数値シミュレーションによるアルミニウムの 水素昇温脱離曲線の解釈

海老原 健一*・山口 正剛*・都留 智仁**・板倉 充洋*

Journal of The Japan Institute of Light Metals, Vol. 68, No. 11 (2018), 596–602

© 2018 The Japan Institute of Light Metals

Interpretation of thermal desorption spectra of hydrogen from aluminum using numerical simulation

Ken-ichi EBIHARA*, Masatake YAMAGUCHI*, Tomohito TSURU** and Mitsuhiro ITAKURA*

In the development of high strength aluminum alloys, hydrogen embrittlement is a crucial problem. In order to understand hydrogen embrittlement, it is inevitable to know hydrogen trapping states in the alloys and it can be identified using thermal desorption spectrometry of hydrogen. We numerically simulated thermal desorption spectra of hydrogen in aluminum which are reported for a cylindrical specimen and for a plate specimen, and interpreted the desorption peaks included in them on the basis of the trap site concentration and the trap energy. As a result, we found that the peak at the lowest-temperature side can result from grain boundaries, although it was confirmed that the reported interpretation for other peaks is reasonable. In addition, we obtained the result showing the possibility that the trap site concentration of dislocations and vacancies changes during the process of heating the specimens.

(Received May 18, 2018 Accepted July 23, 2018)

Keywords: thermal desorption spectra of hydrogen; numerical simulation; trap energy; first-principles calculation

1. 緒 言

自動車や航空機の構造材料として使用するため強度を増したアルミニウム合金が開発されている^{1),2)}が、その高強度化に伴い水素脆化が大きな問題となっている^{3)~5)}。水素脆化は、金属材料中の応力集中部に集積した水素が欠陥生成や原子間結合力低下を引き起こすことで、材料の靱性が劣化する現象と広く考えられている。一般に、材料内の水素の多くは、空孔や転位、粒界、相界面などの欠陥に捕らわれた状態で存在しており、各種欠陥に対する水素の分配状態を知るとは水素脆化機構を理解するうえで非常に重要である。アルミニウム合金においては、ボイドの割合が大きく、その影響を考慮した水素分配についての考察がなされている⁶⁾。

欠陥による水素捕獲状態を推定するための1つの有効な手法として昇温脱離分析 (TDS) が知られている^{7),8)}。この手法では、水素が欠陥と結合する強さに応じた温度で、捕獲された水素が欠陥から放出される熱活性化過程の性質を利用し、試料温度に対し試料から脱離する水素量を測定し、その関係 (昇温脱離曲線) から水素の捕獲状態を推定することができる。この手法は、鉄鋼材料への適用が多く見られるが、アルミニウムへの適用も報告されている^{9)~12)}。しかし、昇

温脱離曲線は、水素を捕獲する欠陥の情報や捕獲水素量の情報を含むが、一方で、試料のサイズや形状、昇温割合、測定前における試料内の水素分布などに影響を受けるため、1つの曲線から水素捕獲状態を推定することは容易ではない。このことから、数値シミュレーションで昇温脱離曲線を再現することで水素捕獲状態を解釈する必要がある¹³⁾。

Young と Scully の文献⁹⁾ および Izumi と Itoh の文献¹¹⁾ (以降、それぞれの文献を Y-S および I-I と参照する) では、アルミニウムに対する TDS で測定された昇温脱離曲線を3つの脱離ピークに分離し、それぞれのピークの水素を捕獲していた欠陥を、その水素捕獲 (トラップ) エネルギーの評価を基に同定している。しかし、両者の文献では、同定された欠陥のいくつかの解釈に違いが見られる。このことから、本研究では、両者の文献の昇温脱離曲線を数値的にシミュレーションすることで、それぞれの脱離ピークの解釈について考察した。

2. 実験昇温脱離曲線

Fig. 1 および Fig. 2 に Y-S および I-I の実験水素昇温脱離曲線を示す。Y-S では、99.999 wt% アルミニウムの焼鈍した直径 2 mm の線材から切り出した長さ 25.4 mm の試料に、温度

* 日本原子力研究開発機構 システム計算科学センター (〒277-0871 千葉県柏市若柴 178-4-4) Center for Computational Science & e-Systems, Japan Atomic Energy Agency (178-4-4 Wakashiba, Kashiwa-shi, Chiba 277-0871) E-mail: ebihara.kenichi@jaea.go.jp

** 日本原子力研究開発機構 原子力基礎工学研究センター (柏市) Nuclear Science and Engineering Center, Japan Atomic Energy Agency (Kashiwa-shi, Chiba 277-0871)

Fig. 1 Experimental thermal desorption spectrum reported by Young and Scully⁹⁾.

Fig. 2 Experimental thermal desorption spectrum reported by Izumi and Itoh¹¹⁾.

90°C 相対湿度 90% の湿潤環境で 48 時間水素を添加した後、昇温割合 10°C/min の TDS 測定で Fig. 1 を得ている。さらに、曲線を 3 つの脱離ピークに分離し、昇温速度の異なる昇温脱離曲線を用いてデトラップ活性化エネルギーを、低温側からそれぞれ 15.3 kJ/mol, 43.5 kJ/mol, 84.8 kJ/mol と評価し、それぞれ格子拡散、転位、空孔にトラップされた水素に起因するとしている。一方、I-I では、水素を含んだ 99.99 wt% アルミニウムの鋳塊を作製し、それから 12 mm×12 mm×0.11 mm の薄膜試料を切り出し、昇温割合 8°C/min の TDS 測定で Fig. 2 を得ている。同様に、3 つに分離したそれぞれの脱離ピークに対するデトラップ活性化エネルギーを、20 kJ/mol, 47.3 kJ/mol, 76.3 kJ/mol と評価し、それぞれ、空孔による水素輸送、転位、プリスターに起因していると報告している。

3. 解析方法

解析モデルとして式(1)の反応拡散方程式が多く用いられる。このモデルは、これまで鉄鋼材料の昇温脱離曲線の再現や解釈に用いられている^{14)~16)}が、アルミニウムへの適用例は見られない。

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \sum_i N_i \frac{\partial \theta_i}{\partial t} = D \Delta C, \quad \frac{\partial \theta_i}{\partial t} = k_i C (1 - \theta_i) - p_i \theta_i \quad (1)$$

この式で、 C は水素が拡散する結晶格子中のサイト（拡散サイト）における水素濃度を表し、 $D = D_0 \exp(-Q/RT)$ が

その拡散係数を表す。ここで、 D_0 は温度に依存しない係数、 Q は拡散の活性化エネルギー、 T は温度、 R は気体定数である。水素をトラップする欠陥のトラップサイト濃度を N_i で表し、 i は欠陥の種類を区別している。トラップサイトの水素占有率は θ_i で表し、トラップサイトが水素で満たされた場合、この値は 1 となる。式(1)の第二式の k_i と p_i は、それぞれ水素のトラップおよびデトラップ速度定数であり、両者は $k_i = k_{0i} \exp(-Q_i/RT)$, $p_i = p_{0i} \exp(-E_{di}/RT)$ で表される。ここで、 k_{0i} および p_{0i} は前指数因子であり、 E_{di} はデトラップ活性化エネルギーを表す。

式(1)は一般的な三次元形で書かれているが、薄膜試料や細い線材試料の場合には、厚さ方向や半径方向が他の方向に比較して短くなることから水素脱離はその方向が支配的になり、式(1)の第一式右辺を $D \partial^2 C / \partial x^2$ や $D (\partial^2 C / \partial r^2 + \partial C / r \partial r)$ で置き換えた一次元方程式が近似的に用いられる。本研究では、このような一次元反応拡散方程式に、初期分布 C_0 および θ_{0i} を与え、試料表面に対応する境界において $C=0$ となる条件の下、有限差分法によって昇温脱離曲線を計算した。このとき、昇温開始温度を T_0 として、 $T = T_0 + \phi t$ によって温度を変化させた。ここで、 ϕ は昇温割合である。初期状態について、Y-S では、90°C の湿潤環境で 48 時間保持することで水素を添加していることから、本研究では、表面境界である水素量 C_s を設定し、90°C で 172,800 秒間水素侵入を保持した後、実験における昇温開始までの過程を考慮し、30°C で 1,200 秒水素を放出させた状態を初期分布とした。一方、I-I の場合は、鋳造時に水素を入れていることから、水素量 C_0 を以下において言及する欠陥に関するトラップサイトと拡散サイトの間で平衡となるように分配し、一次元方向に一様に分布した状態から、実験での表面水分除去の過程での水素分布変化を考慮し、100°C で 1,800 秒水素を放出した状態を初期分布とした。

4. 解析結果

4.1 欠陥を陽に考慮しない場合

両者の実験において、試料の形状やサイズが異なっていることから、それぞれの場合の水素拡散の昇温脱離曲線への影響を考察するため、まず、陽に欠陥を考慮しない場合、つまり、式(1)において $N_i = 0$ とした計算をした。Fig. 3 にそれぞれの場合の結果を示す。この計算において、Y-S において評価された $D_0 = 1.75 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$, $Q = 16.2 \text{ kJ/mol}$ を用いた。この Q に関しては、第一原理計算で評価されている値 17.4 kJ/mol¹⁷⁾ に近い。一方、文献¹⁸⁾では、第一原理分子動力学計算で得た格子間の移動のみに関する拡散係数の温度依存性から、 $D_0 = 1.8 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$, $Q = 11.6 \text{ kJ/mol}$ と評価している。 Q に関する文献¹⁷⁾との差について特に言及されていないが、この拡散係数は Y-S の場合より大きな値を与える。しかし、水素拡散に Y-S や I-I の 3 つのピークに関する欠陥以外の影響が及んでいないとは必ずしも言い切れない。よって、本研究では、実験結果に基づいて昇温脱離曲線を再現し、Y-S や I-I におけるピークに関する欠陥を解釈することを目的としていることから、Y-S で評価された拡散係数を用い、その値で表される拡散を水素拡散と称した。Fig. 3(a) では、脱離ピーク温度が Fig. 1 の第 1 ピークに近い値となっているが、Fig. 3(b) では、ピーク温度が 0°C 以下になっている。これは、I-I で

用いている試料のサイズがY-Sに比較して小さいことによる。さらに、この結果から、Y-Sの場合では水素拡散が脱離曲線に影響しているが、I-Iの場合はその影響がほぼないと解釈できる。

4.2 第2ピークを考慮した場合

次に、両文献共に転位からの水素放出に対応すると解釈している第2ピークに関して計算した。両文献では、昇温速度の異なる複数の水素脱離曲線の分離した3つの脱離ピークそれぞれに対してChooとLeeの方法¹⁹⁾を適用し、それぞれに対するデトラップ活性化エネルギーを評価している。しかし、ChooとLeeの方法は、水素拡散の影響を無視して定式化されているため、その影響が大きい場合、評価されるデトラップ活性化エネルギーの値は、実際の値と異なることが知られている^{20), 21)}。このことから、4.1節の結果を考慮すると、I-Iで評価されている値は拡散の影響を受けていない値に近いと考えられる。よって、本研究では、I-Iで得られている値を E_{a2} として用いた。また、ChooとLeeの方法で用いるプロット(Choo-Leeプロット)の高温極限からデトラップ速度定数の前指数因子が得られる^{21), 22)}ことから、I-Iに示されるプロットから得られる値を p_{02} とした。さらに、トラップ速度定数の前指数因子については、 $k_{02}=p_{02}/N_L$ の関係²³⁾で得られる値を用いた。ここで、 N_L は拡散サイト濃度を表し、水素は四面体格子間サイトを移動するとして $N_L=1.21 \times 10^{29}/\text{m}^3$ を用いた。トラップサイト濃度については、実験結果のピーク形状を再現できるように選んだ。Table 1に計算パラメータを、Fig. 4に得られた昇温脱離曲線を示す。この計算において、脱離ピークの高さを実験にあわせるように初期水素分布を調節するため、Y-Sに対しては $C_{sf}=9.4 \times 10^{-2} \mu\text{mol/g}$ とし、I-Iに対しては $C_0=300 \mu\text{mol/g}$ とした。Fig. 4では、I-I

に基づく計算パラメータを用いて、どちらの場合もほぼ第2ピークの位置を再現していることが見られる。トラップサイト濃度と転位密度との関係については5章で考察する。

4.3 第1ピークを考慮した場合

ここでは、前節に加え第1ピークを考慮した計算を行った。パラメータについては、前節同様、I-IにおけるChoo-Leeプロットから得られる E_{a1} と p_{01} を用い、 $k_{01}=p_{01}/N_L$ の関係から k_{01} を決めた。また、 N_1 については、それぞれの場合で実験脱離曲線の形状を再現できるように決定した。Table 2に用いたパラメータを示す。初期状態については、Y-Sに対して $C_{sf}=8.4 \times 10^{-2} \mu\text{mol/g}$ 、I-Iに対して $C_0=9.0 \times 10^{-2} \mu\text{mol/g}$ とした。Fig. 5に計算結果を示す。この図において、どちらの場合も実験結果の第1ピークの位置や高さをほぼ再現している。特に、Y-Sの場合については、水素拡散のピークと第2ピークとの間の谷が浅くなり、より実験結果に近い結果となっている。このことから、Y-Sの第1ピークは、水素拡散と5章でその解釈を議論する欠陥による水素放出がピーク形成に影響していると考えられる。

4.4 第3ピークを考慮した場合

続いて、第3ピークを考慮した計算を行った。第3ピークについて、Y-Sでは空孔に、I-Iではプリスターに起因していると解釈している。このことから、Y-Sに対する計算に

Table 1 Parameters for simulating the 2nd peak.

	E_{a2} [kJ/mol]	p_{02} [s]	k_{02} [m ³ /s]	N_2 [/m ³]
Y-S	47.3	10.3	8.55×10^{-29}	1.30×10^{25}
I-I	47.3	10.3	8.55×10^{-29}	1.30×10^{25}

Fig. 3 Thermal desorption spectrum simulated in the case of $N_i=0$ for (a) Y-S and (b) I-I.

Fig. 4 Thermal desorption spectrum simulated considering the 2nd peak for (a) Y-S and (b) I-I.

Table 2 Parameters for simulating the 1st peak.

	E_{a1} [kJ/mol]	p_{01} [s]	k_{01} [m ³ /s]	N_1 [/m ³]
Y-S	20.0	0.301	2.50×10^{-30}	9.73×10^{27}
I-I	20.0	0.301	2.50×10^{-30}	1.46×10^{28}

Table 3 Parameters for simulating the 3rd peak.

	E_{a3} [kJ/mol]	p_{03} [s]	k_{03} [m ³ /s]	N_3 [/m ³]
Y-S	84.8	700	5.81×10^{-27}	7.33×10^{22}
I-I	76.3	321	2.66×10^{-27}	8.45×10^{23}

Fig. 5 Thermal desorption spectrum simulated considering the 1st and 2nd peaks for (a) Y-S and (b) I-I. **Fig. 6** Thermal desorption spectrum simulated considering the 1st, 2nd and 3rd peaks for (a) Y-S and (b) I-I.

I-Iで評価されたパラメータを用いることはできない。したがって、それぞれの場合に対して、それぞれで評価しているパラメータを用いた。Y-Sの場合、第3ピークにも水素拡散の影響が考えられるが、拡散のピークと第3ピークの位置が離れていることからその影響は小さいと思われ、ChooとLeeの方法で評価されたデトラップ活性化エネルギーは、拡散の影響を受けていない値と大きく変わらないと考えられる。一方、デトラップ速度定数の前指数因子については、デトラップ活性化エネルギーより試料サイズの影響を大きく受けること²⁴⁾から、 p_{03} については、ピークの位置が再現できるような値を選んだ。トラップサイト濃度については、ピーク形状が実験結果に近くなる値を用いた。**Table 3**に第3ピークに関する計算パラメータを示す。初期状態については、Y-Sに対して $C_{sf}=8.1 \times 10^{-2} \mu\text{mol/g}$ 、I-Iに対して $C_0=1.1 \times 10^{-1} \mu\text{mol/g}$ とした。**Fig. 6**に計算結果を示す。この図において、全体的な曲線の形状がほぼ再現されている。

5. 考 察

5.1 各脱離ピークの解釈に関する数値計算に基づく考察

前章において、実験脱離曲線から得られるパラメータを用い、段階的に脱離ピークを増やすことで、全体的な実験脱離

曲線を数値的にはほぼ再現した。ここでは、水素トラップエネルギーおよびトラップサイト濃度からそれぞれの脱離ピークに関する欠陥の解釈について考察する。

まず、第1ピークについて、4.2節の結果から、Y-Sでは水素拡散と以下において考察する欠陥による水素トラップに起因し、I-Iではその欠陥による水素トラップのみに起因すると考えた。I-Iでは空孔による水素輸送に起因すると解釈している。しかし、鉄に対する第一原理計算では、水素をトラップした空孔は、水素のデトラップを伴い移動することから、水素をトラップしない空孔より拡散の活性化エネルギーが大きくなることが報告²⁵⁾されている。この状況は、アルミニウムの場合でも起こりうると考えられ、空孔による水素輸送は考えにくい。**Table 2**より水素トラップエネルギー($=E_a - Q$)は3.8 kJ/molであり、この値は第一原理計算で評価された粒界の水素トラップエネルギー $\Sigma 3 \{111\}$ の1.9 kJ/mol (0.02 eV) および $\Sigma 3 \{112\}$ の18 kJ/mol (0.19 eV)²⁶⁾の間にある。粒界の水素トラップエネルギーのこのような違いは、それぞれの粒界の原子配置の違いによる粒界中の空間の大きさの違いに起因すると考えられる。実際の合金では、様々な種類の粒界が含まれており、TDSで評価したトラップエネルギーは最も多いものの値や複合的な値になると思われる。トラッ

ブサイト濃度については $9.73 \times 10^{27}/\text{m}^3$ および $1.46 \times 10^{28}/\text{m}^3$ であるが、粒を球と仮定し、第一原理計算の評価では粒界面における $A=0.365 \text{ nm}^2$ の大きさの領域に約8個の水素原子がトラップされる²⁷⁾ことから、 $N=(1/2)(8/A)$ (粒表面積/粒体積)の関係より、粒径が $6.76 \times 10^{-9} \text{ m}$ および $4.50 \times 10^{-9} \text{ m}$ と見積もられる。これらはかなり小さな値となった。しかし、本研究において、トラップサイト濃度があまり小さくならない範囲においては、 $k_0'=ak_0$, $N'=N/a$ としたパラメータを用いても得られる脱離曲線の形状が変わらないことがわかったことから、 N_{01} は今回の計算より小さな値である可能性もある。このことについては、文献²⁸⁾の結果との比較から確認できる。一方、このようなパラメータの変換をした場合、 $k_0=p_0/N_L$ の関係が成り立たなくなるが、この関係が満たされていない報告例もある^{22), 29)}。これらのことから、第1ピークに寄与する欠陥は粒界の可能性はあるが、この解釈については実験や計算によるさらなる検証が必要と考える。

第2ピークについては、Y-Sにおいて、塑性変形の違いによるピーク高さの変化から転位と解釈されており、I-Iでは、得られたデトラップ活性化エネルギーがY-Sとほぼ同じであることから同様に転位と解釈している。Table 1のトラップサイト濃度を文献³⁰⁾の方法で転位密度に換算すると約 $2.75 \times 10^{14}/\text{m}^2$ となる。この値は、冷間加工したアルミニウムの転位密度の値³¹⁾に近い。よってトラップサイト濃度の点からも転位との解釈は妥当と思われる。しかし、水素トラップエネルギーは 31.1 kJ/mol であり、第一原理計算で評価した値 (刃状転位 16.4 kJ/mol (0.17 eV), らせん転位 0 kJ/mol)³²⁾より大きな値となっている。この違いについては、次節で考察する。

第3ピークについて、Y-Sでは空孔、I-Iではプリスター内表面、それぞれにトラップされた水素に起因したピークと解釈している。Y-Sの場合のトラップサイト濃度 $7.33 \times 10^{22}/\text{m}^3$ を、1空孔に3個の水素原子が安定にトラップされる²⁶⁾として、空孔濃度に換算すると、約 4.05×10^{-7} となり、それほど非現実的な値とはならなかった。しかし、水素トラップエネルギーについては、 68.6 kJ/mol であり、第一原理計算で評価された値²⁶⁾, 29 kJ/mol (0.30 eV) $\sim 32 \text{ kJ/mol}$ (0.33 eV)より大きな値となっている。一方、I-Iにおいて測定されたプリスターの量と形状から、表面における $A=0.365 \text{ nm}^2$ の大きさの領域に6個程度の水素原子がトラップされるとする第一原理計算の評価²⁷⁾と $N=6/A$ (プリスター内表面積×プリスター数/試料体積)の関係を用いて、トラップ濃度は $3.13 \times 10^{20}/\text{m}^3$ 程度と見積もることができる。この値は、Table 3のI-Iのトラップサイト濃度 $8.45 \times 10^{23}/\text{m}^3$ より3桁ほど小さな値となった。しかし、上記議論から、 $k_0'=ak_0$, $N'=N/a$ として計算しても同様の形状の脱離曲線を得ることができる。水素トラップエネルギーについては、 60.1 kJ/mol であり、第一原理計算で評価された値 68 kJ/mol ²⁷⁾と比較的近い値である。このことから、I-Iにおける第3ピークがプリスター内表面に起因するとの解釈は妥当と考えられる。

5.2 水素トラップエネルギーについての考察

前節において、転位および空孔と解釈された脱離ピークに対してChooとLeeの方法で見積もった水素トラップエネルギーが、第一原理計算で評価した値より大きい値であった。ChooとLeeの方法は水素拡散を無視して定式化されている

ことから、水素拡散の影響がその差の原因の1つと考えられる。しかし、I-Iの場合は、4.2節の考察からその影響はほぼないと考えられる。Y-Sの場合は若干影響があるように思われるが、文献²⁰⁾の報告から、水素拡散の影響は見積もられた値を実際の値より小さくする傾向にある。文献²¹⁾では試料サイズが大きくなると見積もられた値が実際より大きくなる場合が報告されているが、Y-Sではそれほど試料サイズが大きくなることはなく、水素トラップエネルギーの違いも文献²¹⁾の報告よりかなり大きい。そこで、本研究では、ChooとLeeの方法はトラップサイト濃度の変化を考慮せずに定式化されていることに着目し、実際の昇温脱離実験では転位や空孔の量が増加しており、それがChooとLeeの方法で見積もった水素トラップエネルギーの値が第一原理計算での評価値と異なる結果を引き起こす原因の1つと推測した。そして、そのようなことが実際に起こるかを数値計算で検証した。

文献³³⁾では、異なる温度における転位密度の変化について以下の式を報告している。

$$\frac{1}{\rho_d} - \frac{1}{\rho_0} = V(T)t \quad (2)$$

ここで、 ρ_d は転位密度、 ρ_0 は初期転位密度を表している。本研究では、 $V(T)=A\exp(-\alpha/T)$ を用い、 $A=5.3 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$, $\alpha=2.1 \times 10^4 \text{ }^\circ\text{C}$ と選び、Y-Sの場合の第2ピークの温度付近で転位密度が大きく変化するようにした。各昇温割合に対する転位密度の昇温過程における変化をFig. 7に示す。この図には、転位密度を文献³⁰⁾の方法で変換したトラップサイト濃度の値も示している。そして、転位のトラップサイト濃度が増加することを考慮するため、式(1)を以下のように拡張し、Y-Sの場合の昇温脱離曲線をシミュレーションした。

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} + N_1 \frac{\partial \theta_1}{\partial t} + \frac{\partial N_2 \theta_2}{\partial t} + N_3 \frac{\partial \theta_3}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + D \frac{\partial C}{r \partial r}, \\ \frac{\partial \theta_i}{\partial t} &= k_i C (1 - \theta_i) - p_i \theta_i \end{aligned} \quad (3)$$

この式において、転位に関するトラップサイト濃度 N_2 が式(2)によって時間とともに変化することから微分中にあり、また、拡散項は丸棒状試料に対する一次元の形となっている。計算パラメータについては、第2ピークに関する水素トラップエネルギーとして第一原理計算で評価された刃状

Fig. 7 Change in trap site concentration for dislocations based on Eq. (2).

Fig. 8 Thermal desorption profile simulated by the model considering the change of trap site concentration for dislocations.

Fig. 9 A Choo-Lee plot and the fitted line for the 2nd peak of spectra in Fig. 8.

転位の値 16.4 kJ/mol を用い、第2ピークのピーク温度が実験値に近くなるように、初期トラップサイト濃度 $N_2 = 3.60 \times 10^{24} / \text{m}^3$ ($\rho_0 = 7.6 \times 10^{13} / \text{m}^2$), $p_{02} = 0.44 / \text{s}$, $k_{02} = 3.00 \times 10^{-28} \text{ m}^3 / \text{s}$ とした。得られた脱離曲線を Fig. 8 に示す。この図において 0.17°C/s の曲線が実験脱離曲線に対応するが、再現性は Fig. 6(a) に比較して劣っている。しかし、Fig. 8 の第2ピークに対する Choo-Lee プロット (Fig. 9) の傾きから算出したデトラップ活性化エネルギーは $E_a = 43.8 \text{ kJ/mol}$ となり、これに対する水素トラップエネルギーは 27.6 kJ/mol となる。この値は計算パラメータとして用いた値より大きく、また、 E_a については実験で得られた値に近くなっている。これは Fig. 9 に見られるように、トラップサイト濃度が昇温過程で変化したため、Choo-Lee プロットが直線からずれたことによると考えられる。このことから、実験脱離曲線から得られる水素トラップエネルギーが第一原理計算で評価された値と大きく異なる理由の1つとして、昇温中にトラップサイト濃度が変化することが考えられる。しかし、Fig. 8 における実験脱離曲線の再現性や本研究で採用した式(2)やパラメータの妥当性などについては更なる考察が必要であり、また、この考えの妥当性についても今後実験による検証が不可欠である。なお、本研究では、転位を対象として考察したが空孔に関しても同様のことが起こっていると思われる。

6. 結 言

アルミニウムの水素昇温脱離曲線に対する2つの文献Y-SとI-Iに関して、数値シミュレーションを行い、その結果に基づいて曲線を構成する3つの脱離ピークの解釈について考察した。その結果および第一原理計算による水素トラップエネルギーとの比較から、第1ピークは粒界に起因する可能性を得た。また、Y-Sについては、水素拡散のピークも影響していることが確認された。第3ピークについては、I-Iのブリストアに起因するとの解釈の妥当性を確認した。一方、第2ピークについては、トラップサイト濃度から転位とする解釈の妥当性を確認できたが、水素トラップエネルギーが第一原理計算の評価値より大きかった。さらに、この違いは昇温過程における転位トラップサイトの変化が原因の1つと考えられる結果を得た。また、Y-Sの第3ピークに対する空孔との解釈についても転位の場合と同様と考えられる。しかし、これらの結論については、更なる実験や計算による検証が必要であると考えられる。

謝 辞

本研究は、産学共創基礎基盤研究プログラム「革新的構造用金属材料創製を目指したヘテロ構造制御に基づく新指導原理の構築」における研究課題「水素分配制御によるアルミニウム合金の力学特性最適化」の下で行われました。ここに謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) 牛尾英明：軽金属, **56** (2006), 580–583.
- 2) 吉田英雄, 林 稔, 則包一成：軽金属, **65** (2015), 441–454.
- 3) 大西忠一, 東 健司, 桜井重宏, 中谷義三：軽金属, **33** (1983), 334–340.
- 4) 大崎修平, 前田悦宏, 木下勝之, 一谷幸司, 伊藤吾朗, 藪田均：日本機械学会論文集 (A編), **75** (2009), 366–372.
- 5) 山田隆一, 伊藤吾朗, 車田 亮, 中井 学：日本金属学会誌, **80** (2016), 745–752.
- 6) H. Toda, T. Hidaka, M. Kobayashi, K. Uesugi, A. Takeuchi and K. Horikawa: Acta Mater., **57** (2009), 2277–2290.
- 7) 南雲道彦：材料と環境, **55** (2006), 42–50.
- 8) 高井健一：材料と環境, **60** (2011), 230–235.
- 9) G. A. Young Jr. and J. R. Scully: Acta Mater., **46** (1998), 6337–6349.
- 10) S. W. Smith and J. R. Scully: Metall. Mater. Trans. A, **31** (2000), 179–193.
- 11) T. Izumi and G. Itoh: Mater. Trans., **52** (2011), 130–134.
- 12) 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.
- 13) 海老原健一：まてりあ, **57** (2018), 338–344.
- 14) M. Enomoto, D. Hirakami and T. Tarui: Metall. Mater. Trans. A, **43** (2012), 572–581.
- 15) K. Ebihara, T. Iwamoto, Y. Matsubara, H. Yamada, T. Okamura, W. Urushihara and T. Omura: ISIJ Int., **54** (2014), 153–159.
- 16) C. Hurley, F. Martin, L. Marchetti, J. Chene, C. Blanc and E. Andrieu: Int. J. Hydrogen Energy, **41** (2016), 17145–17153.
- 17) C. Wolverton, V. Ozoliņš and M. Asta: Phys. Rev. B, **69** (2004), 144109-1-16.
- 18) H. Gunaydin, S. V. Barabash, K. H. Houk and V. Ozoliņš: Phys. Rev. Lett., **101** (2008), 075901-1-4.
- 19) W. Y. Choo and J. Y. Lee: Metall. Trans. A, **13** (1982), 135–140.
- 20) K. Ebihara, H. Kaburaki and K. Takai: International Hydrogen Conference (IHC 2012), eds. by B. P. Somerday and P. Sofronis, ASME Press, (2014), 553–562.
- 21) M. Enomoto and D. Hiragami: ISIJ Int., **55** (2015), 2492–2498.
- 22) K. Ebihara, K. Saito and K. Takai: International Hydrogen Conference (IHC 2016), eds. by B. P. Somerday and P. Sofronis,

- ASME Press, (2017), 470–477.
- 23) A. Turnbull, R. B. Hutchings and D. H. Ferriss: *Mater. Sci. Eng. A*, **238** (1997), 317–328.
- 24) 海老原健一, 燕木英雄, 高井健一: *CAMP-ISIJ*, **27** (2014), 418.
- 25) 松本龍介, 西口 直, 武富紳也, 宮崎則幸: *材料*, **63** (2014), 182–187.
- 26) 榎本龍博, 松本龍介, 武富紳也, 宮崎則幸: *材料*, **59** (2010), 569–603.
- 27) 山口正剛, 海老原健一, 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), 269–270.
- 28) 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.
- 29) 土田 豊, 海老原健一: *鉄と鋼*, **103** (2017), 653–659.
- 30) 羽木秀樹: *まてりあ*, **33** (1994), 1407–1415.
- 31) G. K. Williamson and R. E. Smallman: *Philos. Mag.*, **1** (1956), 34–46.
- 32) R. Matsumoto, T. Enomoto, S. Taketomi and N. Miyazaki: *International Hydrogen Conference (IHC 2012)*, eds. by B. P. Somerday and P. Sofronis, ASME Press, (2014), Chapter 81.
- 33) B. Nøst and G. Sørensen: *Philos. Mag.*, **13** (1966), 1075–1077.