での水素濃度の局所平衡を仮定し水素トラップの影響を拡散係数に繰り込み、水素拡散係数、単位体積あたりのトラップサイト数(数密度)、及び水素とトラップサイトの結合エネルギーを見積もっている<sup>10)</sup>。その後の研究では、McNabbとFosterの式を用いた解析<sup>11,12,14,15)</sup>、Orianiの仮説を用いた解析<sup>13,14,16)</sup>がなされている。さらに、文献<sup>17,18)</sup>ではMcNabbとFosterの式をトラップサイトの数密度の見積りに適用している。また、McNabbとFosterの式やOrianiの局所平衡仮説を組み込んだ拡散方程式を直接解いて水素放出プロ

ファイルをシミュレーションすることで各種パラメータのプロファイルへの影響についても考察されている<sup>15,16)</sup>。尚、TDAの理論解析についてはTurnbullの簡潔な紹介がある<sup>15)</sup>。

以上に挙げた文献では材料中の水素拡散を前提としていくことから試料形状、初期水素分布、試料表面での放出条件などを考慮し水素放出プロファイルを解析している。一方、材料内での水素の拡散速度が非常に速いとした仮定に基づき水素拡散を無視して、つまり試料形状に関する影響を考慮せずトラップサイトによる水素の捕獲及び放出のみに注目した解析も試みられている<sup>20,21)</sup>。このような手法は格子欠陥の空間分布を考える必要が無いという利点があり、また拡散の影響が無いためトラップサイトと水素放出ピークとの関係をより明確にでき、さらに放出プロファイルへの拡散とトラップサイトの影響を分離して議論することが可能である。しかし、これらの報告においてはOrianiの局所平衡仮説は考慮されていないため、トラップサイトと水素の平衡が水素放出ピークに与える影響を考察することができない。そこで、本論文では拡散項を除いたMcNabbとFosterの式とOrianiの局所平衡仮説を用いて水素放

出プロファイルをシミュレーションする数値モデルを提案する。このモデルでは、異なる種類の複数のトラップサイトを取り入れ、拡散係数に繰り込むことなしに Oriani の平衡仮説を考慮したシミュレーションが可能となる。さらに、高井ら<sup>7)</sup>によって得られた純鉄と共析鋼に対する水素放出プロファイルのこのモデルによる再現を試みる。また水素脆化機構の理解のため必要となるトラップサイトの数密度も同時に見積もることとする。

本論文の構成は以下の通りである。第2章において水素放出プロファイルをシミュレーションする数値モデルを導入する。第3章では実験から見積もったパラメータを用いて純鉄及び共析鋼の試料に対する放出プロファイルを再現し、さらにプロファイルの計算パラメータへの依存性を考察する。第4章ではシミュレーション結果に基づきトラップサイトの量と水素拡散の影響について議論し、第5章で本論文の結論を述べる。

## 2. 数値モデル

McNabb と Foster の式<sup>9)</sup>は以下のように記述される。

$$\frac{\partial C}{\partial t} + N \frac{\partial \theta}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \dots\dots\dots(1a)$$

$$N \frac{\partial \theta}{\partial t} = NkC(1-\theta) - Np\theta \dots\dots\dots(1b)$$

ここで  $C[m^{-3}]$  は格子間サイトの水素濃度、 $D[m^2/s]$  は格子間サイトにおける水素拡散係数、 $N[m^{-3}]$  は単位体積あたりのトラップサイト数 (数密度)、 $\theta$  はトラップサイトの水素による占有率、 $k[m^2/s]$ 、 $p[s^{-1}]$  はトラップサイトによる水素の捕獲及び放出速度をそれぞれ示している。さらに水素拡散係数、水素の捕獲速度及び放出速度はそれぞれ以下の式で表される。

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q_D}{RT}\right) \dots\dots\dots(2)$$

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-Q_D - E'}{RT}\right) \dots\dots\dots(3)$$

$$p = p_0 \exp\left(\frac{-Q_D - E_t - E'}{RT}\right) \dots\dots\dots(4)$$

ここで  $Q_D[kJ/mol]$  は拡散の活性化エネルギー、 $E_t$  は水素とトラップサイトとの結合エネルギー、 $E'$  は障壁エネルギーを表し、 $D_0[m^2/s]$ 、 $k_0[m^2/s]$ 、 $p_0[s^{-1}]$  はそれぞれの量の前指数因子を表している。また  $R=8.31 J/mol K$ 、 $T[K]$  はそれぞれガス定数及び絶対温度である。トラップサイトが2種類以上ある場合にはそれぞれのトラップサイトに対して、 $N$ 、

$\theta$  を個別に定義し、個々に対応する式(1b)を加え、式(1a)の左辺を変更する。

第1章で記述したように、本論文では式(1)を直接解くことはせず以下の仮定に基づいて数値モデルを構築する。第一に、格子間サイトにおける水素拡散が昇温速度及び水素の捕獲・放出に対して十分に速いと仮定することにより、式(1)の右辺の拡散項を省略する。第二に、第1章で記述した Oriani の仮説<sup>10)</sup>を採用し格子間サイトとトラップサイトの水素濃度が平衡状態となるよう各計算ステップで収束計算を行う。収束計算の詳細については付録に記す。Oriani の局所平衡仮説を採用することにより水素捕獲及び放出速度の前指数因子は  $p_0 = k_0 N_t$  の関係を満たす<sup>10,15)</sup>。ここで  $N_t[m^{-3}]$  は単位体積あたりの格子間サイト数であり、この関係は  $C/N_t \ll 1.0$  の時に成り立つ。第三に、水素放出は各計算ステップで得られる格子間サイトの水素を全て取り除くことによって表現する。つまり、各ステップでの放出水素量は格子間サイトの水素量と等しくなる。これは文献<sup>15,16)</sup>で採用されている真空条件に対応している。以上の仮定に基づく数値モデルの概要を Fig. 3 に示す。この図は2種類のトラップサイトがある場合の例であり、以下の過程で水素放出プロファイルが計算される。まず、(Step 1) で  $C=C_{total}^{init}$ 、 $T=T_{init}$ 、 $\theta_1=\theta_2=0$  となる初期条件を設定する。各々のサイトの濃い網掛け部分が水素濃度を示す。次に (Step 2) で付録に示す収束計算を用い平衡状態での格子間サイトの水素量  $C^{eq}$  とトラップサイトの水素量  $N_1\theta_1^{eq}$ 、 $N_2\theta_2^{eq}$  を計算する。(Step 3) において格子間サイトの水素  $C^{eq}$  を放出される水素  $C_{out}$  として取り除く。つまり格子間

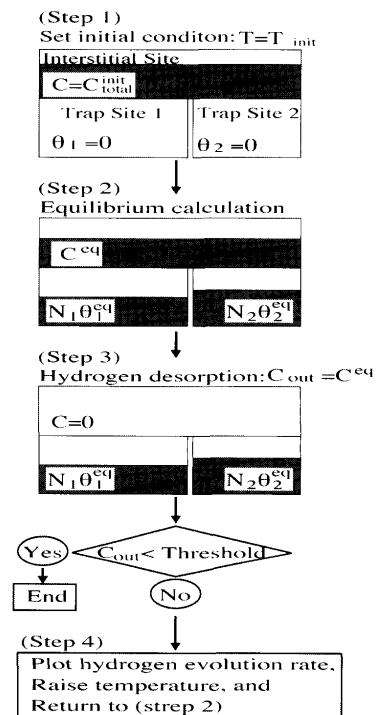


Fig. 3. A numerical model for simulating hydrogen desorption profiles.

サイトの水素量を0とする。(Step 4)では $C_{out}$ を時間ステップ $dt$ と $M_{total}^{init}/m_H$ で除することで水素放出割合(hydrogen evolution rate [mass ppm/min])を計算し、さらに $\Delta T=[\text{昇温速度} \times dt]$ だけ温度を増加させる。その後、新しい温度となった(Step 3)の状態(Step 2)の計算を行い、放出水素量があるしきい値以下となるまで(Step 2), (Step 3), (Step 4)の過程を繰り返す。尚、プロファイルには時間ステップ毎の温度で計算される水素放出割合をある時間間隔(以下の計算では30秒毎)で時間平均した値をプロットする。

### 3. 水素放出プロファイルのシミュレーション

ここでは高井らの実験<sup>7)</sup>で得られた純鉄及び共析鋼の試料の水素放出プロファイルを再現するため、実験条件下で前章の数値モデルによるシミュレーションを行う。

#### 3.1 シミュレーション条件

まず純鉄及び共析鋼に対する水素放出プロファイルをシミュレーションするための仮定及び条件を記述する。フェライト相は体心立方(bcc)格子の結晶構造、セメンタイト相はセメンタイト結晶構造<sup>22)</sup>とする。bcc結晶の格子定数<sup>7)</sup>は $a_0=2.87 \times 10^{-10}$  mとし、セメンタイト結晶は格子定数<sup>22)</sup>  $a=4.52 \times 10^{-10}$  m,  $b=5.09 \times 10^{-10}$  m,  $c=6.74 \times 10^{-10}$  mを持つ斜方晶系とする。bcc結晶の単位胞は2個の鉄原子を含み、セメンタイト相の単位胞は12個の鉄原子及び4個の炭素原子を含む。このことから、それぞれの結晶構造における単位体積あたりの格子サイト数は $N_L^{\alpha}=8.46 \times 10^{28}/\text{m}^3$ ,  $N_L^{\epsilon}=1.03 \times 10^{29}/\text{m}^3$ となる。bcc結晶の単位胞には12個の四面体格子間サイトと6個の八面体格子間サイトがあるので、 $N_I=7.61 \times 10^{29}/\text{m}^3$ となる。

高井らの実験<sup>7)</sup>で用いられた試料の化学成分をTable 1に示す。この表において0 mass% C specimenは純鉄試料を、0.84 mass% C specimenは共析鋼試料を示している。上記の結晶構造と表の化学成分から水素を吸蔵させる前の試料の質量密度は、純鉄に対して $M_{spec}^p=7.84 \times 10^3$  kg/m<sup>3</sup>, 共析鋼に対して $M_{spec}^c=7.89 \times 10^3$  kg/m<sup>3</sup>と計算できる。この計算において純鉄試料では全ての成分元素は一様に分布していると仮定し、共析鋼試料では全ての炭素原子はセメンタイト相に含まれ、他の全ての成分元素は一様に分布していると仮定している。さらに実験で用いた共析鋼試料のセメンタイト相の体積率は15%<sup>7)</sup>であることを計算で用いた。

加熱前の初期全質量密度 $M_{total}^{init}$  [kg/m<sup>3</sup>] (純鉄:  $l=p$ , 共析鋼:  $l=e$ ) は、 $M_{spec}^l$ に吸蔵された水素の質量密度を加えることにより得られる。吸蔵された水素量は実験<sup>7)</sup>で測定された全放出水素量 $V_{total}$  [mass ppm]から算出することができるので、吸蔵水素の質量密度は $M_{total}^{init} V_{total} \times 10^{-6}$ となり、従って $M_{total}^{init}$ は $M_{spec}^l (1 - V_{total} \times 10^{-6})^{-1}$ となる。これから、シミュレーションで放出される水素量 $V_{out}^l$  [mass ppm]は放出される水素の質量密度 $M_{out}^l$ を用いて $M_{out}^l / M_{total}^{init} \times 10^6$ , 試

Table 1. Chemical composition of specimens (mass%).<sup>7)</sup>

Specimens	C	Si	Mn	P	S	Cu	Al
0 mass% C	0.0015	0.0004	0.0009	0.0010	0.0007	<0.001	<0.001
0.84 mass% C	0.84	0.23	0.77	0.010	0.006	0.01	0.003

料内の初期全水素濃度 $C_{total}^{init}$ は $M_{total}^{init} V_{total} \times 10^{-6}/m_H$ と計算される。ここで $m_H$  [kg]は水素原子の質量である。さらに格子間サイトの初期水素濃度 $C^{init}$ とトラップサイトの初期占有率 $\theta^{init}$ は、初期温度における収束計算で得られた平衡状態での値として与えられる。初期温度は実験条件<sup>7)</sup>と同じ300K (27°C)とした。

トラップサイトにおける水素の捕獲及び放出速度については、水素拡散の活性化エネルギーを $Q_D=8.0$  kJ/mol<sup>23)</sup>とし障壁エネルギーを簡単のため $E'=0$ とした。水素捕獲速度の前指数因子はいくつかの予備的シミュレーションから $k_0=1.0 \times 10^{-26}$  m<sup>3</sup>/sとし、放出速度の前指数因子は $p_0=k_0 N_I$ となる値を用いた。昇温速度は実験同様200K/hと設定した。その他のパラメータ、つまり結合エネルギー、初期吸蔵水素量、及びトラップサイトの数密度は実験で得られた放出プロファイルを再現できるように設定した。

#### 3.2 純鉄に対するシミュレーション結果

ここでは純鉄試料の水素放出プロファイルのシミュレーション結果について述べる。純鉄試料はbcc結晶構造のフェライト相のみからなると仮定する。Fig. 1に見られる顕著な放出ピークに対応するトラップサイトは主に空孔と転位であることが実験結果から推測されている。従って本論文では空孔と転位のみをトラップサイトとし、それぞれの結合エネルギーとして $E_v=61.0$  kJ/mol,  $E_d=58.6$  kJ/molを用いた<sup>23,24)</sup>。空孔の結合エネルギーについて、文献<sup>25)</sup>ではその占有率によって異なることが主張されている。つまり1つの空孔サイトは6個の水素原子を捕獲することができ、捕獲されている水素原子の数が1~2個の場合には $E_v=61.0$  kJ/mol, 3~6個の場合には $E_v=41.0$  kJ/molとなる。また本論文のモデルによる予備的なシミュレーションでは空孔トラップサイトの占有率はいずれの場合も0.3以下であった。このことから空孔の結合エネルギーは61.0 kJ/molとした。

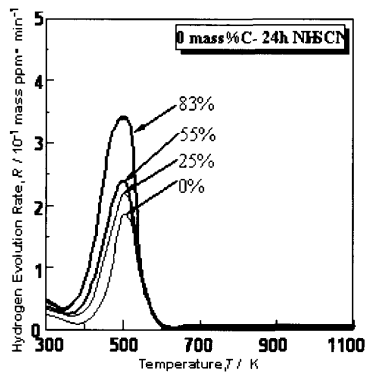
まず焼なましした試料について考える。473K以上で焼なましした試料は空孔がほとんどすべて消滅していると考えられることから、水素は全て転位のトラップサイトから放出されるとする。そこで、そのような試料には転位トラップサイトのみが存在し顕著な放出ピークに寄与する。一方、加工率83%の伸線ままの試料については空孔がまだ残っていると考えられるため、その放出プロファイルには転位及び空孔トラップサイトの水素が寄与する。実験結果<sup>7)</sup>において、加工率83%伸線まま試料は473Kで焼なましした伸線加工率83%試料より1.4 mass ppmだけ多くの水

素を放出しているのです。この1.4 mass ppmの水素は空孔にトラップされていたと考えることができる。また加工率83%伸線まま試料からの放出水素量の残りは転位トラップサイトからのものと仮定できる。伸線まま及び焼なましした伸線加工率83%の試料のトラップサイトの数密度の見積りをTable 2に示す。Fig. 4にはシミュレーションで得られた水素放出プロファイルを実験結果と共に示す。この図から焼なまし温度が下がると放出ピークの位置が高温側にずれているがピークの形状が概ねよく再現されていることが分かる。

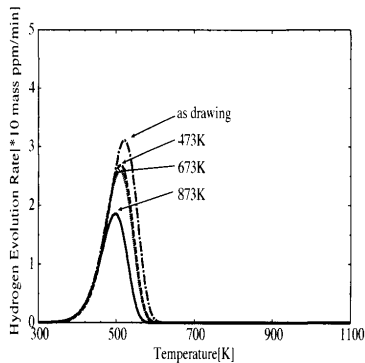
次に異なる加工率で伸線加工した試料の場合を考える。実験結果<sup>7)</sup>の考察から試料は空孔と転位を主なトラップサ

Table 2. Estimation of the amount of defects for the annealed 83%-deformed specimen of pure iron: In the parentheses in the column of charged hydrogen, d and v represent dislocation and vacancy, respectively.

Annealing Temperature [K]	873	673	473	as drawing
Charged hydrogen [mass ppm]	4.8	7.0	7.3	8.7 (d:7.3 v:1.4)
Dislocation [ $10^{26}/m^3$ ]	3.48	5.09	5.30	5.30
Vacancy [ $10^{26}/m^3$ ]	0.0	0.0	0.0	1.02



(a)



(b)

Fig. 4. Comparison between (a) experimental and (b) simulation results for the annealed 83%-deformed specimen of pure iron.

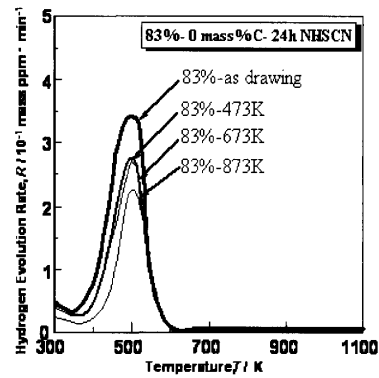
イトとして含むと考えられる。それらを分離して定量的に同定することができないため、空孔及び転位トラップサイトの数密度は試料からの全放出水素量に同じように比例すると仮定する。それぞれの欠陥のトラップサイトの数密度の見積りをTable 3に示す。これらの値は加工率83%伸線まま試料の値から放出水素量に比例させて求めた値である。Fig. 5にはシミュレーションで得た放出プロファイルを実験結果と共に示す。焼鈍の場合と同様、この図からピークの高さや幅が概ねよく再現されていることが分かる。

### 3・3 共析鋼に対するシミュレーション結果

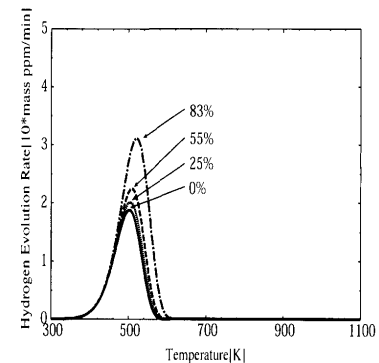
共析鋼に対する実験<sup>7)</sup>から、プロファイルのピークに影響するトラップサイトはフェライト相の空孔と転位、及びフェライト相とセメンタイト相の間の界面と考えられる。

Table 3. Estimation of the amount of defects for the deformed specimen of pure iron.

Reduction area ratio [%]	0	25	55	83
Charged hydrogen [mass ppm]	4.9	5.3	6.0	8.7
Dislocation [ $10^{26}/m^3$ ]	2.98	3.23	3.65	5.30
Vacancy [ $10^{26}/m^3$ ]	0.572	0.618	0.700	1.02



(a)



(b)

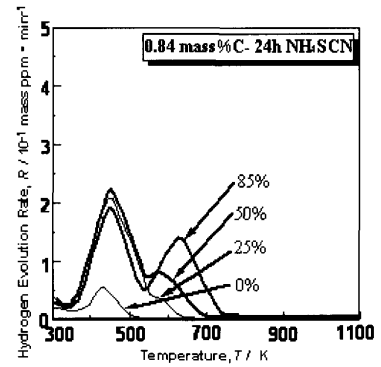
Fig. 5. Comparison between (a) experimental and (b) simulation results for the deformed specimen of pure iron.

Table 4. Estimation of the amount of defects for the annealed 85%-deformed specimen of eutectoid steel: In the parentheses in the column of charged hydrogen, d and v represent dislocation and vacancy, respectively.

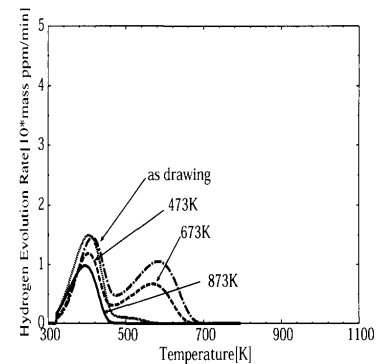
Annealing Temperature [K]		873	673	473	as drawing
Charged hydrogen [mass ppm]	1st peak	2.4	3.9	3.2	4.2(d:3.2, v:1.0)
	2nd peak	0.0	0.2	2.3	3.8
	Total	2.4	4.1	5.5	8.0
Dislocation [ $10^{25}/\text{m}^3$ ]		1.31	2.09	1.74	1.74
Vacancy [ $10^{25}/\text{m}^3$ ]		0.0	0.0	0.0	0.54
Interface [ $10^{25}/\text{m}^3$ ]		0.0	0.12	1.27	2.08

このことからフェライト相の空孔と転位の結合エネルギーは純鉄の場合と同じと仮定する。一方、フェライト相-セメンタイト相界面の結合エネルギーはひずみの有無によって異なることが分かっている。つまり強ひずみを受けたラメラセメンタイト界面の結合エネルギーは、ひずみなしのラメラセメンタイト、あるいは873Kで焼なましした球状セメンタイト界面より大きい。実験における観察<sup>7,8)</sup>からひずみなしラメラセメンタイト、あるいは873Kで焼なましした球状セメンタイト界面のトラップサイトはピーク1に関係し、強ひずみを受けたラメラセメンタイトの界面トラップサイトはピーク2に関係することが推測されている。さらに伸線前のラメラセメンタイト界面の結合エネルギーは $19\text{kJ/mol}^{23)}$ であり転位や空孔の値より小さい。これらのことから本論文ではひずみなしラメラセメンタイト、あるいは球状セメンタイト界面のピーク1への影響を無視しひずみを受けたセメンタイト界面のみを考慮する。強ひずみを受けたラメラセメンタイト界面の結合エネルギーは $E_t=84.0\text{kJ/mol}^{23,24)}$ の値を用いる。係数 $k_0$ と $p_0$ については各々のトラップサイトで異なる値とすることも可能である。しかし、これらの値に対する確かな考察が無いことから全て純鉄の場合と同じ値を用いることとする。

純鉄の場合と同様、まず873Kで焼なましした伸線加工率85%試料の場合のトラップサイトの数密度から見積もっていく。空孔は焼なましによりほとんど消滅していると考えられることからフェライト相は転位トラップサイトのみを含むとする。実験<sup>7)</sup>ではピーク2の水素量はほとんど0であるので、ピーク2に影響するトラップサイトはこの試料内に存在しないとする。焼なまし温度が減少したとき放出水素量が単調に増加することから、界面トラップサイトの数密度が増加していると考えられ、焼なまし温度873Kから473Kまでの間にはフェライト相の転位トラップサイトの数密度も増加すると考えられる。さらに加工率85%伸線まま試料には空孔が残っていると考えられるた



(a)



(b)

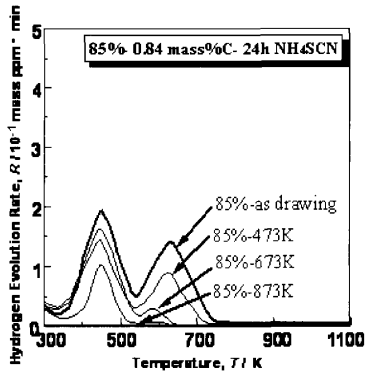
Fig. 6. Comparison between (a) experimental and (b) simulation results for the annealed 85%-deformed specimen of eutectoid steel.

Table 5. Estimation of the amount of defects for the deformed specimen of eutectoid steel.

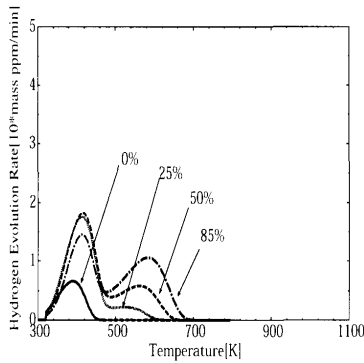
Reduction area ratio [%]		0	25	50	85
Charged hydrogen [mass ppm]	1st peak	1.6	4.8	5.1	4.2
	2nd peak	0.0	0.6	1.9	3.8
	Total	1.6	5.4	7.0	8.0
Dislocation [ $10^{25}/\text{m}^3$ ]		0.66	1.99	2.11	1.74
Vacancy [ $10^{25}/\text{m}^3$ ]		0.20	0.61	0.65	0.54
Interface [ $10^{25}/\text{m}^3$ ]		0.0	0.33	1.04	2.08

め、ピーク1の水素量のうち1.0 mass ppmは空孔にトラップされており、残りは転位にトラップされていたとする。これらの考察から各々の欠陥のトラップサイトの数密度はTable 4のように見積ることができる。Fig. 6にはシミュレーション結果と実験結果の比較を示す。ピーク2の変化やプロファイル形状が実験結果と概ねよい一致を示していることがこの図から分かる。

伸線加工した試料については純鉄の場合と同じ方法で各々のトラップサイトの数密度を評価する。つまりトラッ



(a)



(b)

Fig. 7. Comparison between (a) experimental and (b) simulation results for the deformed specimen of eutectoid steel.

プサイトの数密度は全放出水素量に比例すると仮定し、加工率85%伸線まま試料のトラップサイトの数密度からそれぞれの試料の各々のトラップサイトの数密度を見積もる。Table 5に見積もった値を示す。またFig. 7にシミュレーション結果と実験結果を示す。この図からピーク2の出現やプロファイル形状が再現されていることが分かる。

### 3・4 計算パラメータのプロファイルへの影響

ここでは計算パラメータのシミュレーションプロファイルへの影響を見ることによって本論文の計算モデルの特性を調べる。Fig. 8~Fig.13には873Kで焼なました伸線加工率85%純鉄試料の水素放出プロファイルに対する計算パラメータの影響を示す。この試料は転位トラップサイトのみを含んでいる。Fig. 8とFig. 9は転位トラップサイトの数密度と結合エネルギーをそれぞれ変化させたときのプロファイルの変化を示している。これらの図からトラップサイトの数密度及び結合エネルギーの増加に伴いピークは高さが低くなりながら高温側へ移動することが分かる。Fig.10には昇温速度の影響を示す。この図から昇温速度が増加するに従ってピークが高くなり高温側に移動することがわかる。これらの結果は文献<sup>15,16)</sup>で報告されている結果と一致している。Fig.11とFig.12は水素拡散の活性化エネルギーと係数 $k_0$ への放出プロファイルの影響をそれぞれ示す。これらの図においてどちらの場合もパラメータの変化によってプロファイルは影響を受けない。これはOrianiの局所平衡仮説を取り入れたことによる<sup>15)</sup>。また、もし何ら

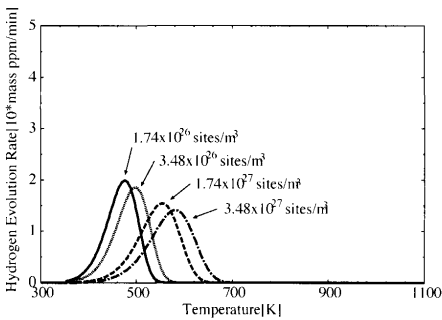


Fig. 8. Influence of the concentration of trapping sites  $N_d$ .

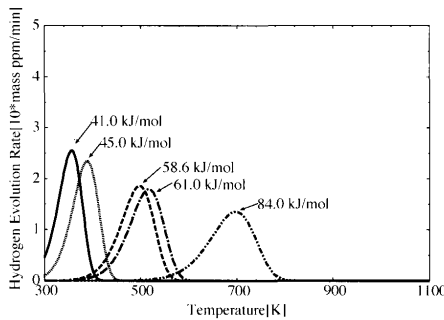


Fig. 9. Influence of binding energy  $E_d$ .

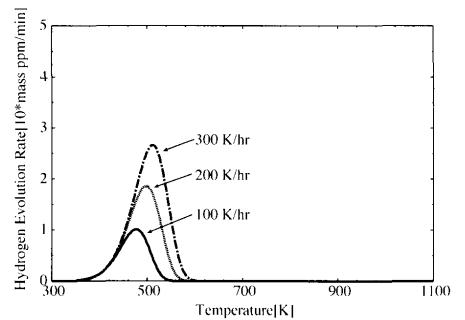


Fig. 10. Influence of the heating rate.

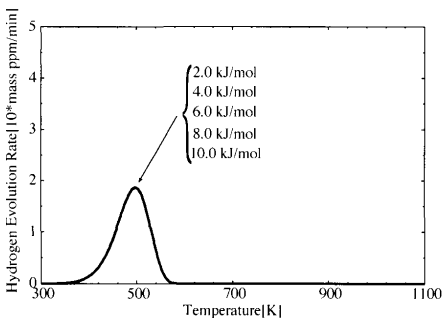


Fig. 11. Influence of activation energy for hydrogen diffusion  $Q_D$ .

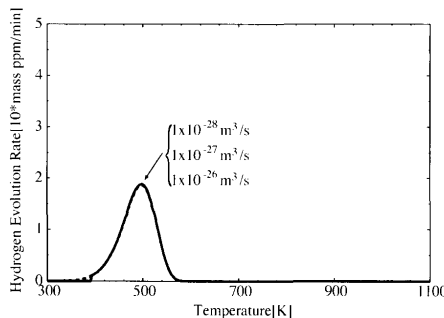


Fig. 12. Influence of the pre-exponential factor of the capturing rate  $k_0$ .

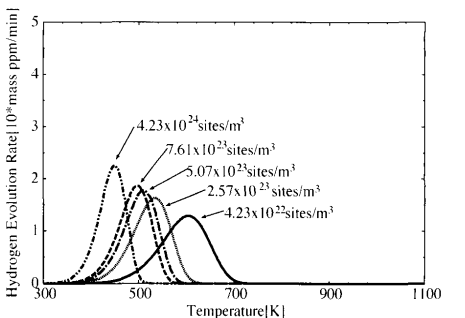


Fig. 13. Influence of the concentration of interstitial sites  $N_i$ .

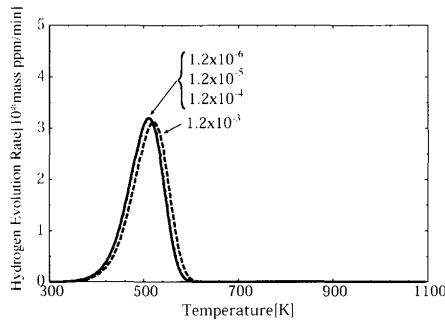


Fig. 14. Influence of the concentration of vacancy trapping sites  $N_v$ .

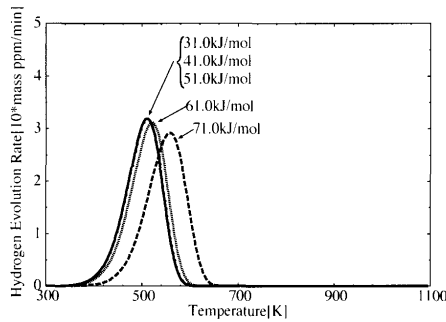


Fig. 15. Influence of the binding energy of vacancy trapping sites  $E_v$ .

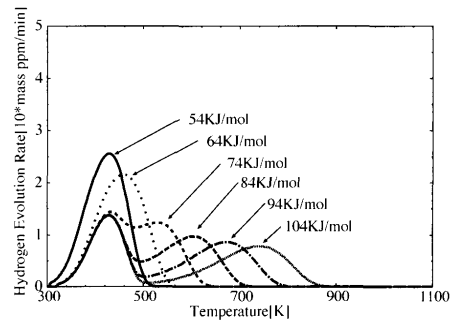


Fig. 16. Influence of the binding energy of interfacial trapping sites  $E_i$ .

かの理由により  $p_0$  つまり  $N_T$  が変化した場合、プロファイルは Fig.13 のように変化する。

さらに計算パラメータの影響を加工率85%伸線ままの純鉄試料について調べた。この試料には空孔と転位の二種類のトラップサイトが含まれる。これらの2つの欠陥の結合エネルギーは近いので両方のトラップサイトから放出された水素が1つの顕著なピークを成す。Fig.14及びFig.15は空孔トラップサイトの数密度及び結合エネルギーを変えた場合のプロファイルを示している。Fig.14において空孔トラップサイトの量atom%は空孔トラップサイトの数密度  $N_v$  を  $N_v^a$  で除した値である。これらの図からトラップサイトの数密度及び結合エネルギーの現実的な範囲の変化においてプロファイルがほとんど変化しないことが分かる。

次に加工率83%伸線まま共析鋼試料の放出プロファイルについて考える。この試料には空孔、転位、強ひずみを受けたラメラセメント界面の三種類のトラップサイトが含まれる。Fig.16はピーク2に対する界面トラップサイトの結合エネルギーの影響を示している。結合エネルギー  $E_i$  が64~74 kJ/molの時にピーク2が現れ始め、 $E_i$  が大きくなると徐々に顕著となり高温側へ移動する様子が見られる。またピーク2が現れた後その変化がピーク1に影響を与えないことも分かる。

## 4. 考察

### 4.1 トラップサイトの数密度について

前章では実験結果から見積もったトラップサイトの数密度とこれまでに報告された結合エネルギーを用いて本論文の数値モデルによって水素放出プロファイルを再現した。モデルから得られたプロファイルは実験結果と概ねよい一致を見たが、見積もったトラップサイトの数密度が現実的な値であるかは明らかではない。従って、ここでは計算に用いたトラップサイトの数密度が妥当な値であるかを考察する。

本論文ではシミュレーションのため試料に含まれるトラップサイトの種類を仮定した。Table 2~Table 5によると空孔のatom%は  $2.4 \times 10^{-5}$  から  $6.8 \times 10^{-4}$  の値となった。こ

れらの値は現実的なオーダー<sup>26)</sup>  $10^{-4}$  と同程度かまたは小さい。さらに文献<sup>25)</sup>に報告されているように1つの空孔サイトが最大6個の水素原子をトラップできる場合には空孔のatom%はこれらの値より小さくなる。よって本論文のシミュレーションで見積もられた空孔トラップサイトの数密度の値は現実的な範囲にあると考えられる。

転位トラップサイトの数密度についてはTable 2~Table 5において、転位密度を  $1.9 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}$  から  $1.5 \times 10^{17} \text{ m}^{-3}$  と見積もることができる。ここでフェライト結晶格子の格子定数と同じ長さの転位芯に1つの水素原子が捕獲されるとの仮定<sup>16,18)</sup>に基づいて転位密度を計算している。文献<sup>26)</sup>では焼なましされた合金の転位密度は約  $10^9 \sim 10^{12} \text{ m}^{-3}$ 、強加工された合金では約  $10^{16} \text{ m}^{-3}$  と報告されている。本論文で見積もられた値は、焼なましした場合には文献<sup>26)</sup>の値より4~6オーダー程度、伸線加工した場合は1オーダー程度大きくなっている。もし1本の転位芯周囲の領域にも水素原子を捕獲するサイトがあるならば<sup>18,19)</sup>、転位密度は1オーダー程度小さくなるので伸線加工された試料については妥当な範囲の値となる。さらに文献<sup>10,17)</sup>では15~60%の範囲で伸線加工された合金のトラップサイトの数密度は約1オーダーの範囲でしか変化しない。これらのことから本論文で見積もった伸線加工された試料の転位密度はほぼ現実的な値の範囲にあると言える。一方、本論文ではトラップサイトの数密度を放出された水素量をもとに算出し、さらに実験で得られた放水素量は全ての場合で1オーダー程度しか変化していないことから、転位密度が4~6オーダーの範囲で変化することはない。従って焼なましされた試料については他の種類の欠陥に対応するトラップサイトが存在する可能性が考えられる。

### 4.2 水素拡散の影響について

次に本論文のモデルでは考慮していない水素拡散のトラップサイトの数密度や水素放出プロファイルへの影響について考察する。そのため水素拡散を含めたモデルを考える。まずFig.17に示すように本論文で開発したモデルを1次元方向に並べたモデルを考える。ここではFig. 3のモデルを0次元モデル又はセル、Fig.17のモデルを1次元モデルと称する。水素の拡散過程は隣接するセルの格子間サイ



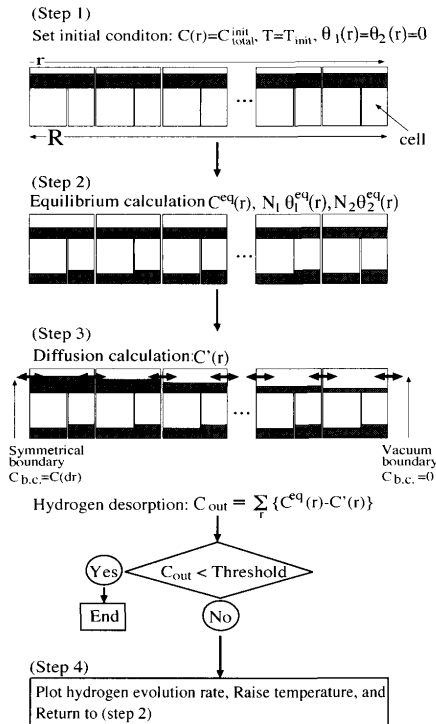
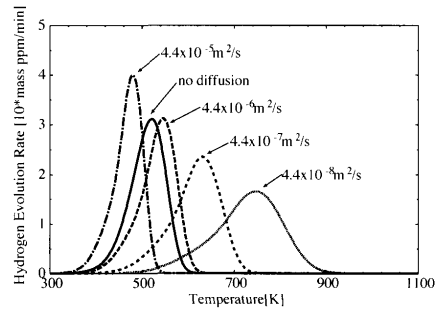


Fig. 17. A 1-dimensional numerical model for simulating hydrogen desorption: This is made by aligning the cells in a 1-dimensional direction, i.e. there is one cell at each point discretizing the  $r$  direction.

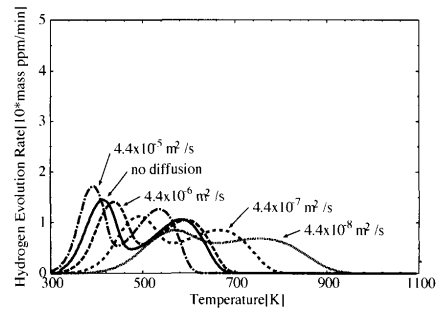
ト間での水素の動きによってモデル化され、以下の拡散方程式を数値的に解くことによって計算される。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + D \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \dots\dots\dots(5)$$

これは円柱形状の試料の動径方向  $r$  [m] に対する式である。ここで円柱の軸方向の水素濃度は一定であり試料の長さの影響は無視できると仮定する。実験の試料<sup>7)</sup>は半径  $R=2.5 \times 10^{-3}$  m, 長さ  $L=7.0 \times 10^{-2}$  m の円柱形状であることから2つの円形面と側面の面積比は0.04となりこの仮定は妥当と言える。拡散計算では、式(5)が  $r=0$  の点では発散するため  $r=0$  から離散化定数  $dx$  だけの領域(セル1つ分の領域)を除外し計算を行った。従って  $r=0$  のセルでは水素濃度が  $r=dx$  と等しくなる境界条件を設定した。また他方の端のセルで真空境界条件を設定した。さらに、以下では1次元方向の幅  $R$  を10等分、つまり10個のセルを等間隔に配置することで空間方向を離散化し拡散計算を行った。従って、空間の離散化定数は  $dx=2.5 \times 10^{-4}$  m となる。尚、50等分及び100等分の場合のシミュレーションでも以下の結果が変わるほどの顕著な差異は現れなかった。1次元モデルにおける水素放出プロファイルの計算は以下の過程によってなされる。まず、(Step 1)で全てのセルに同一の初期条件  $C(r)=C_{total}^{init}$ ,  $T=T_{init}$ ,  $\theta_1(r)=\theta_2(r)=0$  を設定する。次に(Step 2)で付録に示す平衡計算によって全てのセルの格子間サイトの水素量  $C^{eq}(r)$  と各トラップサイトでの水素量



(a)



(b)

Fig. 18. Influence of the pre-exponential factor  $D_0$  of the hydrogen diffusion constant (a) for pure iron and (b) for eutectoid steel.

$N_1 \theta_1^{eq}(r)$ ,  $N_2 \theta_2^{eq}(r)$  を計算する。(Step 3)では式(5)を差分法で離散化した式を用いた1ステップ( $dt$ )の拡散計算によって格子間サイトの新たな水素量  $C'(r)$  を計算する。このとき、 $r=0$  と  $r=dx$  間で差分値が0となるように、真空境界では端のセルの外側の水素量が0とした差分値を用いて計算する。また時間ステップは  $Ddt/dx^2=0.1$  となる  $dt$  を用いる。この条件は計算の安定性条件の範囲である。さらに拡散計算前後の全水素量の差  $\sum_r \{C^{eq}(r)-C'(r)\}$  で放出水素量  $C_{out}$  を算出する。(Step 4)では  $C_{out}$  を時間ステップ  $dt$  と  $M_{total}^{init}/m_H$  で除し水素放出割合を算出し、全てのセルの温度を  $\Delta T=[昇温速度 \times dt]$  だけ増加させる。その後、新たな温度となった(Step 3)の状態(Step 2)の計算を行い、放出水素量があるしきい値以下になるまで(Step 2), (Step 3), (Step 4)を繰り返す。0次元モデルの場合と同様、プロファイルには時間ステップ毎の温度で得られる水素放出割合の30秒毎の時間平均値をプロットする。

1次元モデルで計算した加工率83%伸線まま純鉄試料、及び加工率85%伸線まま共析鋼試料に対するプロファイルを図.18に示す。ここでは式(2)における  $D_0$  の値をさまざまに変化させた拡散係数を用いた。この図によると bcc フェライト結晶に対して広く報告されている  $D_0=4.4 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ <sup>27)</sup> の場合、純鉄及び共析鋼のどちらの試料のプロファイルも幅が広がりピークの位置が高温側に移動している。また拡散係数が大きくなると0次元モデルで得られたプロファイルに近づく傾向が見られる。

この結果から、いくつかの仮説が考えられる。

## 文 献

- 1) J.Lufrano, P.Sofronis and H.K.Birnbaum: *J. Mech. Phys. Solids*, **46** (1998), 1497.
- 2) H.K.Birnbaum and P.Sofronis: *Mater. Sci. Eng. A*, **A176** (1994), 191.
- 3) C.J.McMachon, Jr.: *Eng. Fract. Mech.*, **68** (2001), 773.
- 4) S.Serebrinsky, E.A.Carter and M.Ortiz: *J. Mech. Phys. Solids*, **52** (2004), 2403.
- 5) M.Nagumo: *Mater. Sci. Technol.*, **20** (2004), 940.
- 6) M.Nagumo: *Zairyo-to-Kankyo*, **55** (2006), 42.
- 7) K.Takai, G.Yamauchi, M.Nakamura and M.Nagumo: *J. Jpn. Inst. Met.*, **62** (1998), 267.
- 8) K.Takai and A.Nozone: *J. Jpn. Inst. Met.*, **64** (2000), 669.
- 9) A.McNabb and P.K.Foster: *Trans. Metall. Soc. ASME*, **227** (1963), 618.
- 10) R.A.Oriani: *Acta Metall.*, **18** (1970), 147.
- 11) K.L.Wilson and M.I.Baskes: *J. Nucl. Mater.*, **76, 77** (1978), 291.
- 12) M.Iino: *Metall. Trans. A*, **18A** (1987), 1559.
- 13) K.Ono and M.Meshii: *Acta Metall. Mater.*, **40** (1992), 1357.
- 14) E.Abramov and D.Elizer: *Metall. Mater. Trans. A*, **25A** (1994), 951.
- 15) A.Turnbull, R.B.Hutchings and D.H.Ferriss: *Mater. Sci. Eng. A*, **A238** (1997), 317.
- 16) T.Yamaguchi and M.Nagumo: *ISIJ Int.*, **43** (2003), 514.
- 17) A.J.Kumnick and H.H.Jonshon: *Acta Metall.*, **28** (1980), 33.
- 18) Y.Ogino, M.Nagahama and T.Yamada: *J. Jpn. Inst. Met.*, **52** (1988), 395.
- 19) S.Asano, K.Hara, Y.Nakai and N.Otani: *J. Jpn. Inst. Met.*, **38** (1976), 626.
- 20) W.Y.Choo and J.Y.Lee: *Metall. Trans. A*, **13A** (1982), 135.
- 21) J.Abrefah, D.R.Olander and M.Balooch: *J. Appl. Phys.*, **67** (1990), 3302.
- 22) A.Inoue, T.Ogura and K.Masumoto: *Bull. Jpn. Inst. Met.*, **13** (1974), 653.
- 23) K.Takai: *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. A*, **70** (2004), 1027.
- 24) J.P.Hirth: *Metall. Trans. A*, **11A** (1980), 861.
- 25) Y.Fukai: *Materia Jpn.*, **34** (1995), 121.
- 26) 高村 仁一: 材料強度の基礎, 京都大学学術出版会, (1990), 26.
- 27) D.J.Fisher (ed.): *Hydrogen Diffusion in Metals A 30-Year Retrospective*, Scitec Publications, (1999), 59.
- 28) H.Hagi, Y.Hayashi and N.Ohtani: *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **20** (1979), 349.
- 29) Th.Heumann 著, H.Mehrer 協力, 藤川辰一郎訳: 金属における拡散, シュプリンガー・フェアラーク東京, (2005), 282.

## 付録

ここでは収束計算について記述する。ある温度  $T$  での平衡状態における格子間サイトの水素濃度  $C$  とトラップサイトの占有率  $\theta$  を得るため、離散化した拡散係数を除いた McNabb と Foster の式

$$C^{\tau+\delta\tau} = C^{\tau} - \sum_i^n \{N_i k(T) C^{\tau} (1 - \theta_i^{\tau}) - N_i p(T) \theta_i^{\tau}\},$$

$$\theta_i^{\tau+\delta\tau} = \theta_i^{\tau} + k(T) C^{\tau} (1 - \theta_i^{\tau}) - p(T) \theta_i^{\tau} \quad (i=1 \sim n)$$

が用いられる。ここで、 $\tau$ ,  $\delta\tau$  は収束計算のための擬似的な時間とその時間ステップを、 $n$  はトラップサイトの種類の数を表す。この計算では、 $\tau + \delta\tau$  における値と  $\tau$  における値の差があるしきい値より小さくなるまで左辺の値の右辺への代入を繰り返す。 $C$  と  $\theta$  の初期値は実際の時間に対するステップでの 1 ステップ前の温度で計算された値を用いる。

(1) 拡散係数が大きくなることによりシミュレーションのプロファイルが実験結果に近づくのは、格子欠陥がない材料の格子間サイトにおける拡散係数が広く知られている値より非常に大きな値であるためと考えられる。しかし羽木らは 230K から 300K の鉄単結晶の水素拡散係数を電気化学的手法によって測定し、 $10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$  のオーダーの値を得ている<sup>28)</sup>。このことから、この仮説が本論文のプロファイルへの水素拡散の影響を説明することは難しい。

(2) 前節で見積もったトラップサイトの数密度が現実的な値より大きなことがプロファイルを高温側に移動させていると考えられる。しかしトラップサイトの数密度がほぼ妥当な値である伸線加工した試料の場合には当てはまらない。

(3) Oriani の局所平衡仮説が連続的に加熱された合金内では完全には満たされていないと考えられる。これについては文献<sup>29)</sup>にも記述されているがこのことを支持する明らかな証拠はない。

従って水素拡散や水素トラップサイトとしての合金内の格子欠陥の知見を与えるさらなる理論的及び実験的研究が望まれる。

## 5. 結言

本論文では水素放出プロファイルを再現する数値モデルを提案した。拡散項を除いた McNabb と Foster の式と Oriani の局所平衡仮説を組み合わせたモデルを用いることにより、純鉄及び共析鋼の試料の水素放出プロファイルの実験結果を再現することができた。

さらに欠陥に対するトラップサイトの数密度と水素放出プロファイルに対する水素拡散の影響について考察した。この考察において、焼なましした試料に対して見積もった転位密度が、報告されている値より大きくなっていたが、その他の場合の空孔密度及び転位密度は現実的な範囲の値であることが分かった。また拡散の影響によりプロファイルの幅が広がりピークが高温側に移動することがわかった。実験結果とシミュレーション結果との差を説明するためには合金内の水素拡散や格子欠陥に関するより詳細な知見が必要と考えられる。また拡散効果が顕著となる試料に対してはより詳細に拡散の影響についての検討が必要になると考えられる。

有意義な議論や価値のある意見を頂いた南雲道彦早稲田大学名誉教授に感謝致します。また、本研究の一部は、財団法人金属系材料研究開発センター (JRCM) が新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) からの業務委託により実施する「鉄鋼材料の革新的高強度・高機能化基盤研究開発研究対」の研究成果であることを記し、謝辞を表します。