水素トラップ挙動

鈴木 啓史*

Journal of The Japan Institute of Light Metals, Vol. 68, No. 11 (2018), 581-587

© 2018 The Japan Institute of Light Metals

Trapping of hydrogen in metallic materials

Hiroshi SUZUKI*

Keywords: hydrogen; trapping mechanism; binding energy; thermal desorption analysis

本解説では、水素の材料中でのトラップについて、その機構や昇温脱離試験による実験的解析方法、計算科学による解析について説明する。材料中の水素の状態やトラップ挙動については、優れた教科書^{1),2)}や解説^{3),4)}がある。これらの文献では、水素の存在による特性の低下や破壊の促進として現れる水素脆性が歴史的に大きな問題である、鉄鋼やNi系材料等を例として説明されることが多いが、本稿ではアルミニウム (Al) とその合金を中心に解説する。

1. 材料中での水素の状態

環境からの水素の侵入と材料中での移動について、金属／水素系の外部・表面・内部のポテンシャルエネルギーの変化は図1のように考えられている。この図はChristmann⁵⁾が概念を示した水素の材料表面への吸着および侵入に伴うポテンシャルエネルギー変化をFe, NiおよびAlについて、それぞれの物性値に基づいて横川⁶⁾が描いたものである。図中、金属表面から無限遠にかけてのポテンシャルエネルギーの変化は、無限遠で0となる水素分子H₂と、解離エネルギーに相当する値まで徐々に上昇する原子2Hの両方が示されているが、水素は分子として近づいて表面に物理吸着し、次いで化学吸着する。Fe, Niでは物理吸着によるポテンシャル低下は小さいが、化学吸着により大きく低下する。水素が材料中に侵入するにはこの低下分を超える必要があり、いったん侵入した後は原子間のポテンシャル場の変動を超えながら内部へ拡散し、欠陥にトラップされて再びエネルギーが低下し、安定に存在する。これに比較してAlでは物理吸着が難しく、化学吸着もポテンシャルが高いことから水素は固溶しにくく、材料内部に侵入した後も活性化エネルギーが高いことからトラップサイトに安定しない。結果として水素は材料中に存在するよりも外部に放散されやすいことが図より理解できる。このような違いがAlでの水素吸蔵および水素脆化がFeやNiと異なることの原因であることを横川は示唆している。

2. Al中のトラップサイト

南雲¹⁾は、「欠陥のまわりで水素原子のポテンシャルエネ

ルギーが正規結晶中の固溶状態に比べて低い時には、水素が欠陥のまわりに存在する確率が高く、水素原子は欠陥に捕獲 (トラップ) されているという」と水素のトラップを定義している。格子間原子としてとどまる場合のセルフトラップ状態の電子論については深井⁷⁾が詳細に記述しているが、水素の存在により力学特性を中心とした特性が変化することを論じるときには、欠陥にトラップされる場合を考えることが多い。それぞれの欠陥と水素の結合エネルギーによりトラップの強さは異なるが、異なる種類の欠陥を有する材料中では、平衡状態であれば水素はFermi-Dirac統計に従って、より強く水素をトラップする欠陥に優先的に分布し、各トラップでの水素濃度は温度や結合エネルギーにより決まる。

水素と化合物を作るTiなどでなければ、金属-水素系の状態図から予測される水素の固溶限は通常極めて少なく、室温近傍ではごく低い値となる。Alがこれに相当するが、この点ではFeやNiも同様である。しかし、製造された材料の水素量は分析するとそれよりもずっと多く、水素は材料中の欠陥にトラップされて存在していると考えられている。

南雲⁸⁾は、鋼を念頭に置いて、水素のトラップサイトを固溶状態、転位、空孔、析出物、結晶粒界、内部き裂・ボイドと分類し、それぞれについて実例やトラップの機構を解説している。図2に材料中のトラップサイトの概略図として、横川⁶⁾が材料の脆化機構とのかかわりを含んで描いた図を示す。

伊藤ら⁹⁾はAlでのトラップを検討し、トラップサイトを固溶 (母相内)、転位、水和酸化被膜中、酸化被膜／金属界面、結晶粒界、ポロシティ、第二相内、第二相／母相界面、ナノボイド (空孔集合体) と分類し、図2と類似なAlで考えられる概略図を示した。また、Smithら¹⁰⁾は純Alにおいては格子間位置、転位、空孔、Al合金ではGPゾーン、安定あるいは不安定な析出物、高傾角粒界をトラップサイトとしてあげている。Ichimuraら¹¹⁾も4N-Al中の水素の拡散に与える粒界の影響を測定した報告において、考えられるAl中の水素のトラップサイトのリストを示している。また、Hebert¹²⁾は腐食に伴ってAl中に吸蔵され、トラップされる水素につい

* 上智大学理工学部 (〒102-8554 東京都千代田区紀尾井町7-1) Faculty of Science and Technology, Sophia University (7-1 Kioicho, Chiyoda-ku, Tokyo 102-8554) E-mail: h-suzuki@sophia.ac.jp

受付日：平成30年6月30日 受理日：平成30年8月2日

図1 金属／水素系のポテンシャルエネルギー図⁶⁾ 図2 金属材料内部での水素の状態とトラップ⁶⁾

て、モデルに基づいて検討している。

銅とAlを比較すると、Alで水素の材料中でのトラップを考える場合は、表面酸化物を考慮する必要があること、製造時のポロシティあるいはマイクロポアを考慮すべきこと、さらに析出物およびその界面が重要な要素となることを考慮しなければならないことが理解できる。

また、Alへの外部からの水素の侵入は空孔の生成を伴うことが数多く報告されており、Al中の水素を考える際には空孔や、それが集合することにより生じるボアが重要であると考えられる。Hashimotoら¹³⁾は高温で水素ガス環境、室温で電気化学チャージにより6N-Alに対して水素透過試験を行い、拡散の活性化エネルギーを求めるとともに、Alでは水素の侵入に伴って多量の空孔が生じ、水素と空孔が結合して移動することを示唆した。

Birnbaumら¹⁴⁾は化学的方法、電気化学的方法、プラズ

マ、超音波など、様々な方法での水素添加を試し、最大2000appmの水素添加が可能であることを示した。このとき、試料の寸法の変化を測定し、通常の金属材料で水素の吸蔵に伴って生じる体積増加が見られないことから、侵入した水素は空孔と対を形成しているものと推測した。また、中性子散乱により、空孔は〈111〉方向に延びた構造を示すことも報告している¹⁵⁾。Scammans¹⁶⁾はAl-Zn-Mg合金の水素脆化を測定し、同様に水素が〈111〉面に沿うレンズ状のバブル中に析出することを観察し、これらが粒界析出物と関係して脆化を引き起こすとした。Paskeviciusら¹⁷⁾は、水素吸蔵に伴って生じるバブル径を測定した。Tanguyら¹⁸⁾はモンテカルロ法でAl中での水素の挙動をシミュレートし、水素濃度1%のとき、空孔-2水素対および空孔-3水素対のクラスターが〈110〉チェーンを形成し、〈111〉および〈110〉小板が生じるとする結果を得た。

同様にAdhikariら¹⁹⁾はアルカリ環境中でPdを表面に蒸着したAl中に水素が急速に吸蔵されることを示し、これを水素-空孔対の生成によるとした。

堀川ら²⁰⁾は、粒界への水素の集積を報告している。また、製造時に生じたポロシティに分子状の水素として存在することは古くから知られているが、Todaら²¹⁾は高純度のAlとMgを原料として製造し、製造時の環境を変えることで水素量を変化させたAl-5.5%Mg合金中のポロシティの高温での変化と、それにあわせて析出物を加速器からの高エネルギーX線源によるX線μ-CTにより直接観察し、ポロシティ中の水素量を推測するとともに、析出物との関係を明らかにした。その結果、同合金ではポロシティが水素の主たるトラップサイトであることを確認し、あわせて同等の水素量の高純度Alに対する同様の観測によりポロシティ中の水素量が少ないことから、ポロシティに水素がトラップされるためには析出物の存在が必要であることを示唆した。

Itohら²²⁾は4N-Alに対するオートラジオグラフィーによ

り、変形に伴って転位が水素を輸送することを確認した。また、堀川ら²³⁾はAl-Mg-Si合金疲労試験中の水素放出を水素マイクロプリント法により測定した。転位により水素がトラップされて輸送され、表面のすべり帯に集積することが認められた。これらを例として、転位が水素のトラップサイトであることに対する多くの報告がある。

3. トラップサイトの同定と昇温脱離試験

Hirth³⁾は水素が鋼の特性に与える影響をまとめた総説において、トラップサイトとして水素をトラップする欠陥と、それらとの結合エネルギーを表として示した。鉄鋼材料では古くから水素の与える影響の研究が進んでおり、様々な手法によって求められたエネルギー値が報告され、欠陥の種類ごとの値についてはほぼ合意があり、それに基づいてトラップサイトが解析されている。

トラップサイトへの結合エネルギーは、拡散の測定や内部摩擦計測法、電気抵抗法、水素透過試験等により測定されてきた。近年では、昇温脱離試験により評価されることが多い。

昇温脱離試験は、元は表面分析技術であったが、金属材料中の水素のトラップ状態を研究する手法として広く使われるようになった²⁴⁾。この試験では不活性ガスあるいは高真空中で試料を一定速度で昇温して加熱し、放出される水素を不活性ガスの場合はガスクロマトグラフ、真空中では四重極質量分析機で検出して水素放出プロファイルを得る。プロファイル上に現れる1つまたは複数のピークはそれぞれが異なる水素との結合エネルギーを持つトラップサイトに対応することから、トラップサイトの同定ができ、プロファイルの曲線の下側面積によりトラップの量の見積りもできる。

さらに、昇温速度 Φ を変化させてピーク温度 T_p を測定し、次式²⁵⁾によりピークに対応するトラップサイトからの水素解離エネルギー E_a が求まる。 E_a から固溶状態へ移る鞍点エネルギーを引いた値が結合エネルギーである。

$$\frac{\partial[\ln(\Phi/T_p^2)]}{\partial(1/T_p)} = -\frac{E_a}{R} \quad (1)$$

鉄鋼材料では昇温脱離試験より求まる結合エネルギーと他の方法で求めた値とは通常よい一致を示し、信頼性の高い方法として認められている。また、水素脆性に影響を

与える欠陥の種類や量を同定する手法として、試料に水素を吸蔵させてトラップサイトに水素を配置し、昇温脱離試験により水素放出プロファイルを測定して、水素をトレーサーとして使う“トレーサー水素法”は、空孔型欠陥や転位への水素のトラップの定性的・定量的評価に対して成果をあげている^{26), 27)}。

しかしながら、Alでは昇温脱離試験の報告例は多くなく、かつ水素放出特性の報告ごとの整合性に乏しいことから、結合エネルギーの測定方法として確立されているとはいえない。

鉄鋼材料では水素を材料に添加する方法について、ガスチャージ、浸漬法、電気化学的方法などが使われている。このような方法で添加された水素が実環境で材料中に侵入する水素とまったく同じものであるかについては議論の余地があるとされているが、少なくとも実験条件を適切に設定することにより添加する水素量を制御することができ、また水素添加に伴う組織変化はほとんどないという共通の認識がある。これに対して、Alとその合金では、本稿の始めで述べたように、そもそも水素が侵入しにくいこと、材料表面での化学吸着に伴うエネルギー低下が大きいことなどから、水素を精度よく、かつ再現性をもって試料に添加するための手法が確立しているとはいえない。ひとつの原因としてはAl表面の酸化被膜の存在があげられる。また、先に述べたように、Alでは水素の侵入に伴って水素量に匹敵、あるいはそれを超える濃度の空孔が導入されるとの実験報告が多数なされている。すなわち人工的な水素吸蔵に伴って微細組織が変化する可能性がある。また、鉄鋼材料において水素添加法として広く一般的に使われる電気化学的方法（電解水素チャージ）をAlに対して適用した場合、表面の腐食生成物の制御が問題となる。

4. Alに対する昇温脱離試験の報告例と水素トラップサイトの同定の試み

Alとその合金に対する昇温脱離試験の報告例を時系列により表1にまとめる。これらのうち、Youngら²⁸⁾およびIzumiら²⁹⁾による報告がよく参照される。Youngら²⁸⁾は直径2mmの純度5NのAl線を90°Cの湿潤環境中に48h置いて水素を吸蔵させ、高真空中で昇温速度600°C/hで加熱し、四

表1 Alおよびその合金に対する昇温脱離分析の報告例

報告	材料	水素添加条件	測定方法
広畑, 1992 ³⁶⁾	4N-Al	製造時	質量分析器
Young, 1998 ²⁸⁾	6N-Al	湿潤環境	質量分析器
Hayashi, 1998 ³⁷⁾	単結晶6N-Al, Al-1000ppmSi	水中研磨	質量分析器
Smith, 2000 ³⁰⁾	Al-Li	電解チャージ	質量分析器
山田, 2009 ³⁸⁾	6061, 7075	湿潤環境中での変形	ガスクロマトグラフ (Arガス)
鈴木, 2010 ³¹⁾	2N-Al	電解チャージ	ガスクロマトグラフ (Arガス)
鹿川, 2010 ³⁹⁾	4N-Al	湿潤環境, 水中	質量分析器
Izumi, 2011 ²⁹⁾	4N-Al	製造時添加	質量分析器
Kamoutsi, 2014 ⁴⁰⁾	2024	腐食	ガスクロマトグラフ (N ₂ ガス)
Bhuiyan, 2016 ^{41), 42)}	7000系	製造時添加	質量分析器
堀川, 2016 ^{43)~45)}	6061, 7075	製造時	半導体センサガスクロマトグラフ (Arガス)

図3 Youngら²⁸⁾による高純度Alに対する水素放出プロフィール

重極質量分析器により水素を検出して図3に示す水素放出プロフィールを得た。試料中の水素量の記載はない。250, 400, 500°Cに現れた放出ピークを、それぞれ水素の拡散によるもの、加工の有無の材料の結果の比較から転位にトラップされた水素によるもの、過去の報告の結合エネルギーとの比較から空孔にトラップされた水素によるものとし、トラップからの脱離の活性化エネルギーを15.3, 43.5, 84.8 kJ/molとし、転位、空孔については水素との結合エネルギーを27.3, 68.6 kJ/molと報告した。同じグループのSmithら³⁰⁾は電解水素チャージにより水素添加したAl-Li合金を試料として水素放出プロフィールを測定し、トラップサイトの同定を行った。

Izumiら²⁹⁾は製造時に0.82 mass ppmの水素を添加した純度4Nの厚さ110 μmのAl箔を試料として、高真空中において480°C/hの一定速度で昇温し、四重極質量分析器により水素を検出して図4に示す200, 390, 490°Cに放出ピークが見られる水素放出プロフィールを測定し、各ピークに対応したトラップサイトの結合エネルギーを評価した。それぞれの値は20.0, 47.3, 76.3 kJ/molである。各ピークに対応するトラップサイトは、200°Cは空孔-水素対の試料中での拡散に関する考察から空孔、390°Cはトラップサイトに関する消去法から転位、490°Cはブリスター量の異なる試料による結果の違いからブリスターにトラップされた水素によるものと結論した。

著者ら³¹⁾は電解水素チャージにより水素添加した純度99%の厚さ1 mmのAl板を試料として、常圧の高純度Ar中において200°C/hの一定速度で昇温し、放出される水素をガスクロマトグラフで測定して水素放出プロフィールを得た。添加水素量は10~20 mass ppmとYoungらおよびIzumiの報告と比較して多く、水素放出プロフィールはこれらの報告とは異なり、室温付近に強いピークを示した。焼鈍した試料による水素放出プロフィールを基準として、引張変形を加えて転位の量を増やした試料、これに200°Cの焼鈍を加えて転位を残し、塑性変形に伴って生じた複空孔を焼失させた試料の水素放出プロフィールを比較することにより、60°C付近の放出ピークは転位にトラップされた水素、90°C付近のそれを複空孔にトラップされた水素によるものとした。活性化エネルギーの決定は行っていない。これらの水素放出プロフィール

図4 Izumiら²⁹⁾による高純度Alに対する水素放出プロフィール

上の低温側の放出ピークに対応する水素は極めて不安定であり、室温での1~3日の放置によりほとんど外部に放出されるとともに、材料内部のより安定なトラップ位置に移動すると考えた³²⁾。電解チャージにより水素を添加した5N-Alに対して昇温速度を変えた昇温脱離試験を行い、ピーク位置の変化から活性化エネルギーを求めたところ、8.6 kJ/molとなった³³⁾。この値は本稿の後半で説明する榎本らによる第一原理計算の結果では、粒界との水素の結合エネルギーの範囲に含まれる。これらの水素は試料表面近傍に存在していると予測されるが、Lafouresseら³⁴⁾はケルビン力顕微鏡により電解チャージした2024合金材の表面近傍の電位変化を測定し、その結果から、水素吸蔵に伴って表面から数百μmまで表面からの距離に比例した量の水素が侵入し、その後の室温での24~48 hの放置によりほぼ放出されることを示した。また同じグループのOgerら³⁵⁾は低Cuの7000系Al合金に対して同様の測定を行い、表面近傍に見られる粒界割れの幅と水素の侵入深さの比較から、これらの水素は粒界にトラップされていると推測している。このような新しい技術により、水素のトラップ挙動についての理解が進むことが期待される。

その他、広畑ら³⁶⁾は4N-Al (1001材)に対して高真空中で加熱して質量分析器により測定した水素放出プロフィールを報告している。水素の拡散と材料表面からの脱離の機構を中心に検討し、600°C/hで加熱した際に見られる435°C付近の放出ピークは水素の拡散によるものであること、それよりも低い温度に現れる肩状のピークは表面からの脱離によるものであり、表面酸化層の状態が脱離スペクトルに大きな影響を及ぼすことを示した。

Hayashi³⁷⁾は単結晶6N-AlおよびAl-1000 ppm Siに対して水中で研磨することで水素を添加し、高真空中で加熱して質量分析器により測定した水素放出プロフィールを報告している。この曲線では、600°C/hで加熱した時に180°C付近に顕著なピークが見られる。

山田ら³⁸⁾は湿潤環境中で最大荷重点付近まで予備変形を加えることで水素を侵入させた6061および7075 Al合金に対して、常圧の高純度Ar中において100°C/hの一定速度で昇温し、放出される水素をガスクロマトグラフで測定して水素放出プロフィールを測定した。いずれの試料でも400°C以上に

顕著な放出ピークが見られる。

鹿川ら³⁹⁾は、4N-Alに対し、湿潤大気環境あるいは水中に暴露して水素を吸蔵させ、高真空中で昇温し、放出される水素を質量分析器により測定して443°Cおよび560°Cに放出ピークが見られる水素放出プロファイルを測定した。過去の報告での結果と対応させて、それぞれを転位とポアにトラップされた水素によるものと推定した。

Kamoutsisら⁴⁰⁾は腐食により水素吸蔵したAl合金2024を窒素ガス中で10°C/minで600°Cまで加熱し、その後等温に保持して水素放出プロファイルを測定した。それにより500°Cでの放出ピークは析出物あるいは空孔、400°Cでの放出ピークは転位にそれぞれトラップされた水素によるものとした。

Bhuiyanら^{41), 42)}は製造時に水素を添加した7000系Al合金に対して昇温脱離試験を行って水素放出プロファイルを測定し、209, 311, 411°Cに放出ピークを確認した。Izumiらの報告のピーク温度との対比により、それぞれを空孔、転位、ミクロポアにトラップされた水素によるものとして、昇温速度を変えた試験によりそれぞれの欠陥の水素との結合エネルギーを22.7, 50.1, 131.7 kJ/molと求めた。また、X線 μ -CTによるミクロポアの直接観察の結果等により各種欠陥にトラップされた水素の割合を見積もり、水素量に依存してミクロポアまたは転位が主たる水素のトラップサイトであるとした。

堀川は7075合金材⁴³⁾、Fe量の異なる6061合金材⁴⁴⁾、高速変形させた6061および7075合金材⁴⁵⁾を高純度のArガス中において一定速度で昇温し、放出される水素を高感度の半導体センサを用いたガスクロマトグラフにより測定して水素放出プロファイルを得た。いずれの材料においても水素は200°C付近から放出が始まり、500°C付近以上で放出速度がほぼ一定となる放出特性を示した。500°C以上の水素放出はマイクロポアにトラップされていた水素によるものと推測している。

水素放出プロファイルに見られるピークをトラップサイトに結び付けることは、結合エネルギーの値が確定していなければ、加工や焼鈍等によってトラップサイトの性質や量を変えた試料による結果を測定し、その違いを比較した結果に基づく推定により行われるべきであろう。しかしながら、以上のAlに対する昇温脱離試験の測定結果の報告においては、次節で示す、測定結果や計算による結合エネルギーの値が比較的揃っている空孔を同定する場合を除けば、そのような検討を実際に行った報告例は少数しかなく、過去の報告とのピーク温度の比較に頼っていることがほとんどである。

異なるアプローチとして、数値的に水素放出プロファイルをシミュレートして実験結果と比較し、検証することが行われるようになった⁶¹⁾。材料中の水素の拡散を拡散方程式にトラップの効果を加えたMcNabb-Foster方程式⁴⁶⁾や拡張した拡散方程式を数値的に計算する⁴⁷⁾ことや、トラップからの熱脱離を仮定しない熱脱離方程式を数値的に計算することにより⁴⁸⁾、水素放出プロファイルを再現し、トラップサイトの結合エネルギー等のパラメータとの依存性を見ることにより、曲線上のピークとトラップサイトの対応が検証可能である。海老原ら⁴⁹⁾はYoungらやIzumiらの結果について検証を行い、これらの報告でのピークとトラップサイトとの関係には検討の余地があることを指摘している。このような手法による検討がより進むことが望まれる。

5. 水素と空孔の結合エネルギー

Alにおいては種々のトラップサイトに対する水素の結合エネルギーの信頼できる報告が少なく、それをまとめた例もないが、空孔については比較的多くの実験結果と計算科学的手法による値が報告されている。これを表2に発表順にまとめて示す。Myersら⁵⁰⁾は5N-Alにイオン注入法により重水素を添加し、結合エネルギーを50.1 kJ/molと求めた。Linderthら⁵¹⁾は6NのAl単結晶に20 Kでの陽子照射により空孔を導入し、陽電子消滅寿命測定により結合エネルギーを51.1 kJ/molと測定した。Birnbbaumら¹⁴⁾は、5N-Alに対して、電気化学的方法、化学的方法、超音波により1000~2000 appm程度の水素添加を行い、結合エネルギーを46.1 kJ/molと見積もった。Bhuiyanら^{41), 42)}は製造時に水素を添加した7000系Al合金の水素放出プロファイル上の209°Cの放出ピークを空孔によるものとし、結合エネルギーを22.7 kJ/molと測定した。

計算により求めた例では、Wolvertonら⁵²⁾は結合エネルギーを31.8 kJ/molと求め、水素の移動エネルギーを計算して、空孔は拡散について強いバリアとなることを示した。Luら⁵³⁾は空孔の結合エネルギーを38.6 kJ/molと求めた。彼らはまた空孔1つ当たり12個までの水素原子が安定に存在しうるとしたが、これには異論がある⁶²⁾。Jiら⁵⁴⁾は結合エネルギーを32.8 kJ/molと求めた。また、1空孔に2つの水素が結合した場合のエネルギーは67.5 kJ/molと高く、高濃度のH環境では1空孔-2水素対の方が支配的となることを示した。榎本ら⁵⁵⁾は次節に詳細を示すが、一連の第一原理計算によるAl中の欠陥と水素の結合エネルギーの計算のなかで、空孔の結合エネルギーを28.9 kJ/molとした。Guanydinら⁵⁶⁾は、第一原理計算により650 Kから850 KでのAl中の水素の拡散係数を求め、空孔が多数の水素と結合しうることから、水素の拡散を遅らせることを見出した。空孔と水素の結合エネルギーを48.2 kJ/molと見積もっている。この値はBesenbacherら⁵⁷⁾がイオン注入法により求め、fcc金属に対する値としたものである。Ishikawaら⁵⁸⁾が高純度のAlに電気化学的方法により水素添加した実験により同様の値を報告している。

福田ら⁵⁹⁾は第一原理計算によりAl-Mg-Zn系合金の結晶

表2 空孔と水素の結合エネルギーの報告のまとめ

報告	方法 (材料)	結合エネルギー (kJ/mol)
Myers, 1985 ⁵⁰⁾	実験 (5N-Al)	50.1
Linderth, 1987 ⁵¹⁾	実験 (6N-Al)	51.1
Birnbbaum, 1997 ¹⁴⁾	実験 (5N-Al)	46.1
Young, 1998 ²⁸⁾	実験 (5N-Al)	64.7
Wolverton, 2004 ⁵²⁾	第一原理計算	31.8
Lu, 2005 ⁵³⁾	第一原理計算	38.6
Guanydin, 2008 ⁵⁶⁾	第一原理計算	48.2
Ji, 2010 ⁵⁴⁾	第一原理計算	32.8
榎本, 2010 ⁵⁵⁾	第一原理計算	28.9
Izumi, 2011 ²⁹⁾	実験 (4N-Al)	20.0
福田, 2014 ⁵⁹⁾	第一原理計算	32.8
Bhuiyan, 2016 ^{41), 42)}	実験 (7000系Al)	22.7

粒界の水素脆性を評価した。空孔と水素の結合エネルギーを32.8kJ/molと求めている。

これらの実験と計算による結果を比較すると、第一原理計算による値はほぼ30kJ/mol前後で一致しているが、実験による報告はばらつきが大きく、計算による値よりもかなり大きい。

6. 計算科学による水素と欠陥の結合エネルギーの評価

実験的に求まったAl中の水素と欠陥の結合エネルギーの信頼できる報告が少ない状態では、近年著しく発達した計算科学的手法により、これらの値を定めることが期待される。先ほどまとめた空孔と水素の結合エネルギー中の、第一原理計算による結果が一例である。榎本ら^{55), 60)}は第一原理計算によりAl中の原子空孔、積層欠陥、粒界、自由表面などの格子欠陥と水素の結合エネルギーを統一的に計算した結果を報告している。表3に欠陥の次元の順に並べた結合エネルギーの値をまとめる。空孔はその周囲のTサイトがOサイトや原子空孔サイトと比較して安定であり、結合エネルギーは28.9kJ/molである。らせん転位の中心に最も近いTサイトで、水素は最も安定であるが、結合エネルギーは-1.0kJ/molであり、水素はトラップされにくい。刃状転位でも転位中心に最も近いTサイトで水素は最も安定であり、結合エネルギーは13.5kJ/molである。積層欠陥近傍のOサイトで水素は安定であるが、結合エネルギーは0であり、積層欠陥と水素の相互作用は小さいことがわかる。結晶粒界は安定な粒界と比較的ランダムな2種の高エネルギー粒界について、粒界周りの局所安定位置に水素を導入し、それぞれの結合エネルギーを得ている。また、自由表面についてもAlの割れ面について結合エネルギーを計算している。Al {111}/Si {100} 界面では界面中に複数の水素がほぼ同じ溶解熱で存在でき、結合エネルギーは37.6kJ/molである。またAl {111} と MoP₂ 型の Mg₂Si {110} 界面に対する結合エネルギーはMg₂Si側の界面近傍が最も安定であり、18.3kJ/molである。

表3 榎本ら^{55), 60)}の第一原理計算による欠陥と水素の結合エネルギー

欠陥		結合エネルギー (kJ/mol)
空孔	Tサイト	28.9
刃状転位		13.5
らせん転位		-1.0
積層欠陥	Oサイト	0.0
粒界	$\Sigma 3 \{111\}$	1.9
	$\Sigma 3 \{112\}$	18.3
	$\Sigma 19 \{331\}$	23.2
自由表面	{111}	76.2
	{110}	86.9
	{110}	90.8
Al/Si 界面		37.6
Al/Mg ₂ Si 界面		18.3

7. ま と め

Alを中心とした金属材料中の水素トラップ挙動について、これまでの知見や報告をまとめた。

(1) Al中の水素のトラップサイトとしては、固溶、転位、水和酸化被膜、酸化被膜/金属界面、結晶粒界、ポロシティ、第二相内、第二相/母相界面、ナノボイドが考えられる。

(2) 昇温脱離試験により得られる水素放出プロファイル中に現れる水素放出ピークを解析することによりトラップサイトを同定し、また水素とトラップサイトとの結合エネルギーを求めることが鉄鋼材料を中心に広く行われている。Alについても多くの報告があるが、試験方法や試験結果の解釈についてはいまだ検討の余地がある。

(3) Al中の水素と欠陥の結合エネルギーについてはあまりデータがないが、水素と空孔の結合エネルギーについては実験結果と計算科学的手法による値が比較的多く報告されており、後者は30kJ/mol前後の値が多いが、前者についてはそれよりも大きな値が多く、報告間のばらつきも大きい。

(4) 計算科学により多様な欠陥での水素と欠陥の結合エネルギーを評価した例は少ないが、今後の報告の増加と精度および信頼性の向上が期待される。

参 考 文 献

- 1) 南雲道彦：水素脆性の基礎，内田老鶴圃，(2008)。
- 2) 深井 有，田中一英，内田裕久：水素と金属，内田老鶴圃，(1998)。
- 3) J. P. Hirth: Met. Trans. A, **11A** (1980), 861-890.
- 4) Ch. A. Wert: Hydrogen in Metals II, G. Alefeld and J. Volkl (Eds.), (1978), 305-330.
- 5) K. Christmann: Surf. Sci. Rep., **9** (1988), 1-163.
- 6) 横川清志：水素エネルギーシステム，**4** (2016)，259-268.
- 7) 深井 有，田中一英，内田裕久：水素と金属，内田老鶴圃，(1998)，65-69.
- 8) 南雲道彦：水素脆性の基礎，内田老鶴圃，(2008)，19-47.
- 9) 伊藤吾朗，菅野幹宏：金属，**66** (1996)，599-610.
- 10) S. W. Smith and J. R. Scully: Metall. Trans. A, **31A** (2000), 179-193.
- 11) M. Ichimura, Y. Sasajima and M. Imabayashi: Mater. Trans., **32** (1991), 1109-1114.
- 12) K. R. Hebert: Electrochim. Acta, **168** (2015), 199-205.
- 13) E. Hashimoto and T. Kino: J. Phys. F, **13** (1983), 1157-1165.
- 14) H. K. Birnbaum, C. Buckley, F. Zeides, E. Sironis, P. Rozenak, S. Spooner and J. S. Lin: J. Alloys Compd., **253-254** (1997), 260-264.
- 15) C. E. Buckley, H. K. Birnbaum, J. S. Lin, S. Spooner, D. Bellmann, P. Staron, T. J. Udovic and E. Hollar: J. Appl. Cryst., **34** (2001), 119-129.
- 16) G. M. Scammans: J. Mater. Sci., **13** (1978), 27-36.
- 17) M. Paskevicius and C. E. Buckley: J. Appl. Cryst., **39** (2006), 676-682.
- 18) D. Tanguy and M. Mareschal: Phys. Rev. B, **72** (2005), 174116.
- 19) S. Adhikari, J. H. Ai, K. R. Hebert, K. M. Ho and C. Z. Wang: Electrochim. Acta, **55** (2010), 5326-5331.
- 20) 堀川敬太郎，外園俊輔，小林秀敏：軽金属，**66** (2016)，77-83.
- 21) H. Toda, H. Hidaka, M. Kobayashi, K. Uesugi, A. Tanaka and K. Horikawa: Acta Mater., **57** (2009), 2277-2290.
- 22) G. Itoh, K. Koyama and M. Kanno: Scr. Mater., **35** (1996), 695-698.
- 23) 堀川敬太郎，竹内祐介，吉田憲一，小林秀敏：軽金属，**56** (2006)，210-213.
- 24) K. Verbeken: Gaseous Hydrogen Embrittlement of Materials in Energy Technologies (R.P. Gangloff and B.P. Somerday Eds.), (2012), 27-55. <https://doi.org/10.1533/9780857095374.1.27>.
- 25) W. Y. Choo and J. Y. Lee: Metall. Trans. A, **13A** (1982), 130-142.
- 26) K. Takai, H. Shoda, H. Suzuki and M. Nagumo: Acta Mater., **56** (2008), 5158-5167.

- 27) 今野良佑, 真鍋敏之, 平上大輔, 高井健一: 鐵と銅, **104** (2018), 36–45.
- 28) G. A. Young Jr. and J. R. Scully: *Acta Mater.*, **46** (1998), 6337–6349.
- 29) T. Izumi and G. Itoh: *Mater. Trans.*, **52** (2011), 130–134.
- 30) S. W. Smith and J. R. Scully: *Metall. Trans. A*, **31A** (2000), 179–193.
- 31) 鈴木啓史, 小林大輔, 花田信子, 高井健一, 萩原行人: 日本金属学会誌, **74** (2010), 65–71.
- 32) H. Suzuki, K. Takai and M. Fujinami: PRiME 2012, Hawaii, USA, Oct. 7–12, 2012.
- 33) 鈴木, 未発表データ.
- 34) M. C. Lafouresse, M.-L. de Bonfils-Lahovary, C. Charvillat, L. Oger, L. Laffont and C. Blanc: *J. Alloys Compd.*, **722** (2017), 760–766.
- 35) L. Oger, M. C. Lafouresse, G. Odemer, L. Peguet and C. Blanc: *Mater. Sci. Eng. A*, **760** (2017), 126–135.
- 36) 広畑優子, 藤元 哲, 日野友明, 山科俊郎: 北海道大学工学部研究報告, No. 159, (1992), 31–46.
- 37) S. Hayashi: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37** (1998), 930–937.
- 38) 山田浩之, 堀川敬太郎, 谷垣健一, 小林秀敏: 日本機械学会論文集 (A編), **75** (2009), 1630–1638.
- 39) 鹿川隆廣, 伊藤吾朗: 軽金属, **60** (2010), 433–437.
- 40) H. Kamoutsi, G.N. Haidemenopoulos, V. Bontozoglou, P.V. Petroyiannis and Sp.G. Pantelakis: *Corros. Sci.*, **80** (2014), 139–142.
- 41) Md. S. Bhuiyan, H. Toda, Z. Peng, S. Hang, K. Horikawa, K. Uesugi, A. Takeuchi, N. Sakaguchi and Y. Watanabe: N.: Sakaguchi and Y. Watanabe: *Mater. Sci. Eng. A*, **655** (2016), 221–228.
- 42) Md. S. Bhuyian, H. Toda, Z. Peng, S. Hang, K. Horikawa, K. Uesugi and A. Takeuchi: N.: Sakaguchi and Y. Watanabe: *Mater. Sci. Eng. A*, **668** (2016), 271–272.
- 43) 堀川敬太郎, 外薗俊輔, 小林秀敏: 軽金属, **66** (2016), 77–83.
- 44) 堀川敬太郎, 高橋優花, 小林秀敏: **66** (2016), 84–89.
- 45) 堀川敬太郎, 小椋 智, 遠藤 剛, 高橋 誠, 小林秀敏: 軽金属, **66** (2016), 90–95.
- 46) A. McNabb and P. K. Foster: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **227** (1963), 618–627.
- 47) T. Yamaguchi and M. Nagumo: *ISIJ Int.*, **43** (2003), 514–519.
- 48) K. Ebihara and H. Kaburaki: *ISIJ Int.*, **52** (2012), 181–186.
- 49) 海老原健一, 山口正剛, 都留智仁, 板倉充洋: 軽金属学会第131回秋期大会講演概要, (2016), 271–272.
- 50) S. M. Myers, F. Besenbacher and J. K. Norskov: *J. Appl. Phys.*, **58** (1985), 1841–1850.
- 51) S. Linderoth, H. Rajainmaki and R. M. Nieminen: *Phys. Rev. B*, **35** (1987), 5524–5528.
- 52) C. Wolverton, V. Ozolins and M. Asta: *Phys. Rev. B*, **69** (2004), 144109.
- 53) G. Lu and E. Kaxiras: *Phys. Rev. Lett.*, **94** (2005), 155501.
- 54) M. Ji, C. Wang, K. Ho, S. Adhikari and K. R. Hebert: *Phys. Rev. B*, **81** (2010), 024105.
- 55) 榎本龍博, 松本龍介, 武富紳也, 宮崎則之: 材料, **59** (2010), 596–603.
- 56) H. Gunaydin, S. V. Barabash, K. N. Houk and V. Ozolins: *Phys. Rev. Lett.*, **101** (2008), 075901.
- 57) F. Besenbacher, S. M. Myers and J. K. Norkov: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, **B718** (1985), 55–66.
- 58) T. Ishikawa and R. B. McLellan: *Acta Metall.*, **34** (1986), 1091–1095.
- 59) 福田忠生, 小武内清貴, 尾崎公一, 北浦宏将, 田辺晃弘: 材料, **63** (2014), 174–181.
- 60) R. Matsumoto, T. Enomoto, S. Taketomi and N. Miyazaki: IHC2012, Wyoming, U.S.A., 9–12 Sep. 2012.
- 61) 海老原健一: まてりあ, **57** (2018), 338–344.
- 62) L. Ismer, M. L. Park, A. Janotti and C. G. Van de Walle: *Phys. Rev. B*, **80** (2009), 184110.