

鋼の水素脆性における水素拡散の原子レベル解析

Atomic Level Analysis of Hydrogen Diffusion in Steel in View of Hydrogen Embrittlement

東京大学大学院 工学系研究科 システム創成学専攻 37-126295 飯島 慶貴
指導教員：栗飯原 周二 教授

1 序論

1. 1 背景

近年、地球温暖化による異常気象が大きな問題となり、その原因となる二酸化炭素の排出量削減が急務となっている。その対策の 1 つとして実施されていることが、酸素と水素による反応や水素を燃焼させることで安定したエネルギーの確保が期待できる水素エネルギーを利用する技術である。

しかし、水素は常温で気体であるため、貯蔵・運搬等に関してはガソリンのような液体燃料のように容易ではなく、多量の水素を安全に貯蔵・運搬する技術の開発が必要となる。現在、水素の貯蔵技術として最も注目されている技術で圧縮水素ガスを用いる方法がある。しかし、鉄鋼材料を高圧水素ガス環境で使用する場合には、水素による脆化を考慮する必要がある。

鉄鋼材料は高圧水素環境に放置すると原子状の水素が侵入し、多量の水素の侵入に伴って伸びなどの機械的性質が劣化する、つまり水素脆性を起こすことが知られている。鉄鋼材料における水素脆性は高強度の材料ほど顕著になり、工業的にも問題となっていることから、水素脆化挙動においては多くの研究が行われている。しかし、鉄鋼材料の水素脆化に関する報告は多いが、その基本メカニズムは不明のままである。また、水素脆化機構として、水素原子が転位の運動を容易にするという機構が提案されている。この問題に対して分子動力学法による解析も試みられているが、明確な結果が報告されていない。

これらから、安全対策を確立するには、鉄鋼材料における水素脆化挙動を詳細に調べて、水素脆性のメカニズムを明らかにすることが必要である。

1. 2 目的

本研究では、この水素脆性の問題を踏まえ、鉄鋼中での水素原子拡散について、原子拡散のランダムウォークモデルを用いて近似計算を試みることにより、水素原子の挙動、水素原子と転位との相互作用を理解することを目的とする。

2 理論

2. 1 ランダムウォークと拡散

1次元のランダムウォークを考える。原子は1/2の確率

で右方向へ1歩 (+ d), 1/2の確率で左方向へ1歩

(-d) 進む。この規則にしたがって原点 ($x = 0$) を出発した原子の動きを考える。右方向へ移動した回数、左方向へ移動した回数をそれぞれ n_R , n_L で表わすと、 $m = n_R - n_L$ が正味に右方向へ動いた回数であるから、 $x = md$ が原子の位置である。

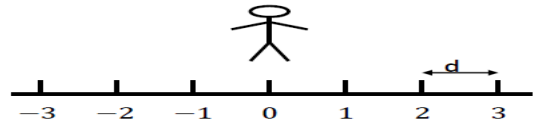


Fig.1 Random walk of one dimension

2. 2 原子のジャンプ頻度と拡散係数

Fig.2 に2次元正方格子中の格子間原子のジャンプを示す。1および2は格子間原子の平衡位置で、原子はエネルギーの谷に位置し、位置3ではエネルギーが最大となる。すなわち原子の位置エネルギーは Fig.2 (b) のように変化する。原子が位置3のエネルギー E_m を超えて次の平衡位置へ移動するためには、局所的な熱エネルギーの集中が起こる必要がある。

原子が平衡位置で熱振動しているとき、エネルギーの山を乗り越えようとする試行回数はデバ依振動数 $\nu_0 = 10^{13} \text{s}^{-1}$ 程度である。また、ゆらぎにより原子のエネルギーが E_m 以上になる確率は、 $\exp(-E_m/kT)$ であるから、1秒間に原子が移動する頻度 ν は次式で表される。

$$\nu = \nu_0 \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right) \quad (1)$$

ただし、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。

また、本研究においては Fig.3 で示すような bcc-Fe の T サイトに水素原子が侵入するものを考える。水素原子のジャンプ距離 a は、格子定数 $2.8664 \times 10^{-10} \text{m}$ の $\sqrt{2}/4$ 倍となる。

ランダムウォークの考えから、固体内の拡散係数は次式で表される。

$$D = \frac{1}{6} \nu a^2 \quad (2)$$

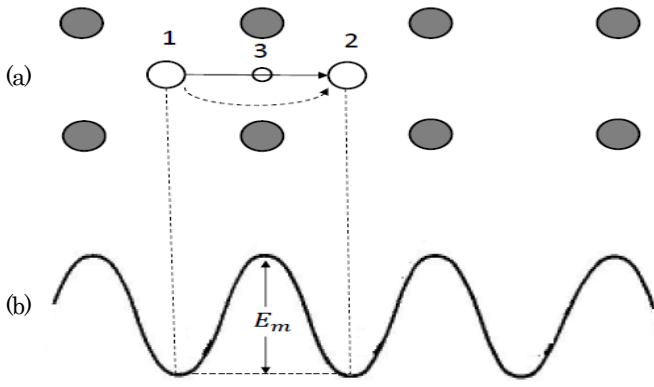


Fig.2 Transfer process of hydrogen atom and potential energy

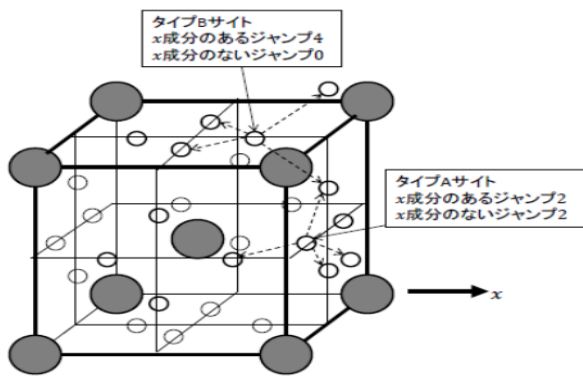


Fig.3 Tetrahedral site of bcc structure

3 一様静水圧分布の場合の水素原子拡散

3.1 解析概要

本解析は、今後実施する応力勾配が存在する場合の水素原子拡散と比較するため、まず、応力勾配がない場合の水素原子拡散を明確にすることを目的として行った。また、作成したランダムウォークモデルを用いて鋼中における水素原子の拡散が再現できるかを、式(3)で表される拡散方程式の結果と比較することによって確認した。

$$\frac{dc}{dt} = -D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) \quad (3)$$

ただし、 c [個/unit]は水素濃度、 t [s]は拡散時間、 D [m^2/s]は拡散係数である。

本解析で用いるランダムウォークモデルに関しては、 $10^{-13}s$ に1回水素原子が隣接している格子間にジャンプしようと試みる。このとき、 $10^{-13}s$ に1回乱数を発生させ、そこで得た値が2.2節で扱った、隣接している格子間に移動できる確率である $\exp(-E_m/kT)$ 未満の場合は、水素原子は隣接している格子間に移動することができな

い。発生させた乱数が $\exp(-E_m/kT)$ 以上の場合には、水素原子は等確率で隣接している格子間に移動することができるというモデルを考えた。

3.3 解析結果

ランダムウォークモデルにおいて、bcc-Feの金属中の水素原子1個が原点(0,0,0)から $10^{-6}s$ 後、すなわち 10^7 回水素原子がジャンプを試行した結果、原点(0,0,0)からどのくらい拡散したか示したものがFig.4である。ヒストグラムで示されているものが、ランダムウォークモデルで求めたものである。実線で示してあるものは、式(3)の数値解を図示したものである。

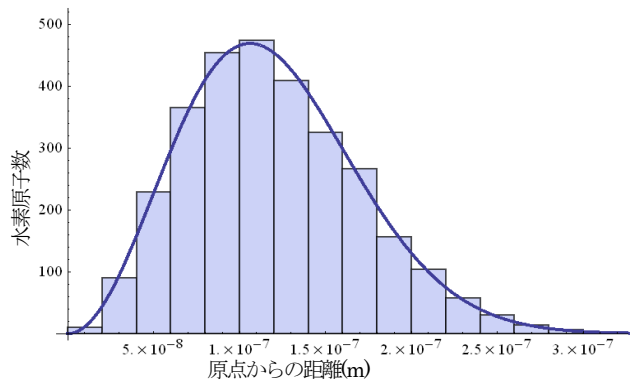


Fig.4 Comparison with the result of diffusion equation and with the result of random walk model

3.4 考察

Fig.4よりランダムウォークモデルで表現した水素原子の拡散が、拡散に対する拡散方程式の数値解と一致した。したがって、ランダムウォークモデルは、金属中の水素原子の拡散を再現することができると思われる。

4 応力勾配下での水素原子拡散 (1次元)

4.1 解析方法

本解析は、一様な応力勾配 $\nabla\sigma$ [N/m^3]が存在する場合の水素原子の拡散の様子をランダムウォークモデルと式(4)の拡散方程式を比較することにより、ランダムウォークモデルで応力勾配が存在する場合の水素原子の拡散を表現することを目的として行った。

$$\frac{dc}{dt} = -D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + D \frac{\nabla\sigma V_H}{kT} c \quad (4)$$

本解析で用いるランダムウォークモデルに関しては、応力勾配がない場合のランダムウォークモデルと同様に作成した。異なる点としては、隣接している格子間への移動確率を変化させたことである。具体的には、等確率

で隣接している格子間に移動するのではなく、 $0.5(1 - \epsilon)$ の割合で負の方向に移動し、 $0.5(1 + \epsilon)$ の割合で正の方向へ移動するというように ϵ を用いて、水素原子の隣接格子間への移動する確率を変化させた。

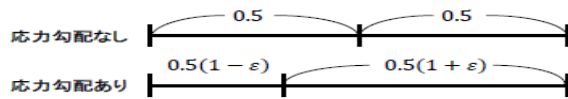


Fig.5 Definition of ϵ in the random walk model

ランダムウォークモデルに関しては ϵ を変化させ、拡散方程式に関しては $\nabla\sigma$ を変化させ、同じ結果になるものを探し、 ϵ と $\nabla\sigma$ の対応関係を決定した。

4. 2 解析条件

本解析に用いる条件は以下の値を用いた。気体定数 $R = 8.314\text{J/K}$ 、解析時間 $t = 10^{-8}\text{s}$ 、 $v_0 = 10^{13}$ 回/s 水素のモル体積 $V_H = 1.22 \times 10^{-6}\text{m}^3/\text{mol}$ 、水素原子数 $M = 3000$ 個。また、 $\omega_a = \nabla\sigma V_H a / RT$ という指標を導入した。ただし、 $a = 2.8664 \times 10^{-10} \times (\sqrt{2}/4)\text{m}$ は水素原子のジャンプ距離である。

4. 3 解析結果

ランダムウォークモデルにおける ϵ と拡散方程式における $\nabla\sigma$ の対応関係の結果を Fig.6, (5) に示す。

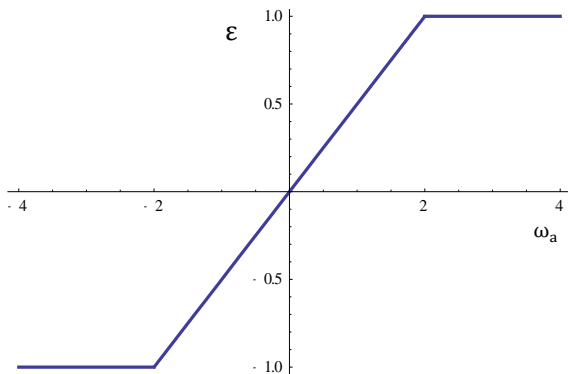


Fig.6 Correspondence between ϵ and ω_a

$$\epsilon(\omega_a) = \text{Max}[-1, \text{Min}[0.5002\omega_a, 1]] \quad (5)$$

5 転位周辺での拡散と転位に作用する力

5. 1 解析概要

Fig.7 のようなキック対周辺での水素原子の拡散を調べる。また、キック対をもつらせん転位のキック対部分、すなわち刃状転位成分を有する位置に作用する力を求める。この転位に作用する力は刃状転位成分自身から受ける力と、水素原子から受ける力が考えられる。

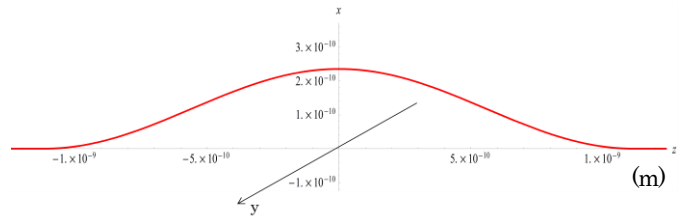


Fig.7 Shape of kink pair

5. 2 解析結果

まず、キック対を有するらせん転位周辺での水素原子拡散について調べた。Fig.8 と Fig.9 は計算時間 10^{-9}s 、すなわち水素原子のジャンプ試行回数が 10^4 回である。原点 $(0,0,0)$ を水素原子の初期位置とする。Fig.8 は 100K の場合を、Fig.9 は 300K の場合の水素原子の拡散状態を示す。100K の場合は水素原子が刃状転位の周辺に集まっているのに対し、300K の場合は刃状転位周辺に水素原子は集まらずに拡散してしまっていることがわかる。

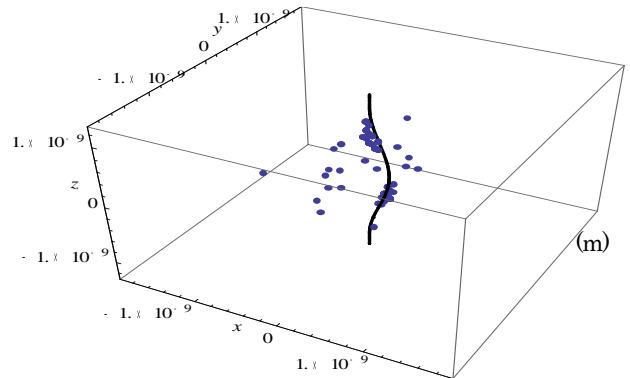


Fig.8 Final position of hydrogen atoms(100K)

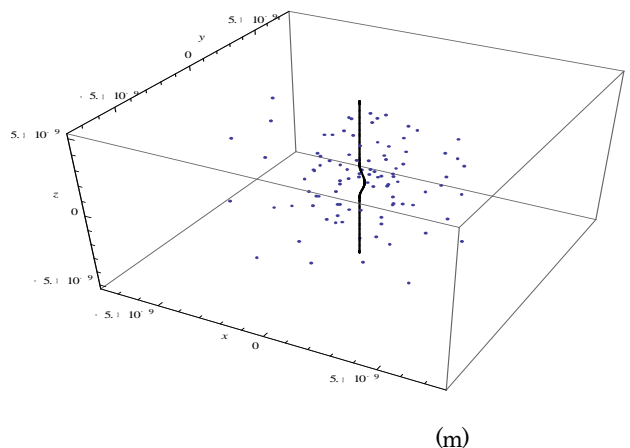


Fig.9 Final position of hydrogen atoms(300K)

次に、転位が水素原子から受ける力を考える。100K の場合の任意の水素原子の移動軌跡を用い、その軌跡を水

素原子が通過する場合に Fig.7 で表される転位の各位置ではどのような力を水素原子から受けるのかを調べる。一般化のために水素原子の移動軌跡 100 個分のデータを用いた。Fig.10 は Fig.7 で表される転位のある位置の転位に水素原子から受ける x 軸方向の力を示したものである。緑色の実線は転位自身から受ける力である。キンクが成長、もしくは縮小するのは一瞬でも大きな力が作用した場合に起こる。そこで、転位自身から受ける力 $\pm 1\text{N/m}$ より大きな力が作用する確率を求める。すなわち、どのぐらいの割合でキンク対の成長や縮小を促すような大きな力が作用するかを調べた。

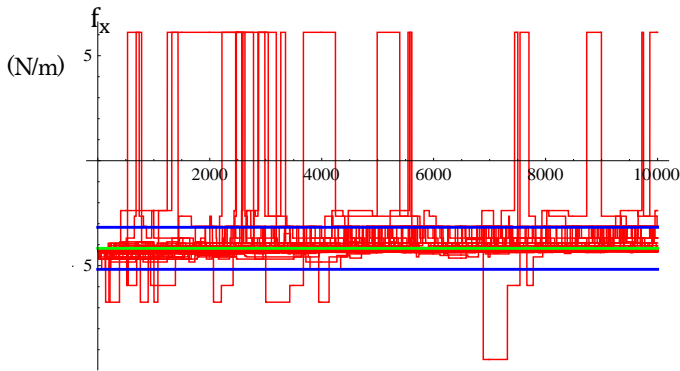


Fig.10 Force received from the dislocation (f_x)

Fig.11 は転位自身から受ける力よりも $+1\text{N/m}$ 以上の力が x 軸方向に加わる確率である。Fig.12 は転位自身から受ける力よりも -1N/m 以上の力が x 軸方向に加わる確率である。この横軸の z は、Fig.7 において転位線上評価点の z 座標を表す。これらの図よりキンクを成長させる方向へも縮小させる方向へも水素原子から受ける力が働いていることがわかり、水素原子が刃状転位に及ぼす影響が大きいことがわかる。キンク対が成長するためにはポテンシャルの山を超える必要があり、水素原子によってかなり高い確率でキンクに作用する力が変動するということは、キンクの成長に大きな効果があるものと推測される。

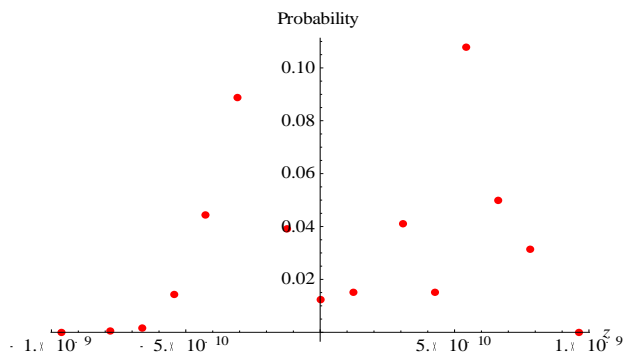


Fig.11 The probability that large force is applied in the positive direction(f_x)

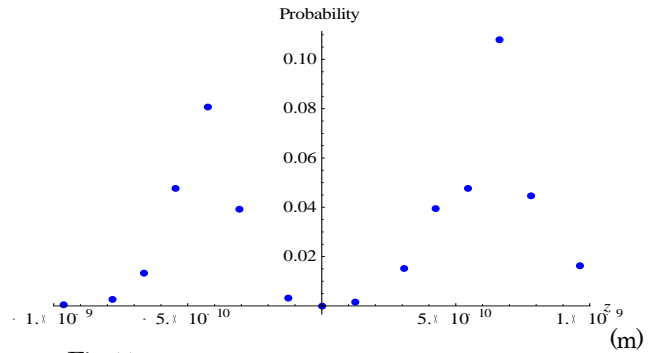


Fig.11 The probability that large force s is applied in the negative direction(f_x)

5 結論

本研究では、水素脆性のメカニズムの根本となる金属中での水素原子の拡散についてランダムウォークモデルを用いて原子レベルで解析することにより以下の結論を得た。

- (1) ランダムウォークの考え方を考慮することによって、金属中の水素原子の拡散を再現することができた。
- (2) 応力勾配が存在する場合の水素原子の拡散において、静水圧が大きい方に水素原子が拡散しやすくなる現象をランダムウォークモデルで定量的に再現できるパラメータを決定した。
- (3) 水素原子は、キンク対を成長させる方向と縮小させる方向の両方に作用することが推測された。
- (4) 水素原子によってかなり高い確率でキンクに作用する力が変動するということは、キンクの成長に大きな効果があるものと推測される。
- (5) 近似計算ではあるものの、分子動力学では困難な長時間、広範囲の水素原子拡散の計算ができた。また、水素原子と転位との相互作用について、温度の効果が定性的に示された。

参考文献

- [1] P.Sofronis, R.M.Mcmeeking (1989), "Numerical analysis of hydrogen transport near a blunt crack tip"
- [2] John Price Hirth, Jens Lothe, Krieger (1992), "Theory of dislocation second edition"
- [3] 鈴木秀次著, アグネ (1967), "転位論入門"
- [4] Paul G. Shewmon 著, 笹木和雄, 北澤宏一共訳, コロナ社 (2012), "固体内の拡散"
- [5] H.K.Birnbaum, P.Sofronis (1994), "Hydrogen-enhanced localized plasticity - a mechanism for hydrogen-related fracture" Institute of Metals Lecture The Metallurgical Society of Aime (1980)