

Fe-Cr-Niオーステナイト合金の水素固溶度が持つ化学組成依存性の起源の解明

森山, 潤一郎

<https://hdl.handle.net/2324/7363784>

出版情報 : Kyushu University, 2024, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :



Fe-Cr-Ni オーステナイト合金の水素固溶度が持つ
化学組成依存性の起源の解明

令和 7 年 1 月

九州大学大学院 工学府 機械工学専攻

森山潤一郎

目次

第1章 序論	1
1.1 本研究の背景	1
1.2 金属材料の水素による材料特性変化	3
1.2.1 水素脆化の歴史	3
1.2.2 代表的な水素脆化メカニズム	4
1.2.2.1 水素による原子間結合力の低下	4
1.2.2.2 水素と空孔の相互作用	6
1.2.2.3 水素と転位の相互作用	8
1.2.3 水素による材料特性低下	10
1.2.3.1 BCC 材料における水素脆化	10
1.2.3.2 BCC 材料における各種欠陥と水素の相互作用	13
1.2.3.3 FCC 合金の水素による材料特性変化	14
1.2.4 水素による材料特性の向上	18
1.2.4.1 水素による延性向上	18
1.2.4.2 HELP 理論から考察する水素による強度上昇	20
1.2.4.3 水素による固溶強化	21
1.2.4.4 水素による固溶強化の原子スケールにおける評価	24
1.2.4.5 侵入型溶質原子による短範囲規則と固溶強化	28
1.3 第一原理計算の基礎	33
1.3.1 Schrödinger 方程式	33
1.3.2 密度汎関数法	35
1.3.3 Kohn-Sham 方程式	35
1.3.4 逆格子を用いた第一原理バンド計算	37
1.4 金属材料中における水素原子分布	38
1.4.1 格子間水素の基礎(Sievert 則の導出)	38
1.4.2 BCC 材料中の水素分布	44
1.4.3 FCC 材料中の水素分布	46
1.4.3.1 各種欠陥と水素の相互作用	46
1.4.3.2 格子間固溶水素濃度	47
1.4.3.3 オーステナイト系ステンレス鋼の水素固溶特性	48
1.5 本研究の目的	51

第2章 Cr/Ni 原子による水素溶解エネルギー変化の第一原理計算.....	68
2.1 緒言	68
2.2 計算方法	69
2.2.1 第一原理計算による水素溶解エネルギー計算の計算条件.....	69
2.2.2 Cr/Ni 原子による第一近接位置から第四近接位置における水素溶解エネルギー変化.....	70
2.2.3 ユニットセルと水素原子位置.....	70
2.2.4 水素溶解エネルギー中の弾性エネルギーおよび化学的エネルギー	71
2.2.5 水素溶解エネルギーに対する Cr/Ni 原子の影響の相互作用.....	71
2.3 計算結果と考察	73
2.3.1 計算条件の妥当性.....	73
2.3.2 Cr/Ni 原子近傍の 1NN から 4 NN における水素溶解エネルギー	75
2.3.3 八面体位置および四面体位置における水素溶解エネルギー	76
2.3.4 水素溶解エネルギー減少に対する弾性エネルギー・化学的エネルギーの影響	80
2.3.5 純 FCC-Fe, FCC-Cr, FCC-Ni の水素溶解エネルギーと弾性・化学的エネルギー	84
2.3.6 Fe-Cr-Ni ₃ 元系における水素溶解エネルギーと Cr/Ni 原子数の関係	87
2.4 結言	89
第3章 Cr/Ni 原子による水素溶解エネルギー変化がマクロな水素固溶特性に与える影響.....	93
3.1 緒言	93
3.2 計算方法	95
3.2.1 八面体位置の水素溶解エネルギーの定式化.....	95
3.2.2 各八面体位置の水素占有率の導出.....	96
3.2.3 八面体位置の分布の導出とマクロな水素占有率の導出.....	97
3.2.4 Cr/Ni 原子配置が水素占有率に与える影響.....	99
3.2.4.1 Cr/Ni 原子間の相互作用の定量的評価.....	99
3.2.4.2 Fe/Cr/Ni 原子配置の最適化	99
3.2.5 Cr 当量を用いた水素占有率の導出.....	100
3.3 計算結果	101
3.3.1 各合金の水素占有率の計算値と実験値の比較.....	101
3.3.2 各合金の水素占有率に対する Fe/Cr/Ni 原子配置の最適化が与える影響.....	102
3.3.3 Cr 当量と水素占有率の関係.....	104
3.4 考察	106
3.4.1 Fe-Cr-Ni 系オーステナイト合金の Fe/Cr/Ni 原子配置	106
3.4.2 Cr/Ni 原子が Fe-Cr-Ni 系中の水素原子分布に与える影響.....	106

3.5 結言	108
Appendix A-1 Cr/Ni ランダム配置における各合金の八面体位置分布	109
Appendix A-2 Fe/Cr/Ni 原子再配列後の八面体位置分布	113
Appendix A-3 Fe/Cr/Ni 原子再配置による 24Cr-19Ni 系のトータルエネルギー変化	117
 第 4 章 Cr/Ni 原子による水素溶解エネルギー変化の起源	121
4.1 緒言	121
4.2 計算方法	122
4.2.1 第一原理計算の計算条件	122
4.2.2 水素原子侵入による局所的な八面体位置の格子ひずみ	123
4.2.3 局所的な磁気特性と水素溶解エネルギーの関係	123
4.2.4 Fe-Cr-Ni 三元系中の水素溶解エネルギーとオーステナイト生成エネルギーの関係	124
4.3 計算結果	126
4.3.1 八面体体積/ひずみと水素溶解エネルギーの関係	126
4.3.2 水素溶解エネルギーに対する水素原子周辺の局所磁気状態の影響	127
4.3.3 水素原子近傍の電子密度分布	129
4.3.4 Fe-Cr-Ni 系のオーステナイト生成エネルギーに対する Cr, Ni 原子の影響	130
4.3.5 Fe-Cr-Ni 系のオーステナイト生成エネルギーに対する水素原子の影響	132
4.3.6 水素溶解エネルギーとオーステナイト生成エネルギーの関係	134
4.4 考察	136
4.4 結言	137
 第 5 章 総括	141

第1章 序論

1.1 本研究の背景

2021年、プリンストン大学の真鍋淑郎氏がノーベル物理学賞を受賞した[1]。同氏は1964年に数値シミュレーションを用いて、大気中のCO₂濃度の増加によって地球温暖化が発生することを予測した。この研究通り、地球温暖化は近年悪化の一途をたどり、この抑止が現在強く求められている。そのためには、温室効果ガスの1つであるCO₂の排出を抑える脱炭素技術が必要不可欠であり、その1つとして注目されているのが水素の新たなエネルギーとしての利用である。水素は燃焼させてもCO₂を発生させないため、化石燃料に代わる新たなエネルギー源としての利用拡大が進められている。加えて、貯蔵や遠隔地への輸送が困難な自然エネルギーを水素に変換し、貯蔵と輸送を容易にするエネルギーキャリアとしての利用も期待されている。そのため、水素利用拡大に関する取り組みは多くの国で国家プロジェクトとなっており、国際エネルギー機関(IEA)による試算では、2050年には水素利用量が2022年比で5倍にまで増加するとされている(Fig.1-1)[2]。日本では1973年のサンシャイン計画に始まり[3]、2017年に世界で初めての水素の国家戦略である「水素基本戦略」を策定するなど、世界に先駆けて水素インフラの構築に向けた研究開発が進められてきた[4]。2024年5月には水素の社会実装推進のために「水素社会推進法」を成立させ[5]、水素関連の取り組みは近年さらに強化されている。

現在水素を製造する方法の主流には、太陽光や風力発電などの再生エネルギーから製造する手法と、水蒸気改質法や部分酸化法などの化石燃料から製造する手法がある。再生エネルギーから水素を製造する場合は、水の電気分解を通しての製造となるため、CO₂を放出しない。製造過程でCO₂を放出しない水素は「グリーン水素」と呼称される。一方で、化石燃料由来の水素は、製造過程でCO₂を発生させるため「グレー水素」と呼ばれるが、このCO₂を回収して利用・貯蔵する場合においては「ブルー水素」と呼ばれる。Fig.1-1に水素の主な供給元と利用先を示す。日本では、2021年に川崎重工を中心にオーストラリアの褐炭から水素を製造する褐炭ガス化・水素精製設備の運転が開始された[6]。2020年には福島県浪江町に世界最大級の再生エネルギー由来の水素製造装置を備えた「福島水素エネルギー研究フィールド(FH2R)」が建設され、毎時1200Nm³の水素が製造される予定である[7]。このような手法で製造された水素の主な利用先として現在先行しているのがモビリティ分野である(Fig.1-3)。日本では2000年以降、定置型燃料電池及び燃料電池自動車(FCV)などの水素インフラの利用普及が目指され、開発と実証試験が進められてきた[8]。2014年にはトヨタ自動車の世界初の燃料電池自動車MIRAIを市場に投入し、2024年5月末の段階で国内のFCV台数は8408台まで増加した[9]。2022年からはFCトラックの走行も始まっており、8トン以上の大型車については2020年代に5000台の先行導入が目指されている[9]。水素ステーションは2024年7月の段階で全国に163ヶ所整備され、現在も普及が進んでいる[9]。しかし2019年に改訂された経済産業省による「水素・燃料電池戦略ロードマップ」で立てられたFCVの普及目標である「2020年までに累計で4万台程度、2025年までに20万台程度」

から分かるように、水素インフラの普及は大幅に遅れを取っている[10]。この原因として、FCV や水素ステーションが既存のガソリン車及びガソリンスタンドと比較して高価であることが挙げられる。この状況を改善するには多くの技術的課題を解決する必要があるが、その中でも特に、水素利用機器の安全性に影響を及ぼす水素による金属材料の強度特性の低下(水素脆化)の影響は大きく、これまで数多くの研究がなされてきた。

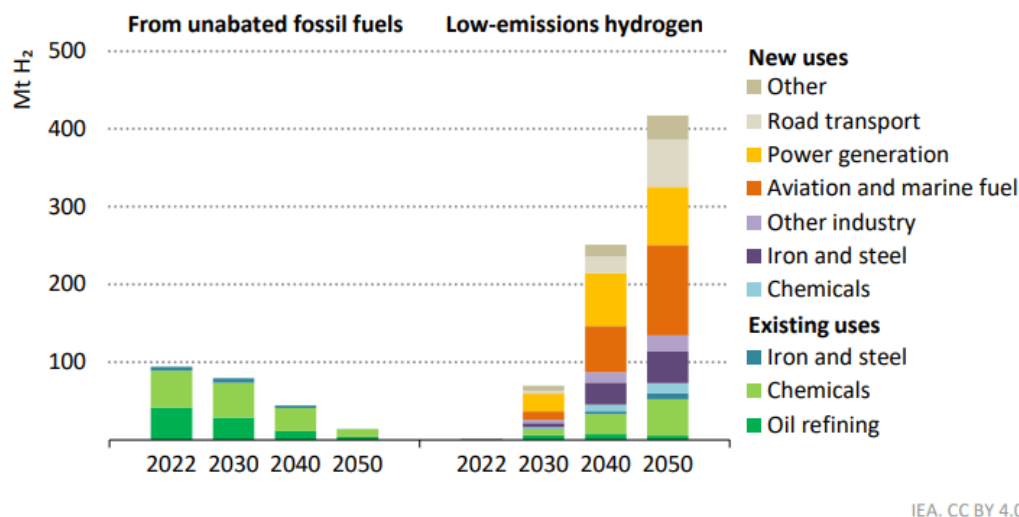


Fig.1-1 Global hydrogen demand in the net zero emission scenario, 2022-2050[2].

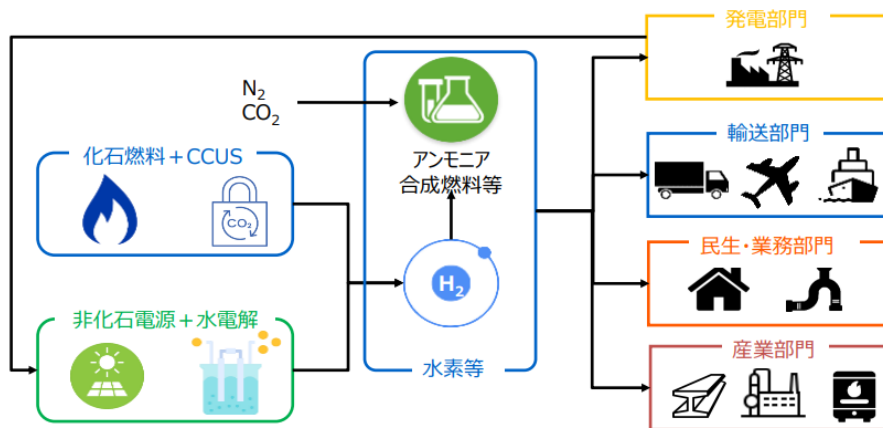


Fig.1-2 The primary demand destination and supply sources of clean hydrogen and its related fuels[9]



Fig.1-3 The hydrogen usage in the transportation sector[9].

1.2 金属材料の水素による材料特性変化

1.2.1 水素脆化の歴史

1875 年, W.H.Johnson は鉄片を用いた曲げ試験を行い, 酸性溶液中への浸漬による鉄中への水素の侵入によって, 早い段階で破断が発生することを見出した. さらに十分長い時間試験片を放置して水素が脱離すると, 破断のタイミングがもとに戻ることから, 水素侵入により材料特性の劣化が起こることを明らかにした[11]. このような水素による材料特性(破断強度や延性, 破壊じん性値, 疲労強度など)の低下は水素脆化と呼ばれ, 様々な構造材料やその合金において発生が報告されている.

1950 年代には航空機用メッキボルトの破損事故を契機に[12], 大気中水素の侵入による高強度鋼の遅れ破壊が問題となり, Battele Memorial Institute が様々な合金材料の遅れ破壊の評価を行った[13]. この中で特にフェライト系合金及びマルテンサイト系合金が顕著な遅れ破壊を示すことが報告されている. またアメリカ航空宇宙局(NASA)は様々な構造用金属材料の水素脆化感受性を評価しデータベースとしてまとめた[14]. このデータベースでは, ヘリウムガス中と水素ガス中で引張試験の結果から, 各合金の水素脆化感受性を 4 段階で評価している. 引張強さ 1200 MPa を超える強度の高い材料ほど水素ガス中において著しく強度が低下し, 上述した遅れ破壊[13]と同様の傾向を示した. また, 1200 MPa 以下の材料も延性の低下という形で水素の影響が著しく発現した(Fig.1-4)[15]. 注目すべきは, オーステナイト系ステンレス鋼などの FCC 構造を持つ材料が, 炭素鋼やマルテンサイト鋼などの BCC 構造を持つ材料と比較して水素脆化の影響をほとんど示さない点にある. 一般的に FCC 構造を持つ金属材料は水素脆化の影響を受けにくく, 水素ステーションなどの水素利用機器において利用が許可された材料は SUS316 や SUH660 など, 高いオーステナイト相安定度を持つ材料に限られている.

水素脆化のメカニズムは, 原子スケールでの水素と格子欠陥の相互作用から考察されてきた. したがって以下の節では, 水素原子と各種格子欠陥との相互作用とそこから提案され

た水素脆化メカニズムの詳細を述べた。次に BCC 構造, FCC 構造を持つ金属材料で発生する水素脆化について, 合金中の水素の分布と水素脆化メカニズムの観点からまとめた。最後に, 特にオーステナイト鋼で確認された水素による材料特性の向上(強度・延性の向上)について, 現在明らかになっていることを整理した。

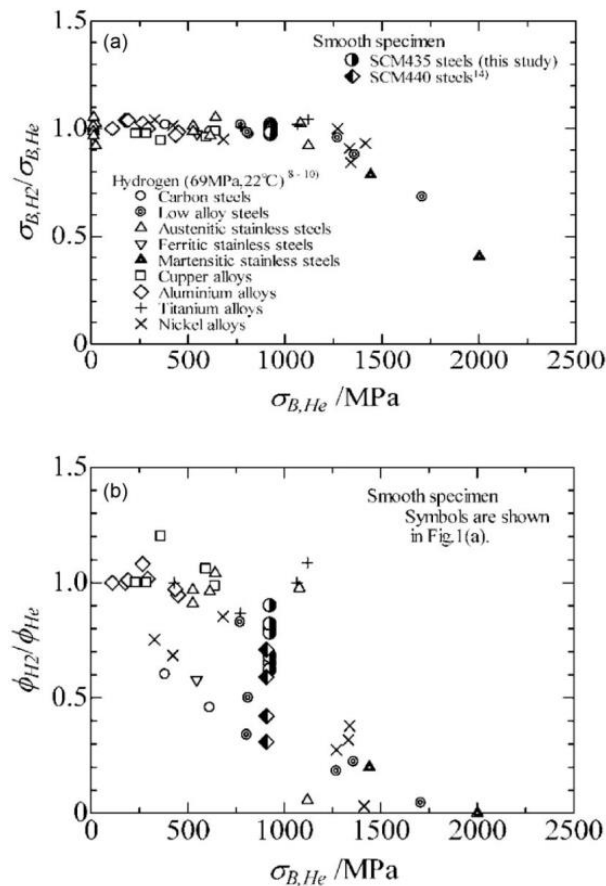


Fig.1-4 Relative tensile strength in hydrogen and helium of 69 MPa versus tensile strength in helium 69 MPa for (a) smooth specimen and (b) notched specimen (stress concentration factor $K_t = 8.7$)[15]

1.2.2 代表的な水素脆化メカニズム

1.2.2.1 水素による原子間結合力の低下

金属材料が水素脆化によって破断すると, 一般的な延性破壊でみられる破面とは異なる特徴的な破面が発生する。延性破壊の場合はディンプルに覆われたいわゆるカップアンドコーンを示すのに対して, 水素脆化による破面では粒界に沿った割れや滑り線に沿ったへき開面, 擬へき開面が多く観察される。そのことから Pfeil は水素による結晶粒界やへき開面の原子間結合力を低下させることが水素脆化の原因と考察した[16]。この考えは水素による格子脆化理論(Hydrogen-enhanced decohesion HEDE)と呼ばれ, 現在においても水素脆化の主要なメカニズムと考えられている。この考え方を基に Troiano は, 水素チャージした切欠

き付き丸棒試験片の水素濃度や切欠き先端の曲率半径を変化させ、これらの因子と水素による力学特性低下の関連を調査している[17](Fig.1-5). その結果、鋭い切欠き先端では応力集中によって水素濃度が上昇し、臨界水素量に到達することによってき裂進展速度が増加するという仮説を立てた. また Oriani は、水素による遅れ破壊が生じなくなる水素誘起下限界応力拡大係数 K_{IH} と水素ガス圧力の関係を、き裂先端での応力集中による水素濃度上昇をベースに定式化した[18]. この式は実験結果をよく再現し、この理論を支持している.

水素による金属結合の低下は、主に第一原理系計算を用いて検討されている. Itsumi らは DV-X α 法をベースとした第一原理計算から、Fe 中格子間に水素が侵入することにより Fe-Fe 間原子結合が著しく低下すると結論づけた[19]. また水素原子が周囲の金属材料と反発し、局所的なひずみを発生させることも示している. 同様の手法で $\Sigma 3(111)$ 粒界においても水素が金属原子同士の結合を 3%程度低下させることを示し[20], Fe-Fe 間の 4s 軌道及び 4p 軌道の電子占有率が水素によって低下することが原因と結論付けている. また Yamaguchi らは純 Al の結晶粒界に対する水素原子の偏析について第一原理計算を用いて検討し、高エネルギー粒界である $\Sigma 5(012)$ 粒界では、水素の偏析が粒界における低電子密度領域を拡大させ、粒界の凝集エネルギーを低下させることを明らかにした[21](Fig.1-6). これが Al 合金で実際に発生する粒界割れに対応する可能性を指摘している.

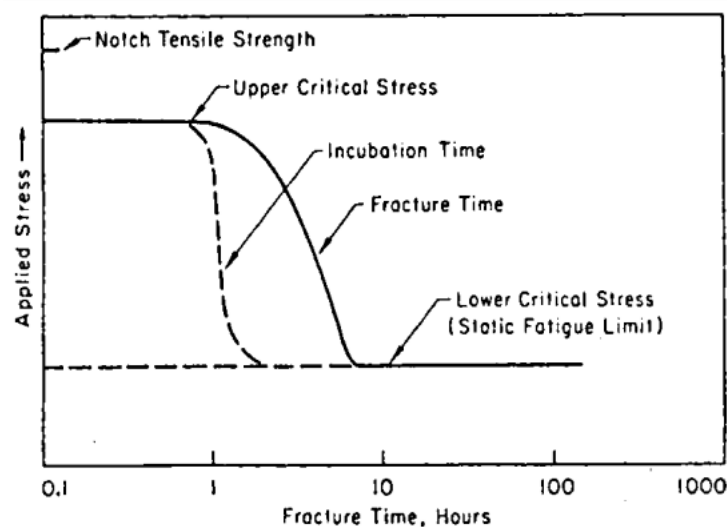


Fig. 1-5 Schematic illustration of the delayed fracture behavior in high-strength steels[22]

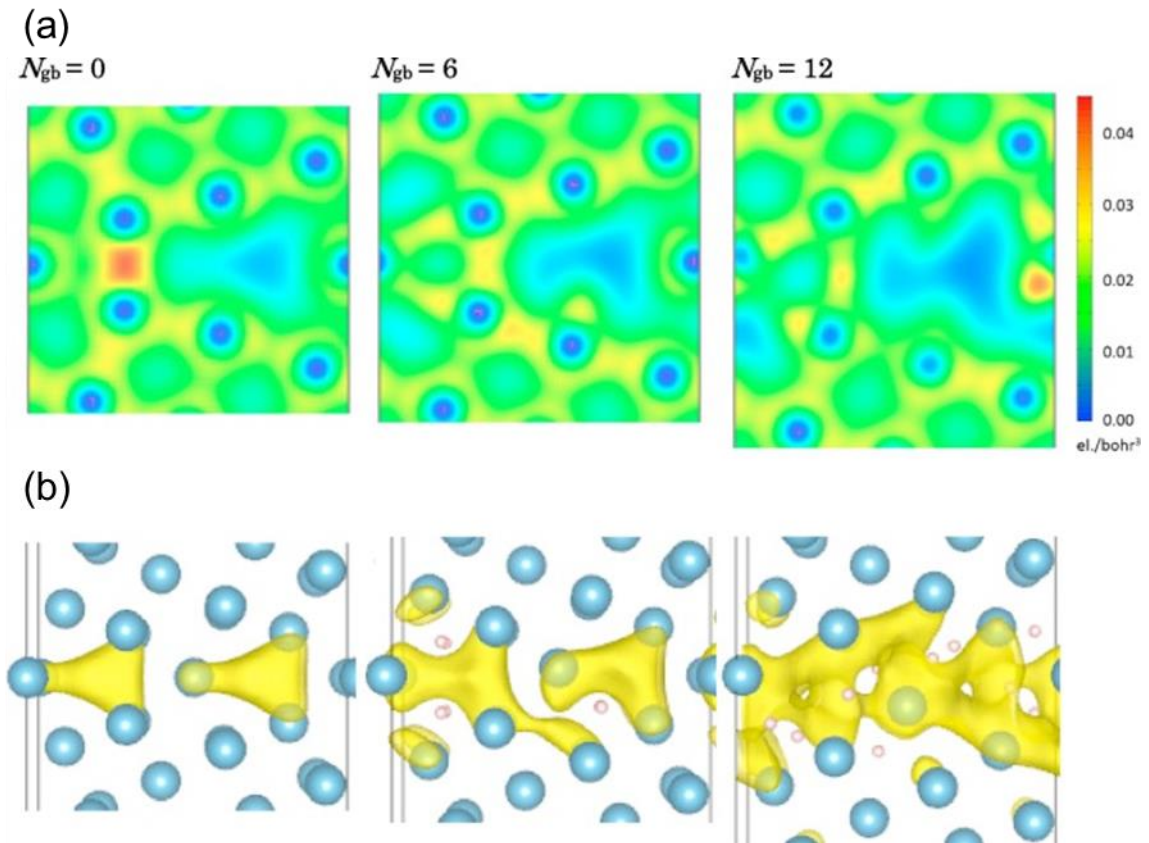


Fig. 1-6. (a) Map of valence electron density and low-electron-density region along $\Sigma 5(0\ 1\ 2)$ GB. N_{gb} is the number of H atoms segregated along GB within the area $A = 0.365\text{ nm}^2$. (b) The isosurface level of electron density is $0.015\text{ electron/bohr}^3$, and the large (small) sphere in the lower panels is the Al (H) atom ($1\text{ bohr} = 0.529\text{ \AA}$).

1.2.2.2 水素と空孔の相互作用

金属材料の破壊は微小き裂の発生とその進展により進むが、材料内部の空孔の増加がき裂の進展を容易にし、き裂進展抵抗を低下させる。固溶水素に由来する空孔密度の上昇を水素脆化の原因とするのが水素助長応力誘起空孔破壊理論(Hydrogen-enhanced strain induced vacancy HESIV)である[23]。Fukai らは、水素の固溶により通常よりも空孔密度が上昇することを X 線回折による格子定数の測定から指摘した[24]。また、実験的には陽電子消滅法[25]による陽電子消滅寿命の延長から同様の結論を Sakaki らが得ている(Fig.1-7)。金属中の空孔密度が水素によって上昇する原因として、水素原子の侵入による空孔安定化が第一原理計算の結果から提案されている。Al 中では 1 つの空孔内に水素原子が最大 12 個まで侵入することが示されている[26]。また、Pd 中では最大 6 個[27]、bcc-Fe では最大 5 個[28]の水素が侵入する。FCC-Fe では、水素濃度や温度に依存するものの、水素濃度が高い状態(化学ポテンシャルが高い状態)では、6 個の水素原子が固溶した空孔が支配的となることが示された(Fig.1-8)[29]。

このような水素による空孔の安定化が実際の破壊にどのように関わっているかを検討したのが Neeraj であるが、彼は水素によって安定化した空孔による破壊メカニズムとして①転位による水素の輸送・静水圧応力によるき裂先端への水素の凝集、②水素濃度上昇に伴う局所的な塑性変形の促進とそれに伴う過飽和な空孔の導入、③水素で安定化した空孔の凝集、を提案している[30](Fig.1-9).

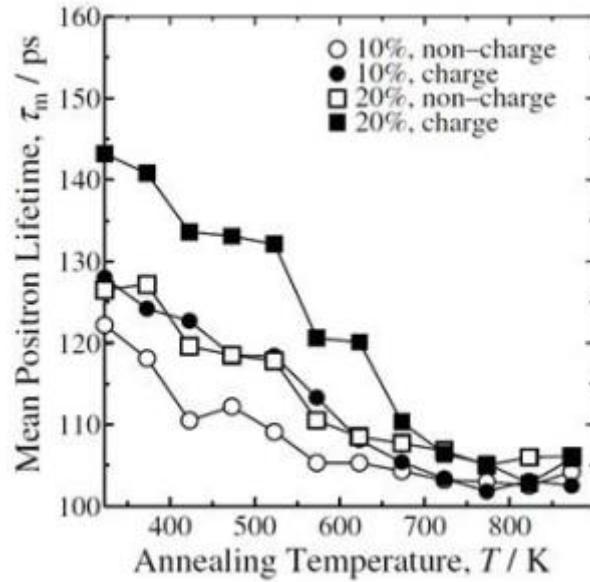


Fig. 1-7 Relationship between mean positron life time and isochronal annealing temperature in pure iron deformed 20% strain with and without hydrogen pre-charging[31].

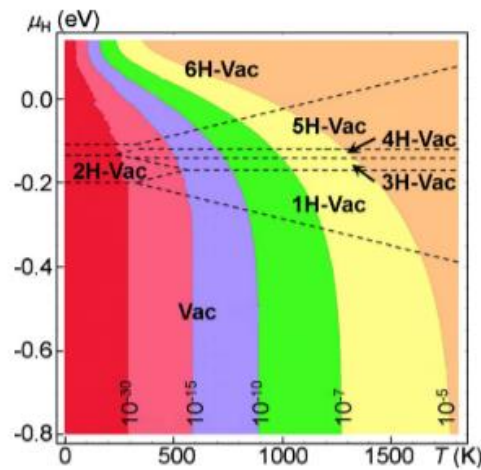


Fig. 1-8 Vacancy concentration as a function of temperature and hydrogen chemical potential for AFMD FCC-Fe. The dominant H-vacancy complexes are separated by dashed lines[32].

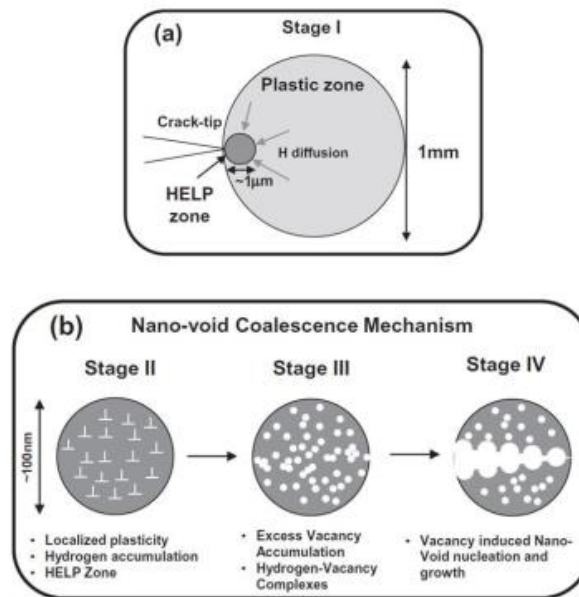


Fig. 1-9 Schematic illustrations of the ductile crack propagation model based on hydrogen-induced stabilization of vacancies and their agglomeration resulting in the micro voids formation and coalescence ahead of the crack tip[30]

1.2.2.3 水素と転位の相互作用

Beachmen は炭素鋼や 4340 鋼を用いて電解水素チャージを行いながらの低変位試験を行い、応力拡大係数が低下することを示した[33]. また Kimura らは高純度鉄に対して水素チャージを行いながらの引張試験を行い、水素チャージの開始と同時に流動応力が低下し、チャージを止めれば再び元の値に戻ることを確認した[34](Fig.1-10). これらの実験からき裂先端に濃化した水素が局所的な軟化を引き起こし、これによって水素脆化が発生するという機構が提案された.

水素によるき裂先端領域の軟化を引き起こす原因を解明するため、水素が転位運動に対して与える影響が Birnbaum によって調査されている. 彼らは水素ガスを注入できる環境セルを備えた透過型電子顕微鏡を用いて転位運動のその場観察を行った[35](Fig.1-11). この結果、静止していた転位が水素ガスの導入により運動を再開することが観察された. 以後様々な金属材料で同様の実験が行われ、水素が転位の易動度を増加させることが、水素による局所的な軟化の原因であるという仮説が立てられている. この現象を理論的な説明として、水素が転位の持つ弾性応力場と相互作用して、転位芯近傍の弾性応力を遮断する弾性シールド機構が提案された[36](Fig.1-12). この理論に基づけば、転位同士や転位と溶質原子同士の間に働く弾性応力場由来の斥力が解消され、転位の易動度が増加すると考えられる.

水素による転位運動の助長とマクロなき裂伝ぱの関係を明らかにするため、予き裂を導入した純鉄の薄膜試験片を TEM 内で引張試験することで、き裂の伝ぱ挙動中の転位の運動

が観察されている[37]。その結果、真空中において定変位で保持された試験片中の転位が、水素ガス導入とともにき裂先端から射出され、滑り運動を開始することが観察されている。加えて水素によるき裂先端での微小ボイドの生成やき裂先端の転位セル組織生成の促進も確認された。これらの結果を基に水素脆化の原因は、応力誘起拡散や転位による輸送によってき裂先端に濃化した水素によりき裂先端での転位運動の助長によって、局所的な延性破壊が発生することであると結論付けた。この水素による塑性変形の局所化は水素助長局所塑性変形(Hydrogen-enhanced localized plasticity HELP)と呼ばれている。

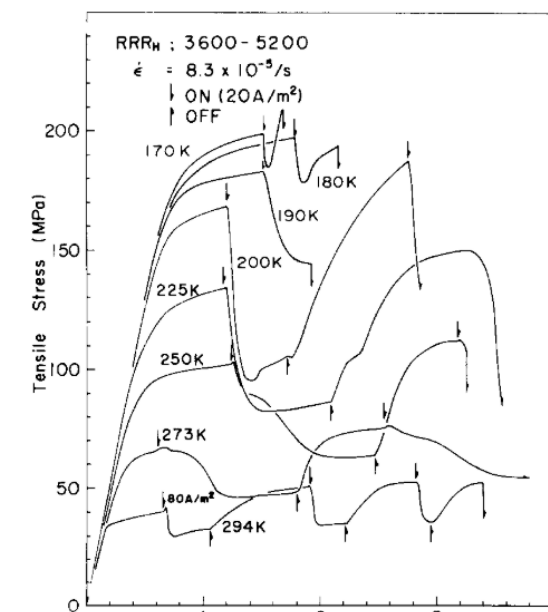


Fig. 1-10 The effect of hydrogen charging on the flow stress of high purity iron at various low temperature[38].

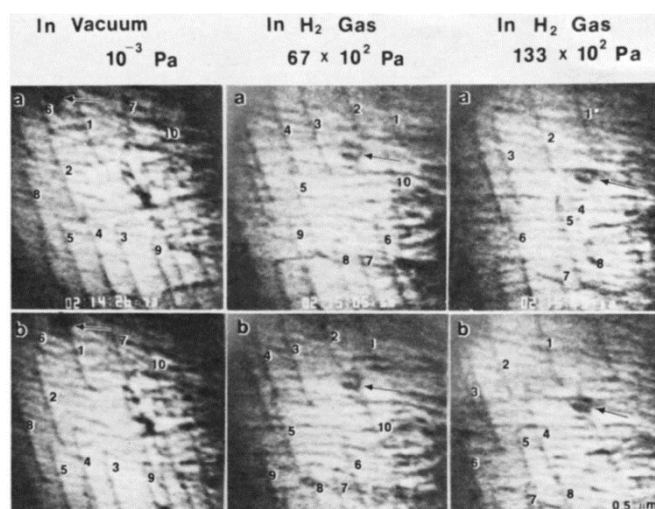


Fig. 1-11 Hydrogen-enhanced motion of screw dislocation in pure iron observed via in-situ

environmental TEM straining experiments[35]

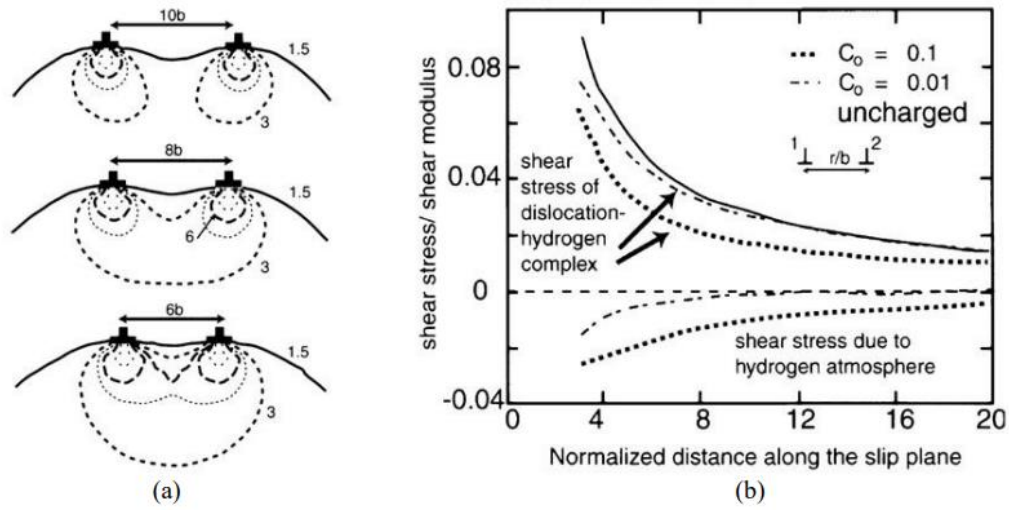


Fig.1-12 (a)Hydrogen atmosphere on the elastic stress field of two edge dislocations (b) the effect of hydrogen on the elastic field around the edge dislocation[36].

1.2.3 水素による材料特性低下

1.2.3.1 BCC 材料における水素脆化

水素脆化によって強度・延性が顕著に低下するフェライト系やマルテンサイト系の材料について、その破壊じん性値に対する水素の影響が Sandia 国立研究所にて網羅的に評価された[39]. 破壊じん性値とは、き裂進展に対する材料の抵抗値を表し、この調査内ではすべてのフェライト鋼・マルテンサイト鋼が水素ガス中において破壊じん性値の顕著な低下を示すことが確認されている. このことについて、Wang らはき裂先端における応力と固溶水素濃度の関係について評価した. 異なる先端形状を持つ切欠きを加えた材料に対して水素チャージを行い、SSRT 試験を行うと、切欠き先端は応力集中によって破壊の起点となり、また静水圧応力場によって拡散性水素が凝集する. 有限要素法を用いてき裂先端の最大応力と凝集した水素濃度を計算し、両者の関係を比較すると切欠き先端形状に関わらず以下の式で整理できることが示された[40,41](Fig.1-13).

$$\sigma_p^* = \alpha H_D^{*\beta} \quad (1.1)$$

σ_p^* , H_D^* はそれぞれき裂先端の最大応力、水素濃度であり、 α , β は材料ごとに異なる定数である. この結果から、き裂先端の応力集中と拡散性水素の凝集によって破壊じん性値が低下すると結論づけた.

フェライト鋼やマルテンサイト鋼における水素脆化については、産業技術総合研究所も網羅的な調査を行っており、様々な材料に対して詳細な破面の観察がなされている. 水素環境では、擬へき開破壊(Quasi-cleavage, QC)[42,43], 粒界破壊(Intergranular fracture, IG)[44]が発生するが、BCC 材料における一般的なへき開破面が(100)面に沿った破壊であるのに対して、水素環境下における QC 破面は(011)面に沿ったものであり、水素脆化特有の現象である

といえる。(011)面はマルテンサイトにおけるラス境界と近い結晶面であることから、水素環境における QC 破壊の現象はラス境界に沿ったき裂の進展であると考えられてきた[45]。しかし、フェライト鋼においても同様の QC 破壊が確認された[46-48]ことから、この破壊形態はマルテンサイト鋼特有の現象ではなく BCC 構造を持った材料における普遍的な現象であることが示された(Fig.1-14)。一方で IG 破壊はマルテンサイト鋼において顕著であり、旧オーステナイト粒界に沿ったき裂の進展がその原因であることが分かっている(Fig.1-15)。また、一見粒界破壊に見える箇所においても粒界近傍の(011)面に沿った破壊が集積している場所もあり、粒界近傍への水素の凝集によって(011)面における破壊が促進されたと結論づけられている[46,49]。

水素による特異な破面の発生と強度・延性の低下は固溶水素濃度以外にも温度[50,51]やひずみ速度[51,52]に強く依存する。Shibata らは焼きなましマルテンサイト鋼における延性低下が室温において最も顕著となり、また QC 破面および IG 破面の割合もその温度で最大となることを示した[50]。また Ogawa らは引張試験においてクロスヘッドスピードの低下に伴い、延性の低下が抑制されることを確認した[51]。さらに-196°Cの低温環境では水素脆化の影響がほとんど現れなかった[51]。このことは、旧オーステナイト粒界に変形前から存在する水素だけでは粒界割れは発生せず、変形中に水素が粒界へ偏析することが重要であることを示唆する。

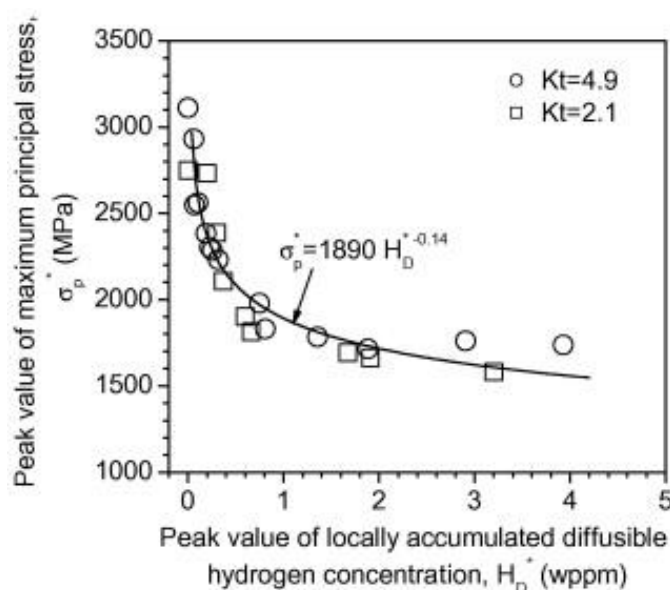


Fig. 1-13 Plot of the peak value of the maximum principal stress vs the peak value of the locally accumulated diffusible hydrogen concentration at the fracture stress during slow strain rate tests[40].

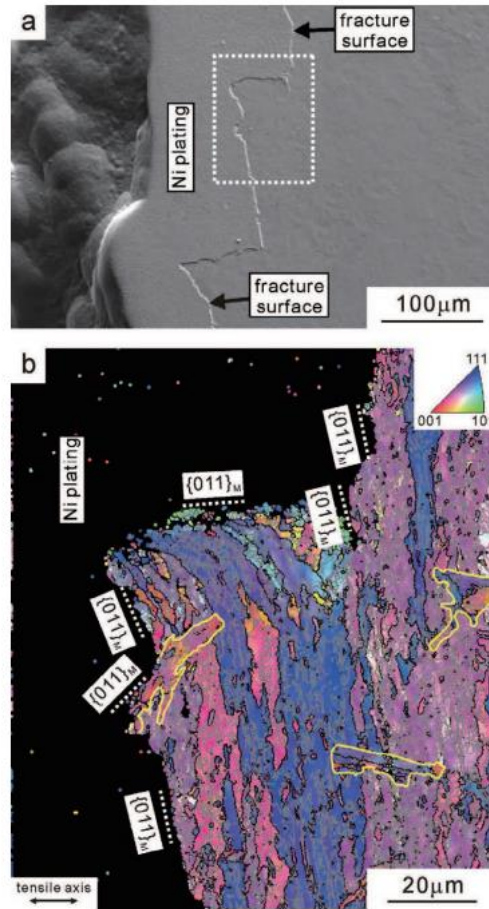


Fig.1-14 (a) SEM image and (b) corresponding EBSD orientation map of an area in the vicinity of the fracture surface of the hydrogen-charged specimen after tensile test. The area of EBSD measurement shown in (b) is indicated by a white dotted rectangle in (a). Block boundaries with small misorientation (2–15 degree), block boundaries with large misorientation (above 15 degree), and packet boundaries are identified by gray, black, and yellow lines, respectively [37].

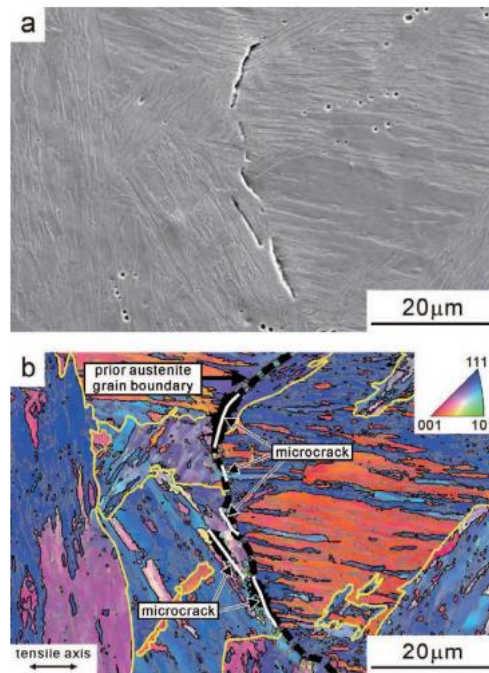


Fig.1-15 (a) SEM image of an area about 200 μm from the fracture surface, and (b) corresponding EBSD orientation map of the hydrogen-charged specimen after tensile test. Block boundaries with small misorientation (2–15 degree), block boundaries with large misorientation (above 15 degree), packet boundaries, and prior austenite grain boundaries are identified by gray, black, yellow, and black broken lines, respectively [37].

1.2.3.2 BCC 材料における各種欠陥と水素の相互作用

水素の凝集がき裂進展抵抗を低下させることについては、原子論的な評価がなされている。Wen らは、水素原子が空孔において安定化することから、その影響も踏まえた Fe-H 間の原子間ポテンシャルを開発し、分子動力学法による解析を行った。そしてき裂先端への水素原子の凝集、および水素原子による Fe-Fe 原子間結合力の低下に伴うき裂進展の容易化を確認した[53]。水素原子の存在による Fe-Fe 原子間相互作用の低下は電子論的な評価がなされた[19,54,55]。4p 軌道と 3d 軌道により発生する Fe-Fe 原子間結合部分の電子が、水素原子の 1s 軌道と Fe 原子の 4s 軌道の混成に由来する水素-Fe 原子間結合へ移動することに起因すると結論つけている。

QC 破壊について、EBSD の結晶方位マップから、 $\{011\}$ 面に沿ったき裂が、複数の空孔の結合に由来することが確認された[48]。つまり、水素によって $\{011\}$ 面に沿う空孔発生が促進され、それらの結合が QC 破壊につながると結論付けられる[48](Fig.1-16)。Okada らはこの現象の考察として、中性子回折を用いた各ひずみにおける刃状転位とらせん転位それぞれの密度の測定を実施した。その結果、水素チャージ材において特に変形後期にらせん転位密度が上昇することを確認した[56](Fig.1-17)。Matsumoto らが、第一原理計算を用いて、BCC-Fe 中で水素原子が空孔の拡散を抑制することを示している[57]ことから、らせん転位の切り

あいにより $\{011\}$ 面状に多量の空孔が発生し、水素によってそれらが $\{011\}$ 面にくぎ付けにされることで、空孔の発生と連結が発生すると Okada らは結論付けた[48].

粒界破壊については、粒界への水素偏析[49,58,59]が実験・計算の2つの側面から評価されている。初期転位密度が高い状態では、旧オーステナイト粒界への水素の偏析がより顕著となることがマイクロプリント法によって明らかにされた[60]。この結果は、変形中に転位によって水素が旧オーステナイト粒界に輸送されることが水素による粒界破壊において重要であることを意味する。

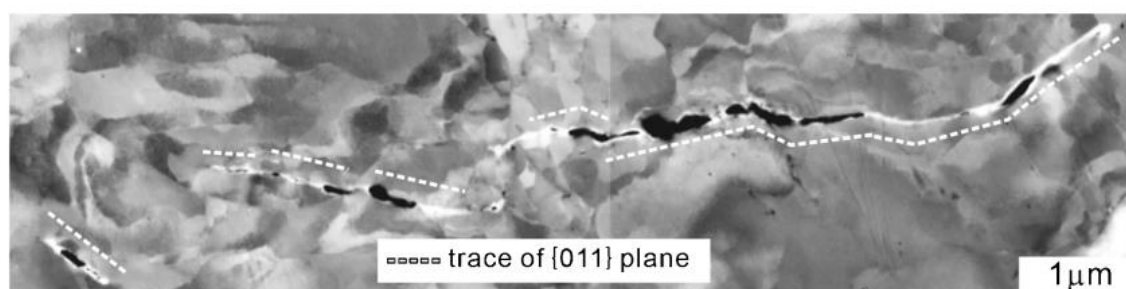


Fig.1-16 An enlarged view of the rectangular area indicated by the white broken lines in (a). Traces of the $\{011\}$ planes, white dotted lines in (b), are obtained from EBSD orientation analysis of the corresponding area[48].

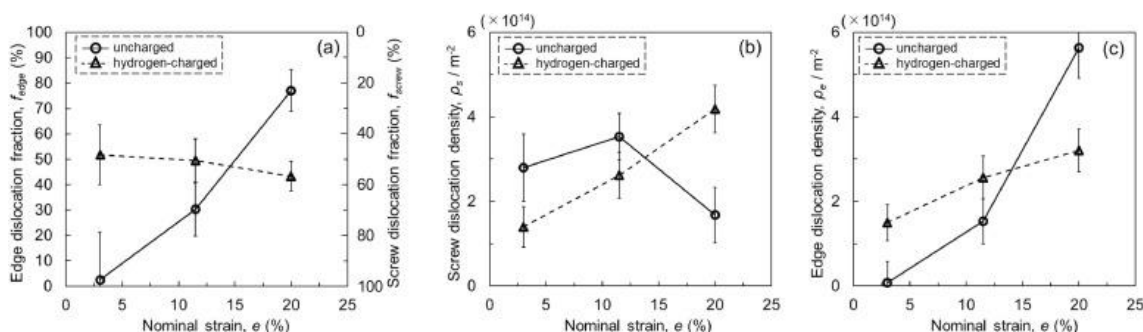


Fig.1-17 Fractions of screw and edge dislocations, (b) screw dislocation densities, and (c) edge dislocation densities of the uncharged specimens (solid lines, circle marks) and the hydrogen-charged specimens (broken lines, triangle marks) plotted as a function of nominal strain[48].

1.2.3.3 FCC 合金の水素による材料特性変化

BCC 構造を持つ金属材料と比較して、FCC 構造を持つ材料は水素脆化の影響を比較的受けにくい[15,61]、一部の合金においては水素脆化が確認される。その代表的なメカニズムとして、

- ①変形中のオーステナイト相から α' マルテンサイト相への相変態
- ②変形双晶によるき裂の発生・進展の促進
- ③変形中のオーステナイト相から ϵ マルテンサイト相への相変態

④転位滑りのプラナー化と塑性変形の局所化

が挙げられる．①は AISI SUS304 や AISI SUS316 などの準安定オーステナイト系ステンレス鋼において主に発現する[62]． α' マルテンサイト相中ではオーステナイト相中と比較して水素の拡散が極めて速く，また水素固溶度も小さい．そのため，水素を十分固溶させたオーステナイト相が α' マルテンサイト相に変化すると，固溶できない水素が γ - α' 界面に移動して偏析し[63,64]，き裂進展を加速させる(Fig.1-18)．②はマルテンサイト変態を起こさない Fe-Mn-C 合金(TWIP 鋼)などで確認され，変形双晶が破壊の起点となる[65](Fig.1-19)．変形双晶が発生しやすいことは Fe-Mn-C 合金特有の特徴であるが，変形双晶が粒界とぶつかった点や変形双晶同士の交差点など応力集中が発生した箇所に水素が凝集し[66]，水素による原子間結合力の低下[67]や空孔の熱力学的な安定化[31,68]による空孔の生成によって，き裂が進展する．また高 Mn の TWIP 鋼など，積層欠陥エネルギーが比較的低い合金においては③で示した変形中に発生する ϵ マルテンサイト相によって延性が著しく低下する[69,70]． γ - ϵ 界面が破壊の起点となっており，水素量の増加とひずみ速度の低下に伴いより顕著となることが示されている[71]． ϵ マルテンサイト相の存在によって固溶水素濃度が上昇すること[69]も踏まえると， γ - ϵ 界面が水素のトラップサイトとして機能し，界面剥離が発生するものと考えられる(Fig.1-20)．また Mn の増加はオーステナイト相安定度を増加させるため， ϵ マルテンサイト相の発生を抑制する一方で，粒界の凝集力を低下させ，粒界割れを引き起こすことも確認されている[70]．さらに応力集中は転位運動の④で示したプラナー化によっても発生する．転位運動のプラナー化の代表的な要因として，合金成分による積層欠陥エネルギーの変化[72-74]，析出物の転位による切り合い[74]，短範囲規則の転位滑りによる破壊[75]などが挙げられる．Alloy718 合金の場合，プラナーなすべり線の交差部において空孔が発生し，き裂進展の起点となっていることが確認されている[76](Fig.1-21)．オーステナイト合金では同様の現象がすべり面と粒界のぶつかった場所で発生している．このようにオーステナイト合金においては水素による強度延性の低下が発生する．

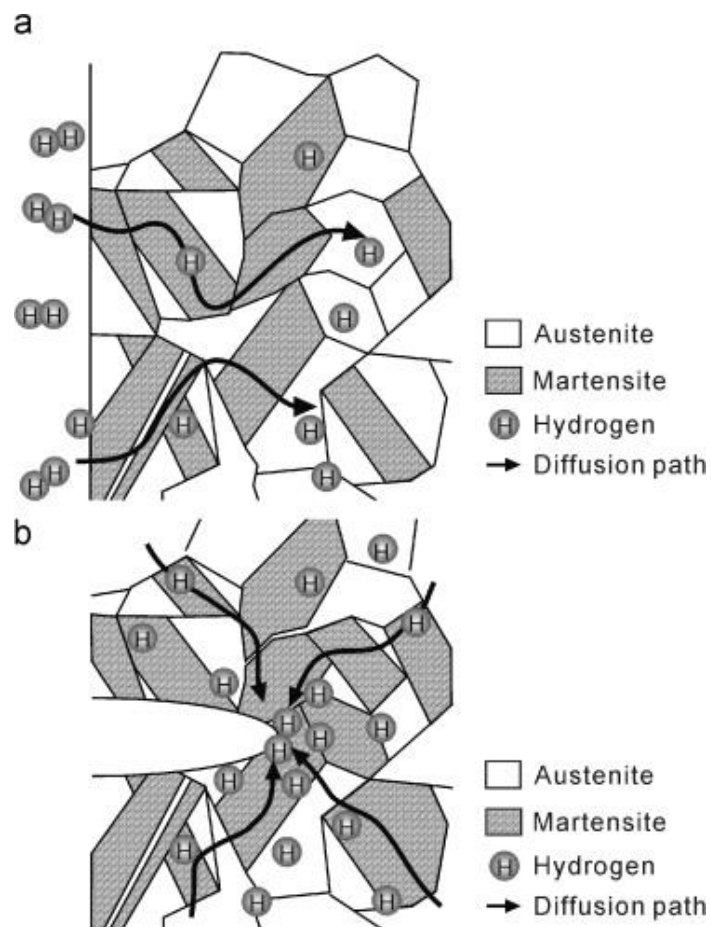


Fig. 1-18 Schematic illustration of hydrogen diffusion path (a) from surface and (b) near crack tip. The transformed martensite acts as a highway for hydrogen diffusion in surrounding austenites[63].

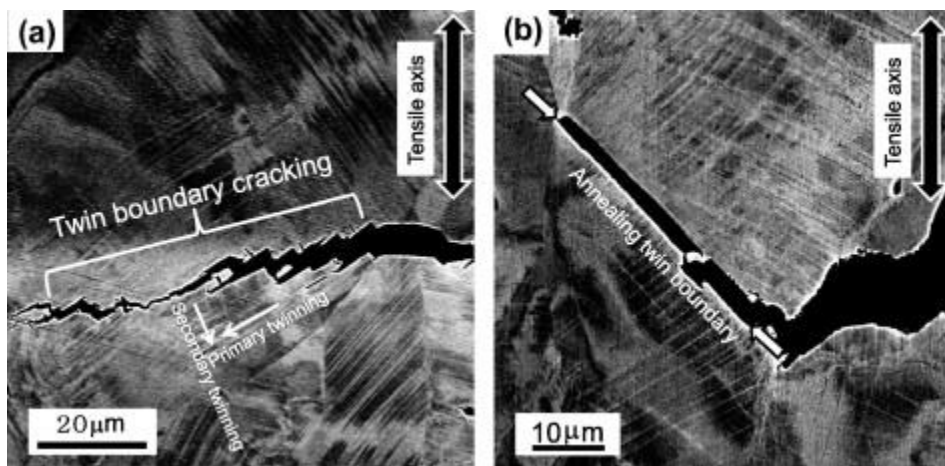


Fig. 1-19 ECC image showing crack propagation along (a) deformation twin boundaries and (b) an annealing twin boundary[65]

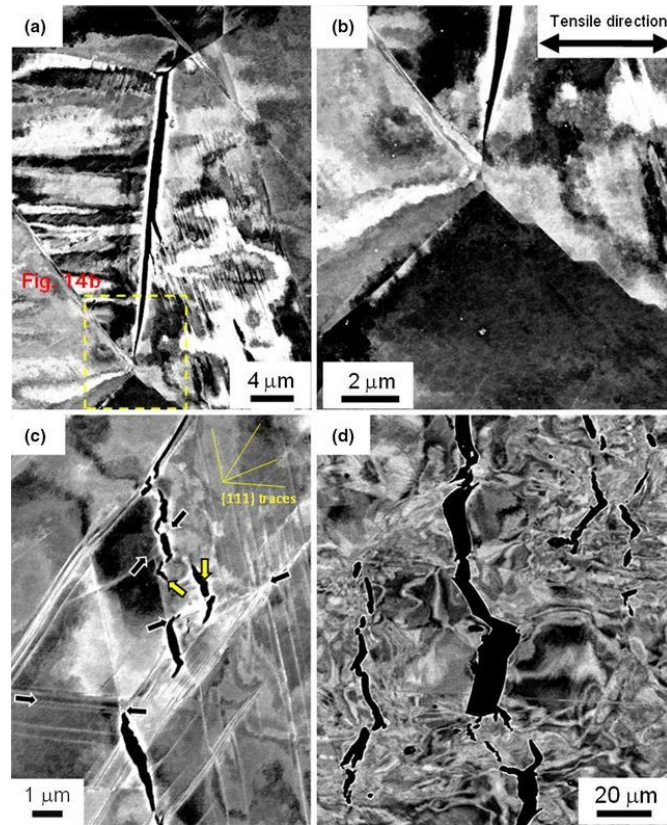


Fig.1-20 ECC image showing hydrogen-assisted crack initiation along (a) a grain boundary ((b) magnified image) and (c) γ/ϵ interfaces in the Fe-32Mn alloy. The black arrows in (c) indicate ϵ -martensite arresting cracks. The yellow arrows indicate cracks that are not along $\{111\}$ and probably along the dislocation substructure. (d) A considerable amount of arrested cracks. The hydrogen charging condition was 30 A/m^2 [70]

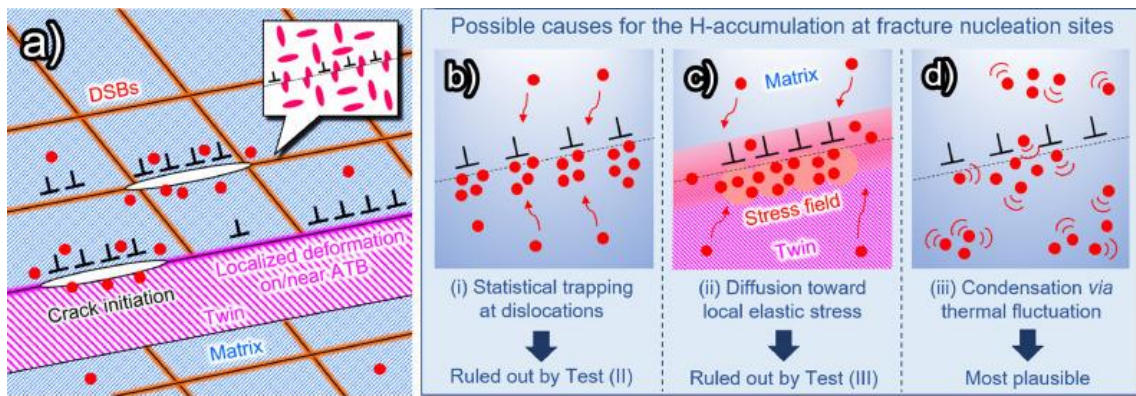


Fig.1-21 Schematic illustration of the new H-assisted crack nucleation mechanism along the annealing twin boundary (ATB) and the crystallographic slip plane (SP) owing to the reduced lattice cohesion *via* the accumulation of dislocations and hydrogen. (b)–(d) denote the possible rationales for H-agglomeration at the fracture initiation site[76].

1.2.4 水素による材料特性の向上

前節において、BCC 材料及び一部の FCC 材料における水素脆化についてその詳細をまとめた。これらの材料に対して水素は延性の著しい低下を引き起したが、水素が逆に延性を向上させ、さらに本来トレードオフの関係となる強度延性と同時に向上させる例が近年報告された[77]。水素脆化並びに材料特性に関する従来の上式を打ち破るこの現象について、そのメカニズムの詳細を理解するためには、水素による延性向上及び強度上昇についてその詳細を理解する必要がある。したがって水素による両者の上昇について、その詳細を以下に整理する。

1.2.4.1 水素による延性向上

前節において、BCC 材料及び一部の FCC 材料における水素脆化の影響をまとめた。これらの材料に対して水素は延性の著しい低下を引き起したが、水素が逆に延性を向上させる例が近年複数報告されている。オーステナイト合金での水素による延性向上は Fe-Cr-Ni 系に限らず[77-79]、Fe-Mn 系[80,81]においても確認され、さらにハイエントロピー合金[82]でも報告されている(Fig.1-22)。これは水素による変形双晶の促進に起因する。材料変形中に変形双晶が発生すると、その部分で転位の運動が抑制されるため、事実上結晶粒のサイズが小さくなる。結晶粒の微細化は加工硬化率を上昇させ、伸びが向上する。水素による変形双晶の促進は SEM 内での引張試験中のその場観察により直接確認されている(Fig.1-23)[78]。水素による変形双晶発生促進の機構は現在でも明らかになっていないが、XRD を用いた解析[83]や分子動力学法を用いた解析[84]で確認されている水素による積層欠陥エネルギーの減少(Fig.1-24)や、水素雰囲気による転位応力場の緩和とそれに伴う pile-up した転位間距離の減少[36]が仮説として挙げられる。

変形双晶発生促進が延性の向上に実際につながるかは、変形双晶発生のタイミングに強く依存する。変形双晶を発生しやすい化学組成[85]や低温環境[79]など、水素が存在せずとも変形双晶が発生しやすい状態の合金では、変形初期の段階でその発生がおおよそ完了してしまい延性は向上しない。変形双晶の成長がネッキング直前に著しくなる合金や室温環境において顕著に伸びが向上する。そのため、化学組成の調整によって変形双晶の発生タイミングを制御することが水素による延性向上を最大化するうえで重要となる。

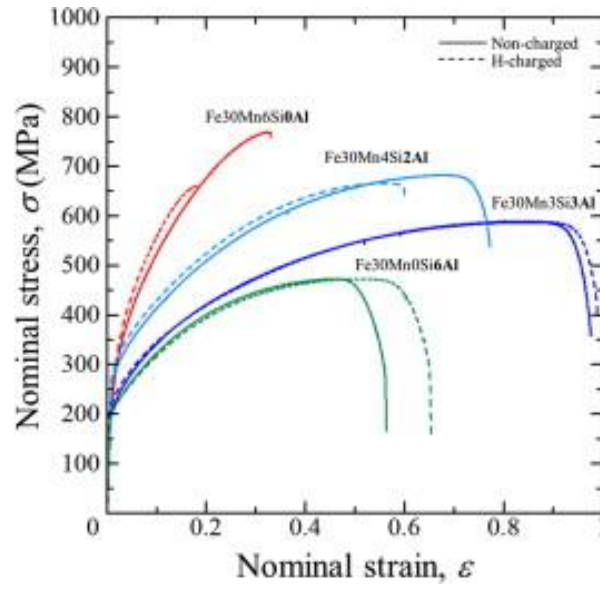


Fig. 1-22. Nominal stress–nominal strain curves of the Fe–30Mn–(6 – x)Si– x Al alloys with and without hydrogen charging[80].

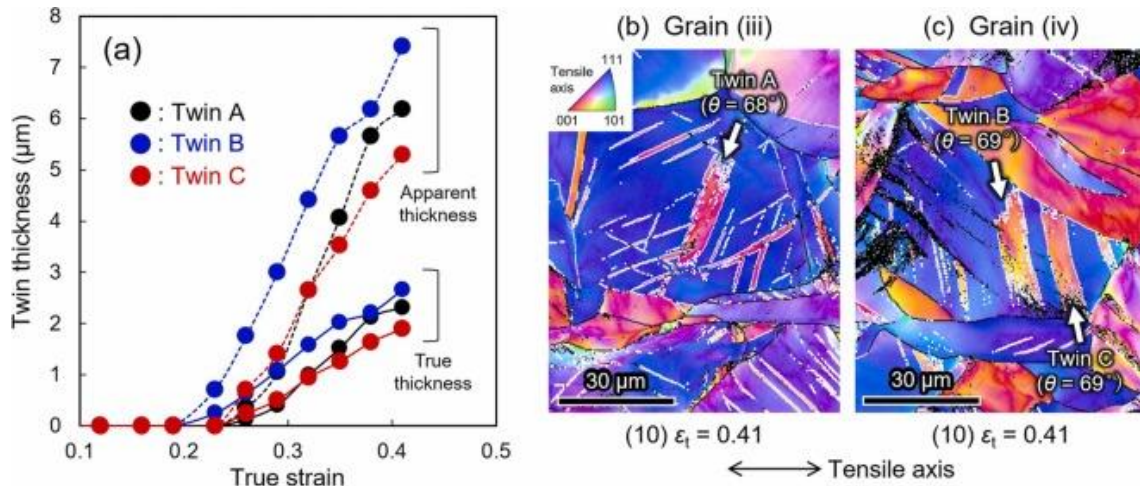


Fig. 1-23. (a) Thickness evolution of the deformation twin bundles in grains (iii) and (iv) as a function of true strain. The twins A~C are marked in the EBSD images in (b) and (c)[78].

(a) Fe-0.11Ni-0.19Cr at 300 K

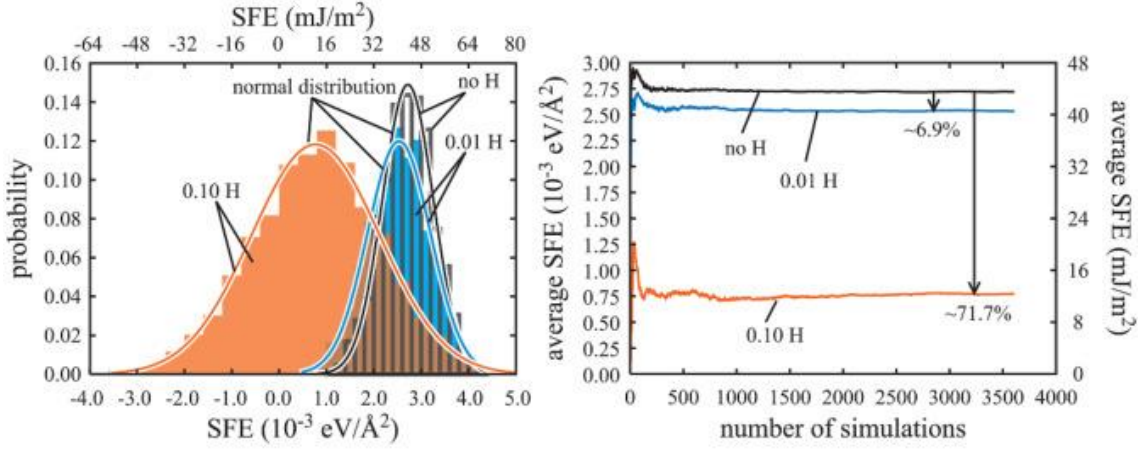


Fig. 1-24. Histograms and running averages of stacking fault energy for (a) Fe_{0.70}Ni_{0.11}Cr_{0.19} at 300 K; (b) Note that the mJ/m² axis may involve some round-off errors because it is converted from eV/Å axis with the same tick points[84].

1.2.4.2 HELP 理論から考察する水素による強度上昇

Asano らは、純 Fe, SUS430, SUS310S を含む様々な材料に対して電解チャージを行いながら引張試験を行った。その結果、水素チャージの開始とともに流動応力が著しく増大することを明らかにした。転位に対する粘性的な抵抗として水素が機能し、転位運動を抑制すると結論付けている[86,87]。しかし HELP 理論において水素は転位運動をむしろ容易にする。HELP 理論を用いた水素による硬化の検討が以下のようになされた。

Abraham はオーステナイト系ステンレス鋼において、固溶水素濃度の増加に伴い滑り線が直線的かつ個々の間隔が広くなり、1 本当たりの段差が大きくなることを報告した[88](Fig.1-25)。これは固溶水素が転位の交差滑りを抑制し、主滑り系に塑性変形を固執させていることを意味する。この塑性変形の局所化については、水素による転位源の固着[89]によるプラナー化や、水素濃度の上昇に伴う転位易動度の増加から説明され、これらをベースに以下のように水素による硬化・軟化が解釈された[90]。

まず、転位論より試験片のひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ と流動応力 τ^m は以下の式で示される。

$$\dot{\epsilon} = \rho_m b v_0 \tau^m \quad (1.2)$$

ρ_m , b はそれぞれ可動転位密度、バーガースベクトルであり、 v_0 , m はそれぞれ定数である。水素による転位の易動度の増加が発生すると、塑性変形領域の局所化が発生する。その領域の長さを l 、試験片全体の長さを l_0 とし、局所的な塑性変形領域とそうでない領域の流動応力をそれぞれ τ_l , τ_u とすると以下の式が成立する。

$$\frac{\tau_l}{\tau_u} = \left(\frac{l_u}{l_l} \right)^{\frac{1}{m}} \quad (1.3)$$

塑性変形の局所化は、試験片全体のマクロな変形を担う有効なゲージ長さと転位密度の低

下を意味する．一定のひずみ速度を維持するためにより高速な転位運動が求められるため，硬化がみられるようになる．加えて水素が転位の易動度に影響を及ぼす場合，水素を導入したことによる流動応力変化は以下ようになる．

$$\frac{\tau_H}{\tau_u} = \left(\frac{\rho_m v_0}{\rho_{m,H} v_{0,H}} \right)^{\frac{1}{m}} \quad (1.4)$$

塑性変形領域による局所化とこの効果を合わせると

$$\frac{\tau_{l,H}}{\tau} = \left(\frac{l_u}{l_l} \right)^{\frac{1}{m}} \left(\frac{\rho_m v_0}{\rho_{m,H} v_{0,H}} \right)^{\frac{1}{m}} \quad (1.5)$$

となる．つまり水素による塑性変形領域の局所化と転位易動度の増加のバランスによって水素による硬化と軟化がともに説明可能であるとした．しかし Albuert は水素チャージした SUS316 鋼表面のすべり線の観察より，ひずみが数%程度の領域では水素による塑性変形領域の局所化の影響が大きいことを指摘している[91]．同様に転位密度についても，ひずみ 20%程度であれば水素チャージによる変化は大きいことが X 線回析によって明らかにされている[92]．つまり，水素による硬化はひずみの局所化だけでは説明できない．

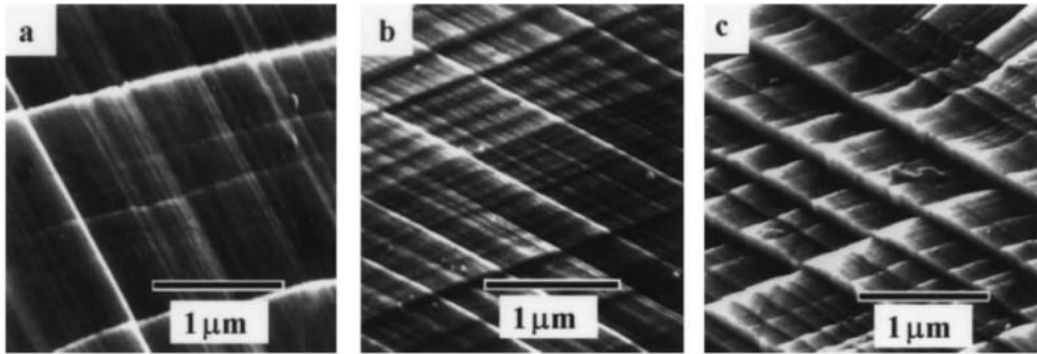


Fig.1-25 Morphology of surface slip traces in AISI 310S stainless steel specimens tensile tested to failure at 295 K (a) uncharged, (b) 0.18 at. % H and (c) 2.7 at. % H[93]

1.2.4.3 水素による固溶強化

FCC 構造を持つ材料における固溶強化を始めて報告したのは Boniszewski と Smith らであるが(Fig.1-26)，彼らは純 Ni に対して電荷チャージを行い，広い温度範囲で様々なひずみ速度による引張試験を行った[94]．その結果，水素による降伏応力の上昇及び加工硬化率の上昇が確認された．特に低温域では動的ひずみ時効やセレーション，不連続降伏が発生した．ひずみ時効[95]やセレーション[96]は溶質原子などにより固着された転位が変形中にその固着から外れて運動を再開することによって発生する．不連続降伏についても，可動転位の固着による新たな転位の生成とそれによる転位密度の上昇が原因とされていることから[97]，水素原子による転位の固着が発生していると結論付けられている．水素が引き起こす強度

上昇は、純 Ni のみならず Fe-Cr-Ni オーステナイト合金やハイエントロピー合金でも報告されている。Fe-Cr-Ni オーステナイト合金における固溶強化では、固溶水素濃度が 5 at.% 程度で不連続降伏が確認され[98](Fig.1-27), 低温環境や予ひずみを加えた試験片など、転位への水素の固着が発生しやすい試験環境においても不連続降伏は確認されなかった。

Ogawa らは、オーステナイト鋼(SUS310S)の水素による固溶強化能について、固溶水素濃度や温度、ひずみ速度との関係性を評価した(Fig.1-28). その結果、同じく侵入型の溶質原子である C や N などによる固溶強化とは異なる傾向が示された。一般的に、侵入型溶質原子による固溶強化能は温度上昇に伴って低下するが、水素による固溶強化能は室温において最大となり、水素濃度の上昇に対して線形にその強化能が上昇した[85,99]. また水素による体積ひずみは、1 原子あたり $2.16 \text{ \AA}^3$ [100]と、炭素原子による体積ひずみ($8.58 \text{ \AA}^3$)[101]と比べ 4 分の 1 程度であった。寸法効果の観点から、水素による固溶強化能は炭素のおおよそ 4 分の 1 程度になると考えられるが、実際は炭素・窒素と同等の固溶強化能を示す[99,102]. さらに低温域における固溶強化能がひずみ速度依存性が著しく小さくなった(Fig.1-28). これは水素が転位の熱活性化過程では乗り越えられない障害物として機能していることを意味し、転位の熱活性化では乗り越えられない短範囲障害物として水素機能している可能性を示唆する[103].

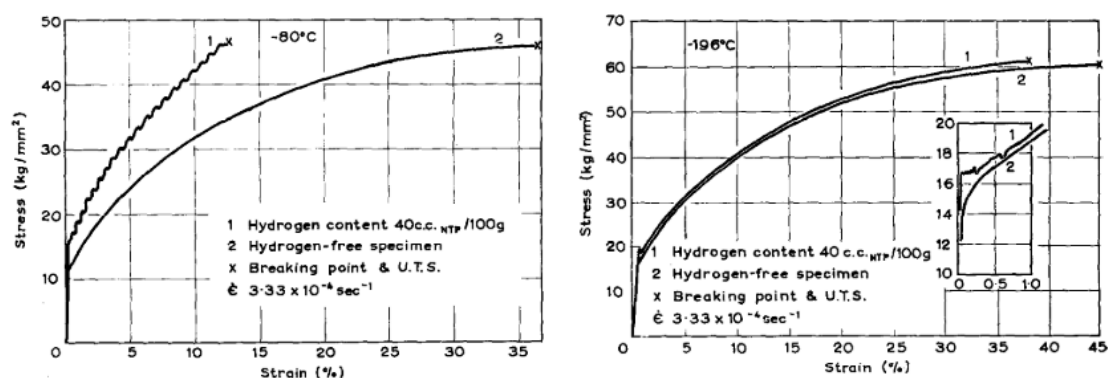


Fig.1-26 Stress-strain curves of hydrogen-free and hydrogen-charged nickel[94].

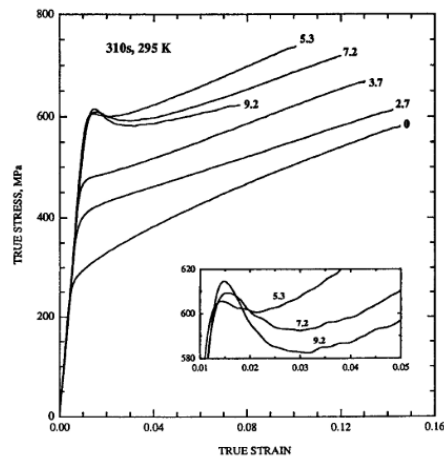


Fig.1-27 Stress-strain curves of hydrogen-free and hydrogen-charged austenitic steels[98]

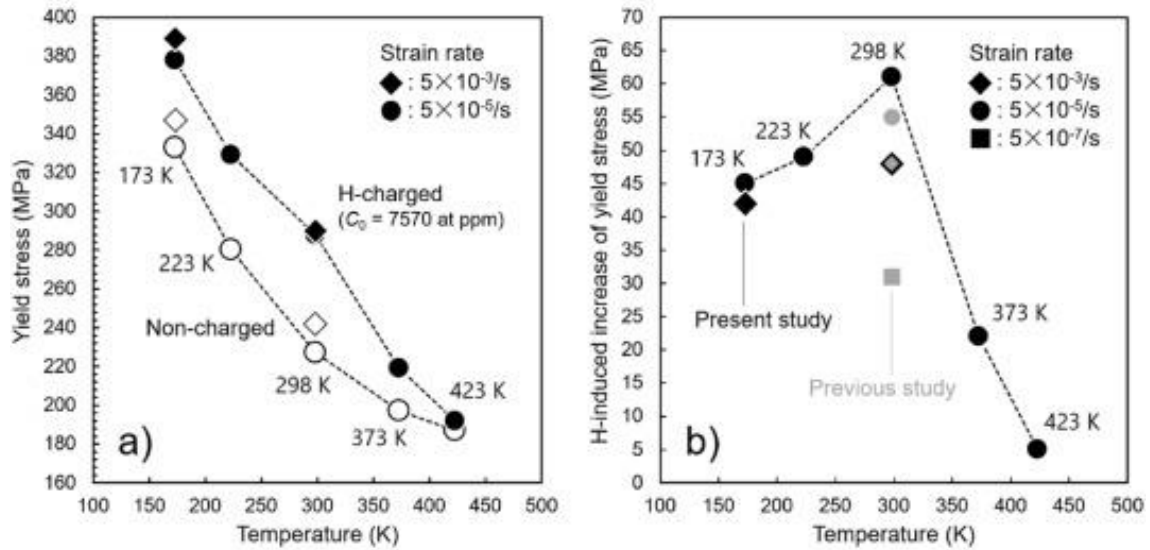


Fig. 1-28. (a) yield stress (0.2% proof stress) in non-charged and H-charged ($C_0 = 7570$ at. ppm) specimens and (b) their gaps at five different deformation temperatures under several strain rate conditions[99].

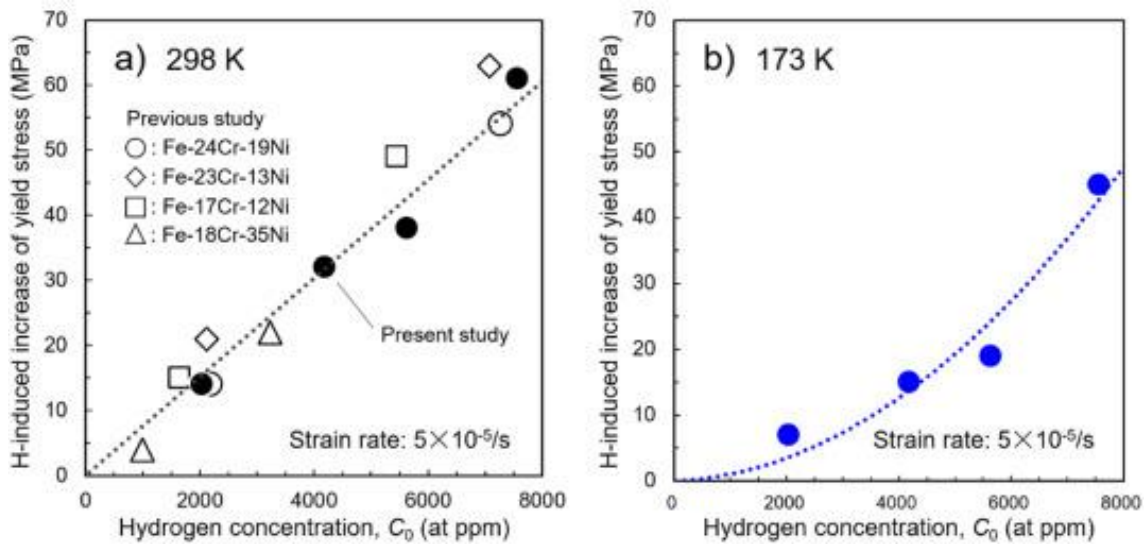


Fig. 1-29. Increases of the yield stress (0.2% proof stress) by H-charging, which were measured at 298 and 173 K with a strain rate of $5 \times 10^{-5}/s$, as a function of linear H concentration[99].

1.2.4.4 水素による固溶強化の原子スケールにおける評価

水素が引き起こす Fe-Cr-Ni オーステナイト合金の固溶強化に関して、①Cottrell 雰囲気による転位に対する引きずり抵抗[104,105]、②分散した短範囲障害物による転位運動の抑制[99,106]の影響がこれまで研究されてきた。

Cottrell と Jaswon は、運動している転位周辺の Cottrell 雰囲気とそれによる転位運動への抵抗について以下のように検討している[107]。転位周辺には転位と溶質原子の相互作用により溶質雰囲気形成される。この雰囲気が存在する状態で転位が速度 v で運動すると、周囲の溶質原子雰囲気の濃度や形状は影響を受け、転位に対する雰囲気の影響も変化する。転位の運動速度がある程度の範囲である場合、一般に溶質原子は転位に対する引きずり抵抗を引き起こし転位運動が抑制される。溶質雰囲気による引きずり抵抗は以下のように計算される。

まず、一定速度で運動する転位の周辺の溶質雰囲気において、溶質の流れを発生させる要因が3つ存在する。i)場所によって異なる転位と溶質原子の相互作用エネルギーによる流れ J_v 、ii)一定速度で運動している転位を基準とした相対的な流れ J_{v-disl} 、iii)濃度勾配による流れ J_c であり、それぞれ以下の式であらわされる。

$$J_v = -\frac{D_i}{k_B T} C \nabla V$$

$$J_{v-disl} = -Cv$$

$$J_c = -D_i \nabla C$$
(1.6)

D_i , k_B , T , C はそれぞれ溶質原子の固有拡散係数、ボルツマン定数、温度、溶質原子濃度である。これより運動転位を座標の基準とした運動座標系において、転位に対する溶質原子の

全流れ J は以下のように示される.

$$J = J_v + J_{v\text{-}disl} + J_c = -\frac{D_i}{k_B T} C \nabla V - C v - D_i \nabla C \quad (1.7)$$

溶質濃度の時間変化はフィックの第2 定理より

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\nabla J \quad (1.8)$$

定常状態は $\frac{\partial C}{\partial t} = 0$ より

$$\nabla \left(-\frac{D_i}{k_B T} C \nabla V - C v - D_i \nabla C \right) = 0 \quad (1.9)$$

この拡散方程式を解くことで得られる転位周辺の溶質雰囲気は, 単位長さあたりの転位運動に与える抵抗は以下で示される.

$$\tau_d b = - \int \frac{C \nabla V}{\Omega} \left(\frac{v}{|v|} \right) dS \quad (1.10)$$

この式に近似を与えることにより, Cottrell は $v \rightarrow 0$ で, 転位速度と溶質原子引きずり抵抗 τ_b の間に線形関係があることを示している. Hirth と Lothe は1 次元での計算において $v \rightarrow 0$ の時に $\tau_d \propto v \log v^{-1}$ が成立し, $v \rightarrow \infty$ の時は $\tau_d \propto 1/v$ となることを示している[108]. Yoshinaga と Morozumi[109]は運動する刃状転位周辺の溶質原子の拡散過程を数値計算により再現し, τ_d の最大値を求めている.

Sills は上記の計算方法をベースに, FCC 合金中で運動する完全転位と拡張転位それぞれの水素雰囲気による引きずり抵抗を定量的に評価した(Fig.1-30)[110]. また, Matsumoto らは分子動力学法を用いた BCC-Fe 中での運動転位と水素雰囲気の相互作用のシミュレーションから, 転位の運動速度によっては水素雰囲気による引きずりが発生することを示した[111](Fig.1-31). Epperly は, 引きずり抵抗が最大となる転位運動速度を以下の式で定義し[112],

$$v_c = \frac{4 D k_B T}{\beta} \quad (1.11)$$

$$\beta = \frac{\mu b}{3\pi} \frac{1+v}{1-v} \Delta V \quad (1.12)$$

連続体力学を用いたシミュレーションを用いて, 転位の運動速度 v と引きずり抵抗の関係を評価した. その結果, 転位の運動速度 v を v_c で正規化した値 q が, $10^{-2} < q < 10^2$ を満たす場合に引きずり抵抗が最大となることを明らかにした[112]. Ogawa らは, AISI SUS310 の水素による固溶強化とひずみ速度・温度の関係について, Epperly らによる条件から検討したところ, 室温で $10^{-2} < q < 10^2$ の条件を満たした. その結果から, 室温における固溶強化能最大化が水素の Cottrell 雰囲気による引きずり抵抗に由来すると結論付けた(Fig.1-32)[99].

分散した障害物による転位運動の抑制を提案したのは Mott と Nabarro である[113]. 彼ら

は分散した粒子による転位運動の抑制についてまとめたが、この障害物の大きさを溶質原子大にすれば分散した溶質原子による固溶強化の理論となる。結晶中に溶質原子がランダムに分散した状態での転位運動について Fleischer は以下の理論を展開した[114]。まず、転位と溶質原子の間に相互作用が生じると、転位線は湾曲する。この時の転位の湾曲による角度を θ 、転位線の張力を T とすると両者は以下の条件で釣り合う。

$$F = T \sin \frac{\theta}{2} \quad (1.13)$$

ここで F は転位に溶質原子からかかる力であり、Cottrell 雰囲気や化学的相互作用に起因する溶質原子による固着などが考えられる。溶質原子が転位を固着させている箇所の平均間隔を L 、バーガースベクトルを b とすると、絶対零度で転位を動かすのに必要な応力 τ_0 は、

$$\tau_0 \cong \frac{F}{Lb} \quad (1.14)$$

溶質原子濃度を c とすると、濃度と溶質原子の平均間隔 L の間に以下の関係が成立する。

$$\left(\frac{L}{b}\right)^2 \frac{\theta}{2} \cong \frac{1}{c} \quad (1.15)$$

よって濃度 c の溶質原子が合金中にランダムに分散している場合の転位運動に必要な応力は以下に示される。

$$\tau_0 = \frac{F_{\max}}{b^3} \sqrt{\frac{c}{\mu}} \quad (1.16)$$

$F_{\max}$ は転位に溶質原子からかかる力の最大値で、 μ は剛性率である。つまり分散した短範囲抵抗として機能する場合、固溶強化能は濃度の 1/2 乗に一致すると考えられ、この傾向は溶質原子濃度が低いときには実験値とよく一致している[114]。しかし溶質原子濃度が上昇すると成立しなくなる。そこで高濃度における固溶強化能として Labusch による考察がある[115]。Labusch は溶質原子による短範囲障害物に有限の大きさを与えることで、1つの障害物を乗り越える間に他の障害物もぶつかるような状態を考えた。このような場合における臨界せん断応力は以下の式で示される。

$$\tau_0 = \left[\frac{F^4 c^2 w}{8 \mu b^9} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (1.17)$$

固溶強化能は溶質原子濃度の 2/3 乗になることが分かる。 w は溶質原子と転位の相互作用に関するパラメータでおよそ $5b$ 程度とされている。

水素拡散速度が低下し、水素雰囲気による引きずり抵抗が発現しない低温域における水素による固溶強化について、Cottrell-Stokes law を用いた検討がなされた[116]。水素チャージによる固溶強化のなかで、流動応力と Strain rate sensitivity の関係をプロットした直線の切片が分散した水素原子による転位運動の抑制(有効応力)に対応する。固溶水素濃度の増大に伴う切片の増大から、水素が短範囲障害物として機能することを示した。この結果から、

低温域での水素による流動応力の増大では，分散した短範囲障害物としての転位運動の抑制が支配的であることが示された．ここで注目すべきは 173 K における水素による固溶強化能は，水素濃度に対して指数関数的な伸びを示し[99]，Fleischer [117]，Labusch ら[118]により提案された固溶強化メカニズムとは異なる濃度依存性を示す．固溶強化能がひずみ速度依存性を持たず，高い固溶強化能を示すことは，短範囲規則による固溶強化で説明される可能性がある．

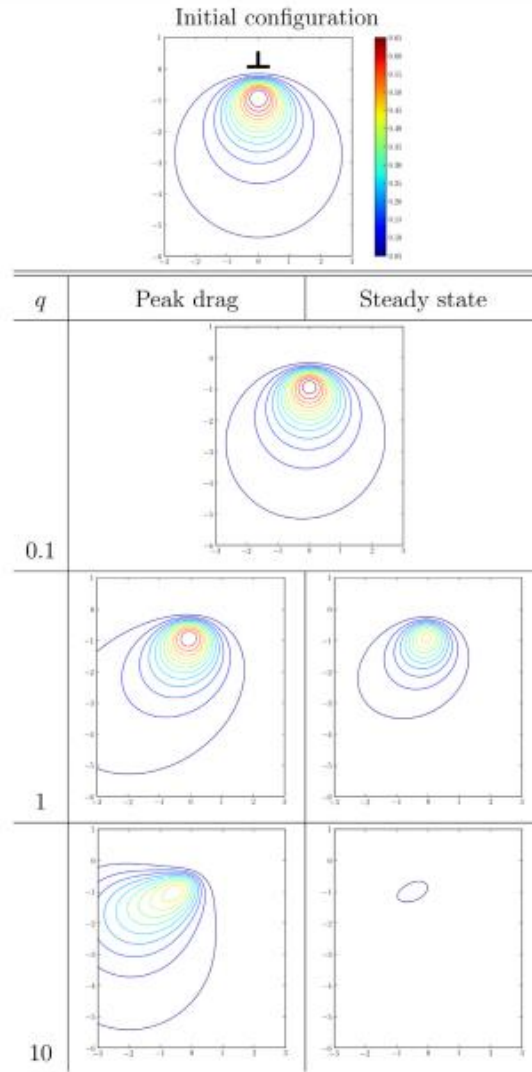


Fig. 1-30. Snapshots of the atmosphere concentration field $\chi(x, y)$ when a dislocation is impulsively accelerated to velocity q ; showing the initial configuration, configuration at peak drag, and at steady state. Axes are in units of $b[112]$.

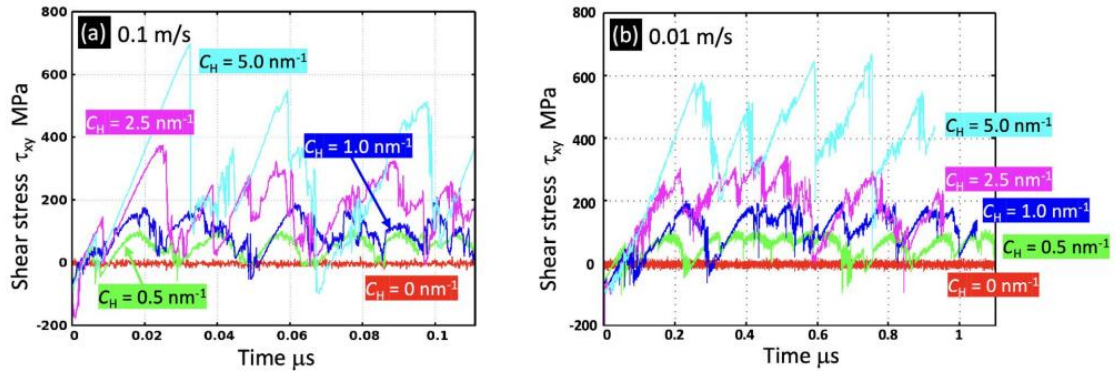


Fig.1-31 The shear stress evolution at higher dislocation speeds at $T = 300$ K: (a) and (b) demonstrate the shear stress at dislocation velocity, $V_d = 0.1$ m/s and (a) $V_d = 0.01$ m/s, respectively[111].

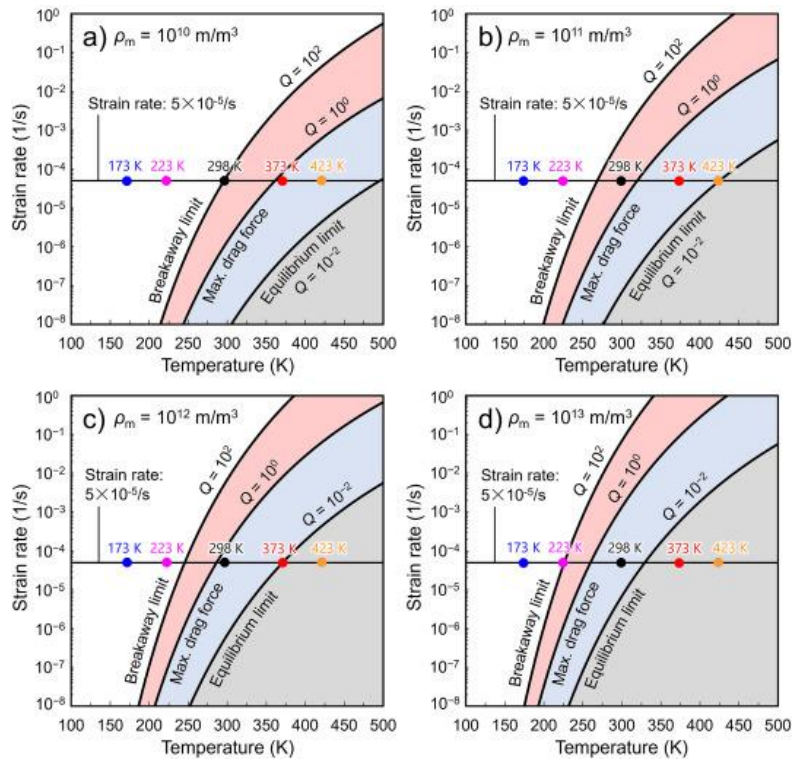


Fig. 1-32. Critical strain rates characterizing the diffusible hydrogen-mobile dislocation interactions, which are defined by $q = 10^2$ and 10^{-2} [99].

1.2.4.5 侵入型溶質原子による短範囲規則と固溶強化

水素による固溶強化で、水素雰囲気による引きずり抵抗以外にも、短範囲規則を生成した水素が短範囲障害物として機能する可能性が Nishida らにより示された[99]。短範囲規則とは、合金中に発生する規則的な合金配列で、特にその範囲が長範囲に及ばないものを指す。合金中の溶質原子の配列は、異なる原子同士の異なる化学的親和性により、ランダムとは異

なる規則的な配置を持つことがある。仮に合金中の A 原子と B 原子にて、A 原子同士、B 原子同士の相互作用エネルギーをそれぞれ ε_{AA} , ε_{BB} , AB 原子同士の相互作用エネルギーを ε_{AB} とする。この時相互作用パラメータとして以下の値が定義される。

$$\omega_{AB} = zN \left(\varepsilon_{AB} - \frac{\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}}{2} \right) \quad (1.18)$$

相互作用パラメータが負の値の時、AB 原子が隣接する方がエネルギー的に安定であるため、両者が隣接する割合が高くなる。一方で正の数の場合は逆に隣接する割合は低くなり、相互作用パラメータの値によって合金中の原子配置について定量的に評価できる。Fe-Cr-Ni オーステナイト合金の 3 種の原子配置については、数値計算と実験から評価[119,120]されており、Cr 原子同士の反発と、Ni 原子同士の凝集に起因する、様々な焼きなまし温度における原子分布の違いが分子動力学法とモンテカルロ計算を組み合わせで導出されている。その結果、Bonny による原子間ポテンシャルではおおよそ 700 °C から 800 °C の焼きなまし温度において Cr 原子の分散及び Ni 原子の凝集が著しくなった(Fig.1-33)[120]。しかし 3D アトムプローブを用いた原子配列の直接観察では、相互作用パラメータが 0 に近い値を示し、計算で導出されたほどの原子再配列は発生していなかったため、短範囲規則に起因する強度上昇は無視できる程度であった[120]。この計算結果と実験の違いについて、分子動力学法による解析に使用した原子間ポテンシャルに局所的な磁気構造の影響を加えていないことが 1 つの要因と検討されている。また原子配置の違いによる転位運動の抑制については、FeCoNiTi 合金においても分子動力学法による検討されているが、固溶強化に与える影響は比較的小さいと結論付けられている[119,121]。

侵入型溶質原子による短範囲規則と、それに起因する強度上昇についての研究は、置換型溶質原子に関する研究と比較して少ないものの、N 原子による Fe-Cr-Ni オーステナイト合金の強化[122–124]や、Fe-Mn-C 合金における Mn-C 短範囲規則の降伏応力に対する影響[125]、TiZrHfCo ハイエントロピー合金の酸素添加による強度延性向上[126]などが検証されている。Grujicic はモンテカルロ計算を用いて Fe-Cr-Ni オーステナイト合金中の N 原子の分布を導出し、局所的に発生する Cr 原子が凝集した八面体位置に N 原子が多く配置されることを示した。この結果は、Cr-N による短範囲規則がオーステナイト合金中で発生していることを示唆する[127](Fig1-34, 35)。また Oda らは X 線吸収微細構造の解析を用いて、Fe-Cr-Ni オーステナイト合金中の炭素及び窒素原子に対する Cr の配位数を導出し、Cr の配位数を示すパラメータが増加したことから、Cr 原子周辺に C や N が偏析している可能性を示した[128]。また Che らは、Cr 原子近傍への N 原子の凝集のしやすさと、N 原子同士の相互作用について第一原理計算を用いて検討した。複数の安定な Cr-N 短範囲規則の構造を同定し、さらに N 原子同士が合金中で反発しあうことを示した。これらの傾向より、N 濃度が比較的低い領域(<13 at.%)では Cr-N の短範囲規則が形成され、表面近傍などのそれよりも濃度が高い領域では N 原子同士の反発に起因する長範囲規則と短範囲規則が混在した状態になることを示した[123]。実際に窒素添加した Fe-Cr-Ni オーステナイト合金の表面近傍では N 濃度分布勾

配の不連続な変化が確認されており，第一原理計算の結果から示された N 原子の分布に起因するものとされている[122,124]. Fe-Mn-C 合金では，Mn-C 規則についての計算が行われており，Fe-18Mn-1.6Al-0.06C 合金中で Mn 原子を 1 つ含んだ炭素を含む八面体位置の割合が多いことが示されている[129](Fig.1-36). これは Mn-C 対が合金内で頻繁に発生していることを意味し，さらに Mn-C 対の発生頻度から見積もられた降伏応力の増大が，実験値とおおよそ一致している[125]. さらに，酸素による析出物の発生がハイエントロピー合金の強化につながっていることが示された[126].

上述した通り，炭素や窒素，酸素原子などの侵入型溶質原子については，短範囲規則の生成とその固溶強化に対する影響の研究がなされており，オーステナイト鋼中の水素による短範囲規則についても同様である．オーステナイト鋼に対して水素チャージを行い内部摩擦試験が行われた結果，FCC 材料では一般的には現れない，格子ひずみの異方性に起因する Snoek peak が確認された(Fig.1-37)[130–134]. この水素原子侵入による異方性を持った格子ひずみについて，Asano は水素原子同士が隣接による H-H pair の発生がその原因と結論づけた[130,131]. 一方で Ide らは，化学的親和性の高い Cr-H 対がその原因とし，合金中に Cr-H による短範囲規則が発生する可能性を指摘した[130,131]. ひずみが異方性を持てば，刃状転位だけでなくらせん転位とも相互作用するため，水素が炭素や窒素と同程度の高い固溶強化能を示すと結論付けている[130,131]. また低温域において水素の固溶強化能がひずみ速度依存性を持たないことに関して，化学的親和性の高い Cr-H 対が熱活性化では乗り越えられない短範囲障害物として機能している可能性を Nishida らは指摘している[85]. このようにオーステナイト鋼の水素による材料特性の向上には，格子間における水素原子の分布が重要な役割を持つと考察される．ただし，Fe-Cr-Ni オーステナイト合金中の水素原子の分布を統計的に評価した研究は存在しない．

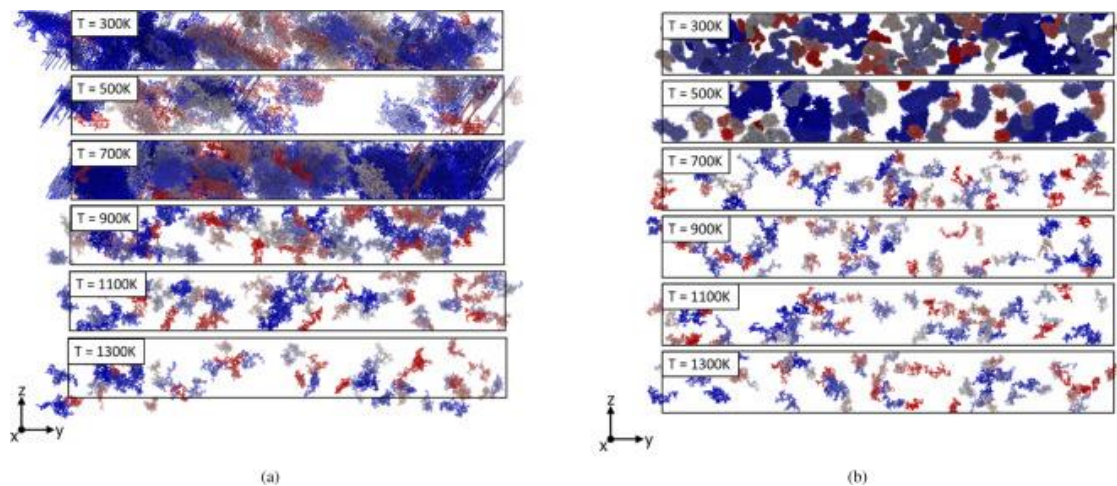


Fig. 1-33. Ni clustering due to (a) Bonny and (b) Zhou potentials using VC-SGC MC/MD simulations at 300, 500, 700, 900, 1100, and 1300 K. All atoms shown are Ni and clusters of similar size are shown with similar colors[120].

TABLE 1. Metallic octahedrons in Fe-Ni-Cr-N FCC system[135]

Configuration	Octahedron number i used as subscript in O_i
6Fe	1
5FeNi	2
5FeCr	3
4Fe2Ni	4
4FeNiCr	5
4Fe2Cr	6
3Fe3Ni	7
3Fe2NiCr	8
3FeNi2Cr	9
3Fe3Cr	10
2Fe4Ni	11
2Fe3NiCr	12
2Fe2Ni2Cr	13
2FeNi3Cr	14
2Fe4Cr	15
Fe5Ni	16
Fe4NiCr	17
Fe3Ni2Cr	18
Fe2Ni3Cr	19
FeNi4Cr	20
Fe5Cr	21
6Ni	22
5NiCr	23
4Ni2Cr	24
3Ni3Cr	25
2Ni4Cr	26
Ni5Cr	27
6Cr	28

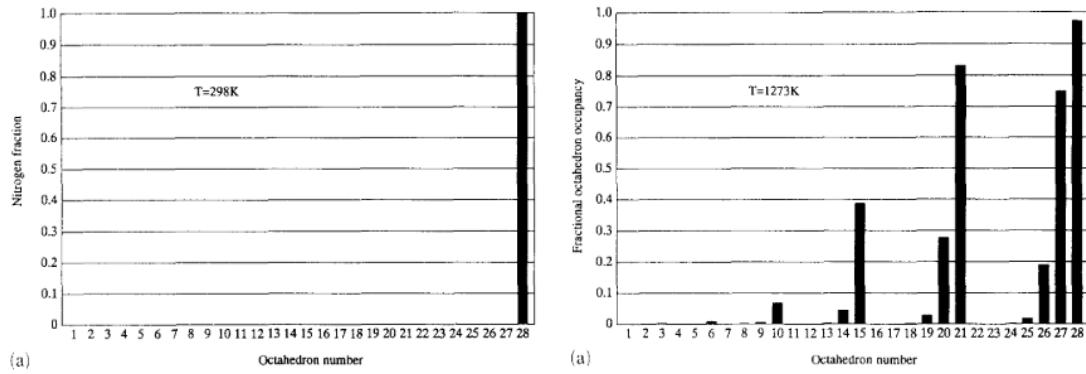


Fig. 1-34. Apportionment of N between various octahedrons in the Fe-39.90Ni-14.96Cr-0.25N (wt.%) alloy: (a) at 1273 K; (b) at 298 K[135]

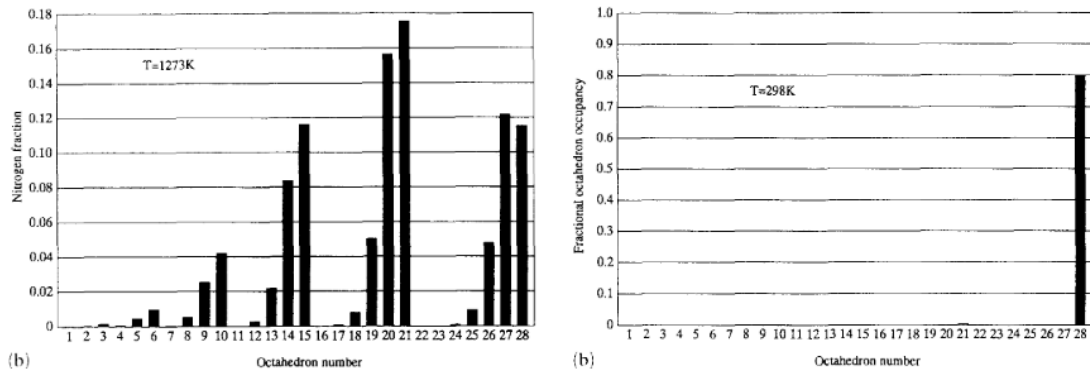


Fig. 1-35. Fractional occupancy of various octahedrons in the Fe-39.90Ni-14.96Cr-O.25N (wt.%) alloy: (a) at 1273 K; (b) at 298 K[135].

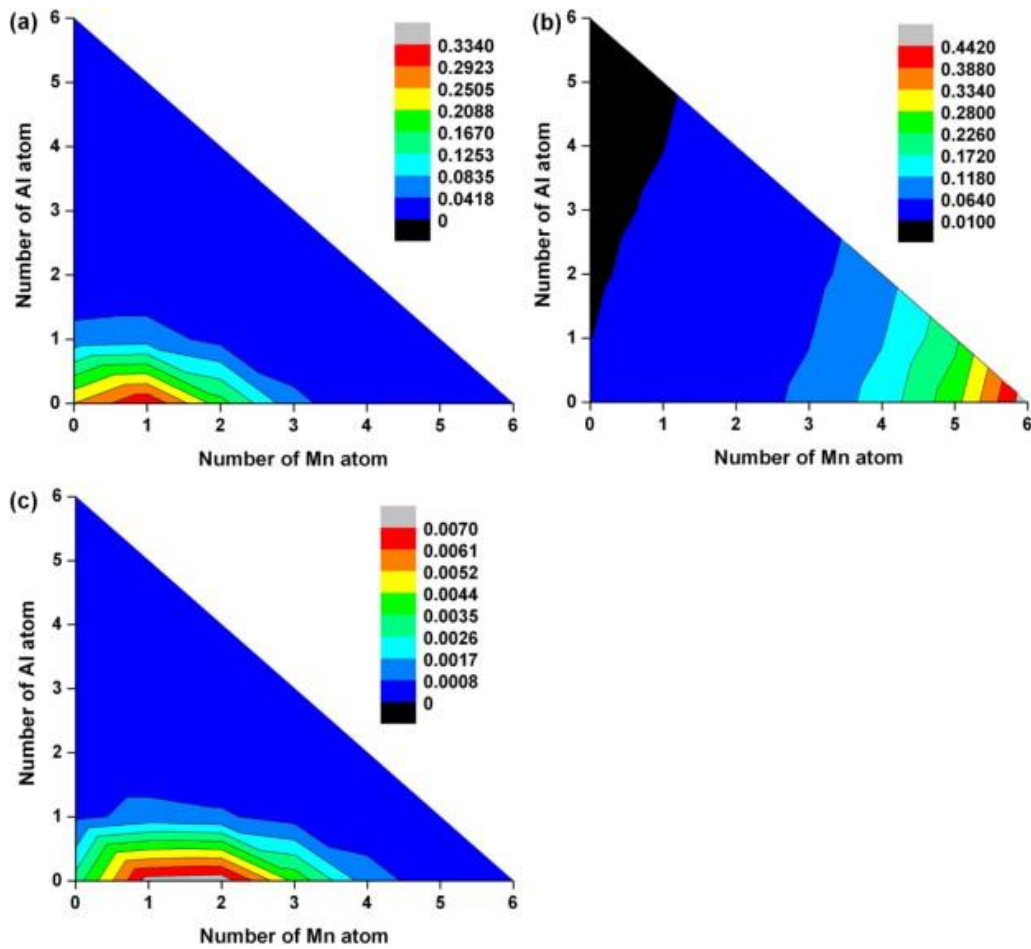


Fig. 1-36. (a) Fraction of the octahedron cell distribution, (b) probability of one C atom occupying the octahedral site, and (c) probability of the actual existence of the octahedron cell in the FeMnAlC austenite at room temperature[136].

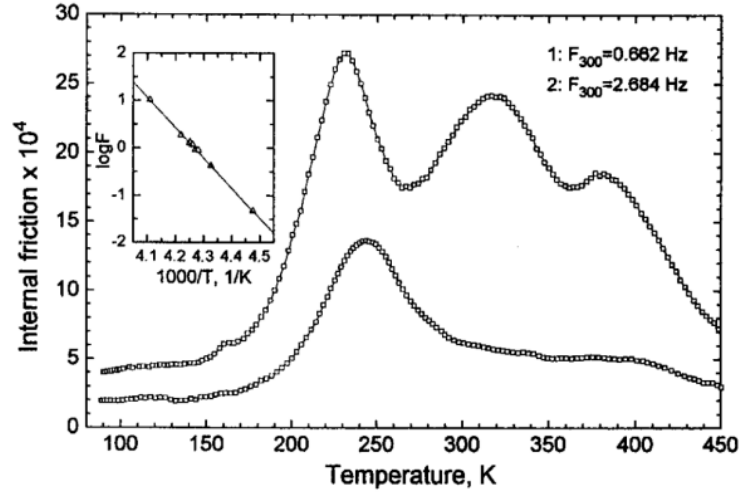


Fig.1-37 Internal friction spectra of hydrogen-charged (72 h, 500 A/m²) Fe-25Cr-20Ni steel. Arrhenius's plot is shown in the upper left corner[132].

1.3 第一原理計算の基礎

あらゆる物質は原子で構成され、その中の電子の振る舞いが比熱や磁性、弾性率などの物性を支配する。したがって電子の振る舞いを理解することが物性を知るために必要不可欠である。物質中の電子は複数の原子核やその他の電子からクーロン相互作用などの相互作用を受ける多体量子系であり、その振る舞いを解析的に求めることはできない。したがって電子の振る舞いを知るために様々な近似がこれまで行われており、特に第一原理計算の1種である密度汎関数理論(Density functional theory, DFT)をベースとした Kohn-Sham 法はその精度の高さと計算コストの低さから物性計算に広く利用されてきた[137]。この節では、多体 Schrödinger 方程式から Kohn-Sham 方程式の導出を行い、本研究で用いた第一原理計算の基礎的な内容についてまとめる。

1.3.1 Schrödinger 方程式

1924 年 de Broglie は電子などのすべての粒子は「粒子性」と「波動性」の2重性を持つことを理論的に予測し、物質波という概念を提案した。これを数式で表したのが Schrödinger 方程式であり以下のように示される[138]。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi(r_1, \dots, R_1, \dots) = H\Phi(r_1, \dots, R_1, \dots) \quad (1.19)$$

$\hbar$ はプランク定数 h を 2π で除した値であり、 $\Phi(r_1, \dots, R_1, \dots)$ は固有関数、 H がハミルトニアン、 $r_1, \dots, R_1, \dots$ はそれぞれ電子及び原子核の位置ベクトルである。また系のエネルギーが時間によって変化しない定常状態を意味する時間に依存しない Schrödinger 方程式は以下に示され、 ε は固有値を示す。

$$H\Phi(r_1, \dots, R_1, \dots) = \varepsilon\Phi(r_1, \dots, R_1, \dots) \quad (1.20)$$

複数の原子核と電子で構成される系のハミルトニアン H は以下のように示される.

$$H = H_e + H_{en} + H_n = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i,n} \frac{Z_n e^2}{|r_i - R_n|} - \sum_n \frac{\hbar^2}{2M_n} \nabla_n^2 + \frac{1}{2} \sum_{n \neq m} \frac{Z_n Z_m e^2}{|R_n - R_m|} \quad (1.21)$$

左辺第 1 項から電子の運動エネルギー, 電子間のクーロン相互作用, 電子-原子核間のクーロン相互作用, 原子核の運動エネルギー, 原子核間のクーロン相互作用を意味する. この式を解くことができれば, その系に関する情報をすべて把握することができるが, 計算コストの観点から事実上不可能である.

この Schrödinger 方程式を解くためにいくつかの近似を行う. まず原子核を構成する陽子の質量は電子の 1840 倍であり, その運動は電子の運動と比較して非常に遅い. そのため, 原子核系と電子系の Schrödinger 方程式に分離することが可能である. これは断熱近似, またはボルン・オッペンハイマー近似[139]と呼ばれるが, この近似によって得られた電子系の Schrödinger 方程式は以下のように書き下せる.

$$\left[-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i,n} \frac{Z_n e^2}{|r_i - R_n|} \right] \Psi(r_1, \dots, R_1, \dots) = E(R_1, \dots) \Psi(r_1, \dots, R_1, \dots) \quad (1.22)$$

物質物性の多くは電子のダイナミクスに規定されるため, 上式を解くことが物性の理解に極めて重要である. しかし断熱近似を経たこの形式においても電子同士のクーロン相互作用に起因する多体相互作用が式の中に含まれており直接解くことはできず, さらに何らかの近似を行う必要がある. その方法として複数電子に対する多体波動関数である $\Psi(r_1, \dots, R_1, \dots)$ を一電子の波動関数に分解する一電子近似がある. つまり, 多体波動関数 $\Psi(r_1, \dots, R_1, \dots)$ を一電子波動関数 $\phi(r_i)$ の集合として

$$\Psi(r_1, \dots, R_1, \dots) = f(\phi(r_1), \phi(r_2), \dots, \phi(r_N)) \quad (1.23)$$

と表す. 上式に対して Schrödinger 方程式を適用すると, 以下の一電子に関する Schrödinger 方程式を得ることができる.

$$H\phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \\ H = \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(r) \quad (1.24)$$

$V_{\text{eff}}(r)$ は電子が他の電子や原子核から受けるポテンシャルの平均場である. 多体波動関数 $\Psi(r_1, \dots, R_1, \dots)$ を一電子密度で厳密に表現できれば, 多体 Schrödinger 方程式を厳密に解くことができる. 実際の計算で頻繁に用いられるハートリー法[140]やハートリー・フォック法[141]などはこの一電子近似をベースとした手法である.

これらの手法の問題点として, 多体波動関数を一電子波動関数で厳密に表現することが限られた系を除いて不可能である点と, 計算精度を上げるためには多くの一電子軌道の計算が必要で高い計算コストが要求される点が挙げられる. この問題を解決する手法として密度汎関数法(DFT)がある. これは多体波動関数を一電子波動関数の組み合わせで近似することなく, 多体 Schrödinger 方程式を一電子軌道に置き換える方法である.

1.3.2 密度汎関数法

Schrödinger 方程式の近似解法として, Thomas は電子密度をベースとしたエネルギー汎関数を提案した. 固体中の電子を均一な電子密度と仮定し, 電子の運動エネルギーを以下のように表している.

$$T = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int d^3r \rho^{\frac{5}{3}}(r) \quad (1.25)$$

このアイデアの最も重要な点は, 実際に計算を行う上で上述した問題を抱えている, 一電子波動関数の組み合わせによる多体波動関数の近似を用いることなく, 電子密度を用いて多電子系の情報を表現しようとしたことである. しかしこのような汎関数の存在は保証されておらず, また化学結合すらこの手法では再現できないこともあった.

電子密度をベースとしたエネルギー汎関数の存在を証明したのは Hohenberg と Kohn である. これは Hohenberg-Kohn の定理[142]と呼ばれ, 以下の2つの定理から構成される.

Hohenberg-Kohn の第一定理

ある系の基底状態の電子密度が定まると, それを基底状態に持つ外部ポテンシャルがエネルギーの零点を除いて決定される.

Hohenberg-Kohn の第二定理

どのような外部ポテンシャルに対しても, 電子密度に対する系のエネルギー汎関数が存在し, 系の基底状態のエネルギーはこのエネルギー汎関数の極小値である. また, エネルギー汎関数の極小値を与える電子密度がその系の基底状態における厳密な電子密度である.

この2つの定理から, 密度汎関数の基礎方程式である Kohn-Sham 方程式が導出される[143].

1.3.3 Kohn-Sham 方程式

電子密度 $\rho(r)$ をベースとしたエネルギー汎関数を厳密に書き表す方法は現在も明らかではないが, 一般的には物理的直観に基づいて以下のように構成される.

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + \int V(r) \rho(r) dr + E[\rho(r)] \quad (1.26)$$

右辺第1項から, 電子の運動エネルギー, 電子間のクーロン相互作用によるポテンシャルエネルギー, 外部ポテンシャルによるポテンシャルエネルギー, その他すべての電子間相互作用を表す交換相関エネルギーを意味する. 電子の運動エネルギー汎関数 $T[\rho(r)]$ は Thomas-Fermi 理論をベースとした汎関数などがあるものの, この方法ではよい計算結果を与えなかった. この問題に対して Kohn と Sham は, 多体波動関数を一電子波動関数の組み合わせで表現する一電子近似を復活させ, 相互作用のある系を同じ電子密度を与える相互作用のない系の問題に置き換えることで解決した. つまり, 以下の平均場 V_{eff} を持つ一電子方程式を考えると

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(r) \right] \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (1.27)$$

ここで、相互作用のない電子の運動エネルギー $T_s[\rho(r)]$ は、上式を用いて以下のように示される。

$$T_s[\rho(r)] = \sum_{i=1} \int \phi_i^*(r) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \phi_i(r) dr = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \int V_{\text{eff}}(r) \rho(r) dr \quad (1.28)$$

この式を用いてエネルギー汎関数は以下のように示される。

$$E_{\text{tot}}[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + \int V(r) \rho(r) dr + E_{\text{xc}}[\rho(r)] \quad (1.29)$$

$$E_{\text{xc}}[\rho(r)] = E[\rho(r)] + T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)] \quad (1.30)$$

つまり、電子間相互作用を考慮した運動エネルギー $T[\rho(r)]$ と相互作用を考慮しない運動エネルギー $T_s[\rho(r)]$ の差をすべて $E_{\text{xc}}[\rho(r)]$ に押し込み表現している。

Hohenberg-Kohn の第二定理より、このエネルギー汎関数を最小化する電子密度 $\rho(r)$ が系の基底状態の電子密度となる。電子数が N の場合、電子密度は以下の電子数に対する制約条件を持つ。

$$N = \int \rho(r) dr \quad (1.31)$$

Lagrange の未定乗数の定理より

$$\frac{\delta}{\delta \rho(r)} \left[E_{\text{tot}}[\rho(r)] - \mu \left(\int \rho(r) - N \right) \right] = 0 \quad (1.32)$$

が成立する電子密度 $\rho(r)$ が基底状態の電子密度となる。したがって

$$\frac{\delta T_s[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} + V(r) + e^2 + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta \rho(r)} - \mu = 0 \quad (1.33)$$

ここで(1.29), (1.30)より

$$\frac{\delta T_s[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = -V_{\text{eff}}(r) \quad (1.34)$$

となることから平均場 $V_{\text{eff}}(r)$ は以下の式で定義される。

$$V_{\text{eff}}(r) = V(r) + e^2 + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta \rho(r)} - \mu \quad (1.35)$$

これにより多体 Schrödinger 方程式を一電子問題として以下のように解けるようになった。

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(r) \right] \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r)$$

$$V_{\text{eff}}(r) = V(r) + e^2 + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta \rho(r)} \quad (1.36)$$

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(r)|^2$$

この一電子方程式を Kohn-Sham 方程式と呼ばれる、密度汎関数法を実際に計算できる形に Schrödinger 方程式を書き換えたものである。ここで

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(r)} \quad (1.37)$$

は交換相関ポテンシャルと呼ばれる交換相関エネルギーの原因となる電子間相互作用に由来するポテンシャルである。この式を解いて得られた電子密度から、系のトータルエネルギーは

$$E_{\text{tot}}[\rho(r)] = \sum_{i=1}^N \delta \varepsilon_i - \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{xc}[\rho(r)] - \int \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(r)} \rho(r) dr \quad (1.38)$$

で計算される。

1.3.4 逆格子を用いた第一原理バンド計算

基本並進ベクトル a_1, a_2, a_3 を用いて、実空間における格子点位置ベクトル R を以下のように示すと

$$R = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3 \quad (1.39)$$

逆格子空間の基本並進ベクトル b_1, b_2, b_3 が以下のように定義される。

$$\begin{aligned} b_1 &= 2\pi \frac{a_2 \times a_3}{a_1 \cdot a_2 \times a_3} \\ b_2 &= 2\pi \frac{a_3 \times a_1}{a_1 \cdot a_2 \times a_3} \\ b_3 &= 2\pi \frac{a_1 \times a_2}{a_1 \cdot a_2 \times a_3} \end{aligned} \quad (1.40)$$

これらのベクトルによって以下にあらわされるものを逆格子ベクトル G と呼ぶ。

$$G = m_1 b_1 + m_2 b_2 + m_3 b_3 \quad (1.41)$$

ここで波数ベクトル k を

$$k = \frac{h_1}{n_1} b_1 + \frac{h_2}{n_2} b_2 + \frac{h_3}{n_3} b_3 \quad (1.42)$$

と定義すると、波動関数 $\phi(r)$ は結晶の並進対称性から Bloch の定理より以下のように表現される。

$$\phi_k(r) = \exp(ik \cdot r) u_k(r) \quad (1.43)$$

で $u_k(r)$ は系と同じ周期をもった周期関数であり、平面波の重ね合わせによって

$$u_k(r) = \sum_G c_G \exp(iG \cdot r) \quad (1.44)$$

と表現される。上記 2 式を合わせると、

$$\phi_k(r) = \sum_G c_{k+G} \exp(i(k+G) \cdot r) \quad (1.45)$$

すべての G に対して和を計算することで1つの k 点における波動関数を計算できる．実際は

$$\frac{|k + G|^2}{2} < E_{\text{cut}} \quad (1.46)$$

を満たすものに対してのみ計算を行い， E_{cut} はカットオフエネルギーと呼ばれる．このように波動関数を平面波の重ね合わせとして展開すると，Kohn-Sham 方程式は波動関数の級数展開係数を固有ベクトルとする行列固有値問題となり，電子密度が導出される．

1.4 金属材料中における水素原子分布

1.4.1 格子間水素の基礎(Sievert 則の導出)

格子間に存在する水素には，外界の水素濃度や温度，材料ごとに決定される限界量があり，固溶度(Solubility)と呼ばれる．古くは Sievert が金属中の 2 原子分子のガス溶解度について包括的な報告をしており，外部の水素圧力の平方根に固溶度が比例することを示し，Sievert 則と呼ばれる．水素が金属内部に侵入する条件は外気からの侵入や腐食・溶接などによる侵入，陰極反応中の侵入や高温高压水素ガスへの曝露など様々あるが，すべて等温等圧環境での侵入である．このような環境ではギブス自由エネルギーが最小化する方向に反応は進むため，Sievert 則もこれを前提に熱力学的な点から導出が可能である．これらの関係式は既に教科書や先行研究でまとめられてはいるが，第一原理計算などの結果から水素固溶度を導出するには，数式の成り立ちを基礎から把握しておくことが極めて重要である．したがって本節では，格子間水素固溶度の基礎的な数式の導出を，ギブス自由エネルギーの導出から行う．

ギブス自由エネルギーの導出

圧力 p ，温度 T ，物質質量 N の気体のギブス自由エネルギー $G(T, p, N)$ は以下の式で定義される．

$$G = H - TS = U + pV - TS \quad (1.47)$$

ここで H ， T ， S ， U ， p ， V はそれぞれ，エンタルピー，温度(K)，エントロピー，内部エネルギー，圧力，体積である．等温等圧過程において系のギブス自由エネルギーが最小化する方向へ反応が進むことは，エントロピー増大の原理から導出される．十分大きな熱浴中にピストンが存在する状態を仮定すると，この状態でピストンが何らかの仕事を行った場合，ピストン(系)と熱浴(bath)を合わせた全体(total)のエントロピーが増大する．

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{system}} + \Delta S_{\text{bath}} \geq 0 \quad (1.48)$$

ΔS_{total} ， ΔS_{system} ， ΔS_{bath} はそれぞれピストン，熱浴，全体のエントロピー変化である．ピストンから熱浴に ΔQ の熱が移動したと仮定すると，温度 T がほとんど変化しないため，熱浴のエントロピー変化は以下のように示される．

$$\Delta S_{\text{bath}} = \frac{\Delta Q(\text{system} \rightarrow \text{bath})}{T} \quad (1.49)$$

また、ピストンは $\Delta Q(\text{system} \rightarrow \text{bath})$ 及び仕事量 $p\Delta V$ を失い

$$\Delta U = -\Delta Q(\text{system} \rightarrow \text{bath}) - p\Delta V \quad (1.50)$$

エンタルピー($H = U + pV$)を用いると

$$\Delta Q(\text{system} \rightarrow \text{bath}) = -\Delta H(\text{system}) \quad (1.51)$$

上式を整理すると、

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{system}} - \frac{\Delta H(\text{system})}{T} = -\frac{\Delta H(\text{system}) - T\Delta S_{\text{system}}}{T} \geq 0 \quad (1.52)$$

ギブス自由エネルギーの定義より

$$\Delta G(\text{system}) \leq 0 \quad (1.53)$$

となり、等温等圧過程ではピストンのギブス自由エネルギーが減少する方に状態変化が進むことが分かる。ここではピストンを例としたが、ギブス自由エネルギー減少が進む系は必ずしもピストンである必要性はない。

化学ポテンシャルの導出

ギブス自由エネルギーの定義式より

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial U}\right)dU + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)dp + \left(\frac{\partial G}{\partial V}\right)dV + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)dT + \left(\frac{\partial G}{\partial S}\right)dS = dU + Vdp + pdV - SdT - TdS \quad (1.54)$$

ここで

$$dU = dQ + dW = TdS - pdV \quad (1.55)$$

であるため、両式を整理すると以下の式が成り立つ。

$$dG = Vdp - SdT \quad (1.56)$$

また、ギブス自由エネルギーは p, T, N の関数であるため、その全微分

$$dG(T, p, N) = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)dp + \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)dN \quad (1.57)$$

これより、

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right) = -S \quad (1.58)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right) = V \quad (1.59)$$

が成立し、また化学ポテンシャル μ として

$$\left(\frac{\partial G}{\partial N}\right) = \mu \quad (1.60)$$

を定義する。1成分系の場合は、化学ポテンシャルの定義より以下の式が成立する。

$$\mu = \frac{G}{N} \quad (1.61)$$

ここで温度一定($dT = 0$)の時、

$$dG = Vdp = \frac{NRT}{p} dp \quad (1.62)$$

両辺を微分して

$$G = \int_{p_0}^p dG = \int_{p_0}^p \frac{NRT}{p} dp = G_0 + NRT \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) \quad (1.63)$$

これより，理想気体の化学ポテンシャル μ_{id} は以下のように定義される．

$$\mu_{id} = \frac{G}{N} = \mu_{id}^0 + RT \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) \quad (1.64)$$

理想気体の場合は圧力によって化学ポテンシャルを定義できるが，合金中の固溶水素などは圧力ではなく固溶水素濃度から定義する必要がある．ここで合金中に n 個の水素原子が固溶した状態を仮定する．この際，水素が存在できるサイト数を N とし，すべてのサイトを同質のものと仮定する． N サイトに n 個の水素原子が配置される場合，配置によるエントロピー S は以下のように定義される．

$$S = k_B \ln \frac{N!}{n!(N-n)!} \quad (1.65)$$

$N!/n!(N-n)!$ の部分は水素原子がトラップされうる配置の場合の数である．ここで Stirling の式($\ln N! = N \ln N - N$)を用いて

$$S = k_B N \ln \left(\frac{n}{N} \ln \frac{n}{N} + \frac{N-n}{N} \ln \frac{N-n}{N} \right) \quad (1.66)$$

占有率 $\theta = n/N$ ($0 \leq \theta \leq 1$)とすると，

$$S = k_B N \ln (\theta \ln \theta + (1-\theta) \ln (1-\theta)) \quad (1.67)$$

水素原子 1 つを合金内部に侵入させるのに必要なエンタルピーを h とすると，ギブス自由エネルギー G は

$$G = nh - k_B NT (\theta \ln \theta + (1-\theta) \ln (1-\theta)) \quad (1.68)$$

となり，合金中の固溶水素 1 原子あたりの化学ポテンシャルは以下のように定義される．

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right) = h + k_B T \ln \frac{\theta}{1-\theta} \quad (1.69)$$

1 モルあたりに換算すると以下のように変形できる．

$$\mu = H + RT \ln \frac{\theta}{1-\theta} \quad (1.70)$$

物質質量変化に伴う平衡状態の変化

1 成分系の化学ポテンシャルは上記の式で定義され，複数成分のギブス自由エネルギーはそれぞれの成分 1 モルあたりのギブス自由エネルギーに対してモル数を掛けたものの和で表すことができる．

$$G(p, T, n_1, n_2, \dots) = n_1\mu_1 + n_2\mu_2 + \dots = \sum n_i\mu_i \quad (1.71)$$

上式を各分子のモル数で微分すると

$$\frac{\partial G}{\partial n_i} = \mu_i \quad (1.72)$$

となるため、 G の全微分は

$$dG(T, p, n_1, n_2, \dots) = VdT - Sdp + \sum \mu_i dn_i \quad (1.73)$$

とあらわされる。温度圧力が一定の場合

$$dG(T, p, n_1, n_2, \dots) = \sum \mu_i dn_i \quad (1.74)$$

となる。ここで、系全体はギブス自由エネルギーが最も小さくなる方向に反応が進むため、

$$dG(T, p, n_1, n_2, \dots) = \sum \mu_i dn_i = 0 \quad (1.75)$$

が成り立つ。これが物質質量変化に伴う平衡条件である。

フガシティの導入による実在気体の化学ポテンシャルの導出

理想気体の状態方程式では、原子サイズ及び原子間ポテンシャルを考慮していない。このことは高温かつ圧力が低い場合には大きな問題とはならないものの、水素ガスチャージなどの高圧条件では問題となり、理想気体の状態方程式が成立しなくなる。そのため水素固溶度についての考察には、理想気体と実在気体のずれを定式化する必要がある。

ここで、理想気体の化学ポテンシャルから、実在気体の化学ポテンシャルを以下のように定義する。

$$\mu = \frac{G}{N} = \mu_0 + NRT \ln \left(\frac{f}{p_0} \right) \quad (1.76)$$

f はフガシティで、実在気体と同じ化学ポテンシャルを持つ理想気体の圧力である。化学ポテンシャルの全微分より

$$d\mu_{id} = \left(\frac{\partial \mu_{id}}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial \mu_{id}}{\partial T} \right)_p dT \quad (1.77)$$

$dT=0$ の場合、化学ポテンシャルの定義式より

$$(d\mu_{id})_T = \left(\frac{\partial \mu_{id}}{\partial p} \right)_T dp = RT \frac{1}{p} = RT(d \ln p)_T \quad (1.78)$$

$$(d\mu)_T = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T dp = RT \frac{1}{f} = RT(d \ln f)_T \quad (1.79)$$

また理想気体の状態方程式より

$$\left(\frac{\partial \mu_{\text{id}}}{\partial p}\right)_T = RT \frac{1}{p} = V_{\text{id}} \quad (1.80)$$

実在気体の体積を V とすると

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = V \quad (1.81)$$

ここまでの結果から

$$(d\mu)_T - (d\mu_{\text{id}})_T = RT\{(d\ln f)_T - (d\ln p)_T\} = V - V_{\text{id}} \quad (1.82)$$

上式を p で微分すると

$$\ln\left(\frac{f}{p_0}\right) - \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = \frac{1}{RT} \int_{p_0}^p (V - V_{\text{id}}) dp \quad (1.83)$$

ここで $Z = V/V_{\text{id}}$ を定義すると

$$\ln\left(\frac{f}{p}\right) = \frac{1}{RT} \int_{p_0}^p V_{\text{id}}(Z - 1) dp \quad (1.84)$$

$p_0 \rightarrow 0$ とすると

$$\ln\left(\frac{f}{p}\right) = \int_0^p \frac{Z - 1}{p} dp \quad (1.85)$$

$f/p = \eta$ をフガシティ係数という.

実在気体の状態方程式として代表的なものが以下のファンデルワールスの状態方程式である.

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (1.86)$$

定数 a , b はともにファンデルワールス定数と呼ばれ, それぞれ原子間にはたらく引力及び原子サイズの有効体積を表す指標である. 水素ガスの場合, 水素分子間引力が極めて小さいことから $a = 0$ として以下の Abel-Noble の式が成立する.

$$P(V - b) = RT \quad (1.87)$$

Abel-Noble の式より

$$Z = 1 + \frac{pb}{RT} \quad (1.88)$$

この式を式(1.85)に代入すると,

$$\ln\left(\frac{f}{p}\right) = \int_0^p \frac{b}{RT} dp \quad (1.89)$$

したがって

$$f = p \exp\left(\frac{pb}{RT}\right) \quad (1.90)$$

これにより実在気体の化学ポテンシャルが導入できた. 水素ガスにおける b の値は, 水素ガスの実験データに対する fitting により, $1.584 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ となることが分かっている[144].

水素固溶度の導出

水素固溶度は、水素原子を固溶させるキャパシティを示す指標である。外部の水素分子が金属内部へ固溶する過程では、金属内部に固溶した化学ポテンシャル μ_H が水素ガス分子の化学ポテンシャル μ_{H_2} の 1/2 と等しくなるまで侵入が進む。

$$\mu_H = \frac{1}{2} \mu_{H_2} \quad (1.91)$$

ここまでの式より

$$\mu_H = \mu_H^0 + RT \ln \frac{\theta}{1 - \theta} \quad (1.92)$$

$$\mu_{H_2} = \mu_{H_2}^0 + RT \ln \left(\frac{f}{p_0} \right) \quad (1.93)$$

これより、

$$\frac{1}{2} \mu_{H_2}^0 - \mu_H^0 = RT \left(\frac{1}{2} \ln f - \ln \frac{\theta}{1 - \theta} \right) \quad (1.94)$$

また、標準状態における 1 mol あたりのエンタルピー及びエントロピーをそれぞれ ΔH° 、 ΔS° とするとギブス自由エネルギー及び化学ポテンシャルの定義から

$$\frac{1}{2} \mu_{H_2}^0 - \mu_H^0 = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (1.95)$$

ここで、水素濃度が極めて低濃度の場合 $1 - \theta \approx 1$ と近似できることを踏まえ、

$$RT \left(\ln f^{\frac{1}{2}} - \ln \theta \right) = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (1.96)$$

$$\ln \left(\frac{f^{\frac{1}{2}}}{\theta} \right) = \frac{\Delta H^\circ}{RT} - \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (1.97)$$

$$\theta = \exp \left(\frac{\Delta S^\circ}{R} \right) \cdot \exp \left(\frac{-\Delta H^\circ}{RT} \right) f^{\frac{1}{2}} \quad (1.98)$$

これにより、固溶度

$$K = \exp \left(\frac{\Delta S^\circ}{R} \right) \cdot \exp \left(\frac{-\Delta H^\circ}{RT} \right) = K_0 \exp \left(\frac{-\Delta H^\circ}{RT} \right) \quad (1.99)$$

が定義され、Sievert's 則

$$\theta = K f^{\frac{1}{2}} \quad (1.100)$$

が導出できた。 ΔH° 、 ΔS° はそれぞれ溶解エンタルピー及び溶解エントロピーと呼ばれ、合金の水素固溶度を検討するうえで極めて重要な値である。そのため、様々な合金に対してこれらの値の実測及び計算が、Sievert の実験以降なされて来た。

1.4.2 BCC 材料中の水素分布

フェライト・マルテンサイト鋼における水素脆化においては、空孔、転位、粒界などの格子欠陥と水素の相互作用が極めて重要であり、固溶水素が各種欠陥にどの程度トラップされているかが水素脆化の発現に強い影響を与える。そのため各種欠陥への水素のトラップ状況が様々な方法で調査されており、特に昇温脱離法(Thermal Desorption Analysis, TDA)を用いた方法が有効である。TDA は水素を含んだ試料を一定の速度で昇温し、放出された水素を測定することで温度に対する水素の放出量プロットを得る手法である。欠陥にトラップされた水素の放出温度はそのトラップの強さや量に依存するため、得られたプロットから各種欠陥による水素トラップが評価できる。BCC 材料は格子間の水素拡散速度が極めて速いため、水素放出はトラップサイトからの熱脱離に律速される。Choo と Lee はこの場合の水素拡散を以下の式でモデル化した[145]。

$$\frac{dX}{dt} = A(1 - X)\exp\left(-\frac{E_a}{RT(t)}\right) \quad (1.101)$$

$$X = \frac{C_0 - C(t)}{C_0} \quad (1.102)$$

ここで $C(t)$ 、 C_0 はそれぞれ時刻 t と初期時刻における各種欠陥トラップサイトの水素濃度で、 A は脱離の強さを示す定数である。 E_a は水素のデトラップの活性化エネルギーを示し R は気体定数を示す。Choo と Lee は上式を変形し以下の式を導出した[145]。

$$\frac{\partial \ln(\phi/T_c^2)}{\partial (1/T_c)} = -\frac{E_a}{R} \quad (1.103)$$

T_c はピーク温度、 ϕ は温度変化を示し、温度に対する水素放出プロファイルから各欠陥との結合エネルギーを導出できる。この方法により、フェライト鋼における粒界の結合エネルギーはおおよそ 0~20 kJ/mol[146,147]、転位が 20~40 kJ/mol[148]、44 kJ/mol[68]であると結論付けている。BCC 材料においては各種欠陥が水素に対して強いトラップサイトとして機能し、また格子間の水素速度も極めて速いことから固溶した水素のほとんどがこの欠陥にトラップされていると考えられる。実際に Ono らは TDA の結果から多結晶体では水素の多くが粒界にトラップされ、単結晶においては転位にトラップされると結論付けている[59]。つまり、粒界・転位に対して格子間へトラップされる水素は無視できると考えられる。

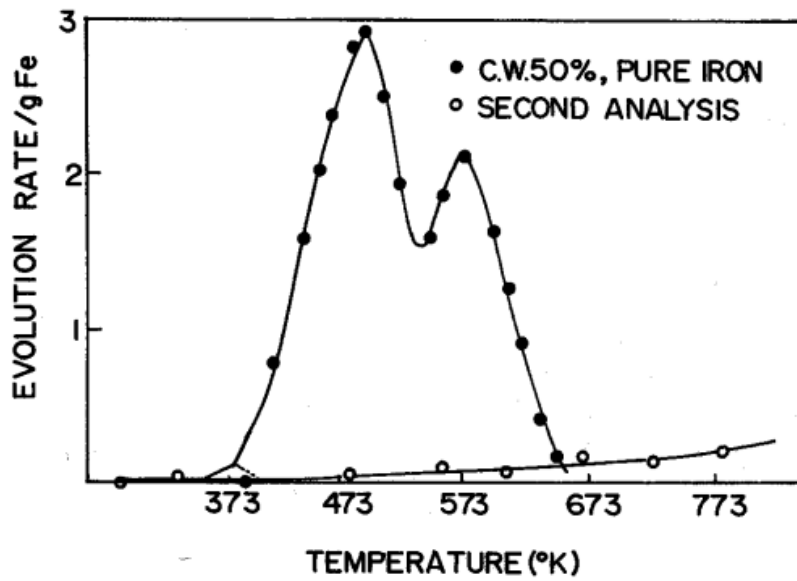


Fig.1-38 Typical thermal analysis peaks of hydrogen charged pure iron; second analysis curve is on the same sample[145].

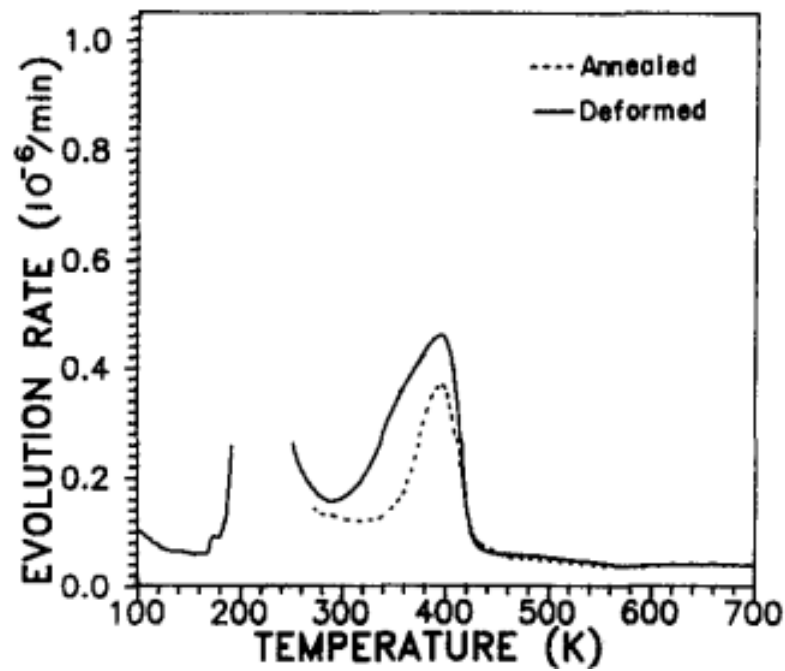


Fig. 1-39 Evolution rates of hydrogen from annealed and 5% deformed single crystals. Hydrogen was charged cathodically. The heating rate was 1 K min⁻¹. The net amount of evolved hydrogen was 1.7×10^{-5} for the annealed specimen and 3.2×10^{-5} for the deformed specimen[59]

1.4.3 FCC 材料中の水素分布

1.4.3.1 各種欠陥と水素の相互作用

上述した Choo-Lee モデルは、格子間における水素拡散速度が極めて速く、水素の放出が熱脱離に律速される場合に有効である。しかしオーステナイト鋼においては格子間の水素の拡散係数が BCC 材料と比較して極めて遅く、TDA を用いて各種欠陥と水素の相互作用を評価することが難しい。Mine らは Fe-0.1C 鋼及び SUS310S に対して high pressure torsion(HPT 加工)を加えて、結晶集を微細化し転位密度を上昇させた状態で水素チャージを行った。その結果 BCC 構造を持つ Fe-0.1C 鋼は加工により固溶水素濃度が著しく上昇したのに対して、SUS310S においてはその増大は比較的小さかった。このことから SUS310S においては、転位にトラップされる水素は比較的少なく、粒界においては無視できる程度であり、格子間に存在する水素が支配的であると結論付けた[149]。また SUS304 による変形中のマルテンサイト変態が水素の固溶に与える影響を調べ、マルテンサイト量の発生に伴って固溶水素濃度が減少し[150]、余剰水素が脱離していく様子が捕らえられた[151]。このように BCC 材料のように実験的に各種欠陥の水素のトラップエネルギーを導出することは難易度が高い。実験的に各種欠陥との水素の結合エネルギーを導出した例として、Permg らは SUS310S に対して変形を加え、水素透過試験を行った例がある。変形を加えると水素の転位へのトラップにより拡散速度や水素固溶度が低下したことから、転位への結合エネルギーをおおよそ 12 kJ/mol 程度と結論付けている[150,152]。この結果、30%の変形を加えた状態でも転位にトラップされた水素の割合は 10%程度であることが分かった。これらの結果からいえることは、固溶水素の多くが格子間に存在し、それが短範囲規則などを形成してオーステナイト鋼の力学特性に強く影響を与える可能性があるということである。

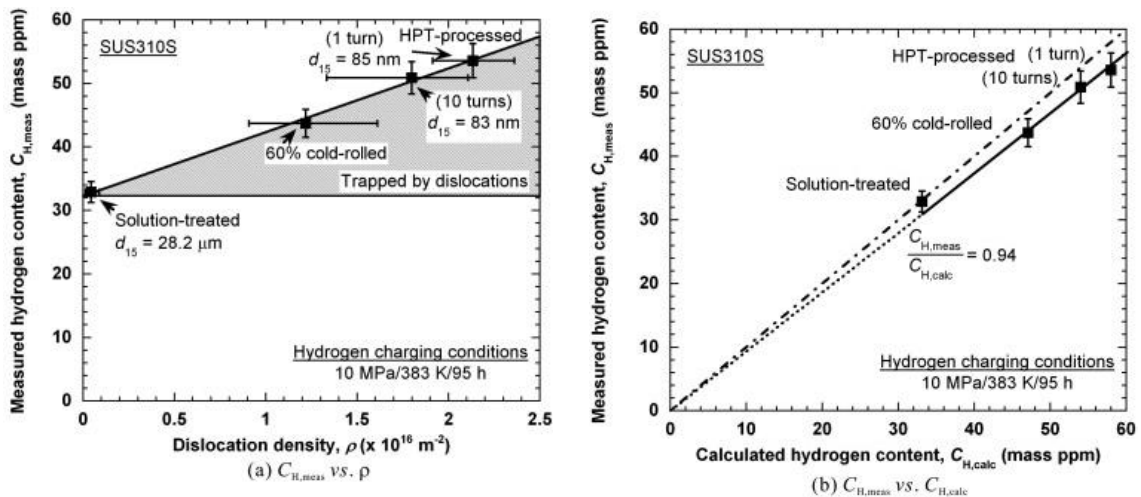


Fig. 1-40. (a) Hydrogen content vs. dislocation density of HPT-processed specimens and (b) comparison between measured and calculated hydrogen contents for type 310S stainless steel. The bars in the measured hydrogen content indicate the scatter of $\pm 5\%$ of the measured values and the bars in the dislocation density the ranges of values of three measurements[149].

1.4.3.2 格子間固溶水素濃度

1938 年に Sievert が α -Fe の水素固溶度を測定し報告して以降、様々な金属材料に対して溶解エンタルピー及び溶解エントロピーの計測が行われてきた。当初、金属材料ごとに異なる水素固溶特性を示す理由として **screened proton model** が提案された。このモデルは、水素原子が正の電荷をもつプロトンの状態で金属材料内に侵入し、その周辺に金属原子が持つ電子が凝集することで水素原子が安定するというものであり、これを基に Schnabl[153]は金属材料中への水素溶解エンタルピー H を以下の式で定義した。

$$H = \varepsilon_0 + \varepsilon_{\text{rep}} + \varepsilon_{\text{pol}} \quad (1.104)$$

ε_0 は水素のゼロ点振動エネルギーであり、水素溶解エンタルピーに対しての影響は小さい。 ε_{rep} は金属材料中でプロトンの状態で存在する水素原子と金属原子の原子核との相互作用項であり、クーロン力による反発がその主な起源である。 ε_{pol} が水素原子侵入に伴う電子密度分布の変化に伴うエネルギー変化である。このモデルを基に Ebisuzaki は様々な金属材料の水素固溶特性についてまとめ、その結果について検討している[154,155]。

水素原子(プロトン)侵入によってプロトン周辺へ移動する電子密度 Δn は

$$\Delta n = \left(\frac{\lambda^2}{4\pi r} \right) \exp(-r\lambda) \quad (1.105)$$

と定義される。この時 r はプロトンからの距離で λ は電子雲による遮蔽距離で、プロトンの正電荷と電子の反応が起きる有効距離である。遮蔽距離の定義方法はいくつか提案されているが、Thomas-Fermi の遮蔽距離の定義では以下のように Fermi エネルギーに依存する形で定義される。

$$\frac{1}{\lambda} = \sqrt{\frac{6\pi n e^2}{E_f}} \quad (1.106)$$

n は平均数密度、 E_f はフェルミエネルギーである。このエネルギーの増加は、プロトン近傍に移動可能な電子数の増加を意味することから、Ebisuzaki は水素溶解エンタルピーを各金属原子の遮蔽距離で整理した。その結果、おおよそ同じ原子サイズを持つ Cu, Ni, Co, γ -Fe などにおける溶解エンタルピーの違いが遮蔽距離で説明できることを示している[154,155]。

また Mclellan は様々な金属材料の水素固溶度を計測した(Table 1-2)。その結果、遮蔽距離と同じくフェルミエネルギーと相関する電子比熱係数によって各金属における溶解エンタルピーが整理可能であることを示した[156-164]。このように比較的広い種類で適用可能な **screened proton model** であるが、電子密度の非対称性による影響を考慮していないため、純金属であれば、水素原子周りの電子密度分布は高い対称性を有しているものの、合金などではその状況にならない。一部の合金などではこのモデルで溶解エネルギーを適用可能としているものの、すべての合金における水素固溶状態を説明可能であるかは明記されていない。また純金属であっても、Ti, Zr, Hf はこのモデルでは説明できないことが示されている[144,154]。

Table 1-2 Solution enthalpy and solution entropy of Cr, Ag, and Au[156]

Solvent	$\Delta\bar{H}_H$ k.cal/g.at.H	$\Delta\bar{S}_H^{xs}$ e.u.
Cu	13.11 ± 0.34	-8.87 ± 0.61
Ag	13.56 ± 0.42	-12.69 ± 0.92
Au	6.58 ± 0.36	-20.46 ± 0.83

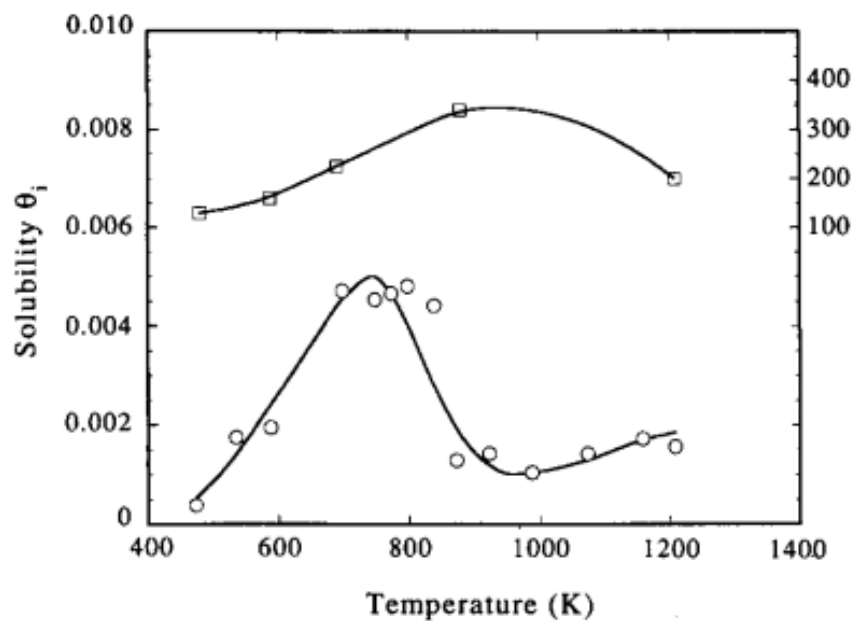


Fig. 1-42. The solubility of hydrogen in polycrystalline Ni_3Al . The upper curve (r.h. scale) gives the 2% flow stress[157].

1.4.3.3 オーステナイト系ステンレス鋼の水素固溶特性

Fe-Cr-Ni オーステナイト合金中の固溶水素原子の多くが格子間に存在することは上述した。FCC 構造中の格子間には、八面体位置と四面体位置が存在する。水素原子はより隙間体積の大きな八面体位置で安定し[165]、四面体位置は拡散経路として機能する[166]。したがって、オーステナイト鋼においても水素原子は八面体位置に存在すると考えられるが、この水素固溶度が合金成分に強く依存することが分かっている[85]。Fe-Ni 合金においては Ni 量の増加に伴う固溶水素濃度の上昇が確認され[132]、また Fe-Cr-Ni オーステナイト合金においては Cr 量の増加が水素固溶度の上昇を引き起こした[132,151,167]。さらに Cr/Ni 比の上昇に伴い固溶水素濃度が増加することから、Cr による水素固溶度上昇が Ni により抑制される可能性が指摘されている[85]。このことは、Cr, Ni 原子が水素の安定度に影響を与え、格子間水素原子分布に影響を与えることを示唆する。しかし、格子間水素原子の位置を実験的

に評価する手法は存在せず，これまで定性的な Cr/Ni による水素固溶特性への影響の評価のみがなされてきた。

Yagodzinsky は水素チャージを行ったオーステナイト鋼の水素放出プロファイルに対して，試験片表面の水素濃度分布から水素拡散のプロファイルの fitting を行った．実験データに対する fitting が収束しなかったことから，複合金成分を含んだ合金中では，局所的な化学組成の違いに起因する水素原子の深いトラップサイトが格子間に存在する可能性を示した[168]．同様の結果を Zhou らは第一原理計算を用いて評価している．Fe-Cr-Ni オーステナイト合金やハイエントロピー合金の八面体位置における水素溶解エネルギー計算を行い，八面体位置を構成する原子種の違いにより水素溶解エネルギーが分布を示すことを明らかにした[169]．つまり八面体位置ごとに水素原子の安定度が異なり，より安定な位置に水素原子が優先的にトラップされることを意味する．これは上述した Cr-H 対の存在を示唆するものである[130]．このような Cr による水素トラップは，ハイエントロピー合金の拡散速度の化学組成に対する依存性からも指摘されている[170]．

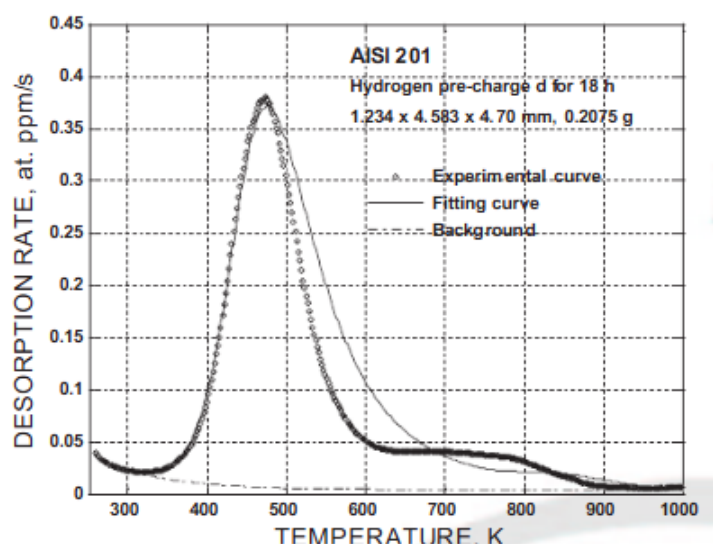


Figure 1-43. Typical fitting result for TDS spectrum of AISI 201 steel.[168]

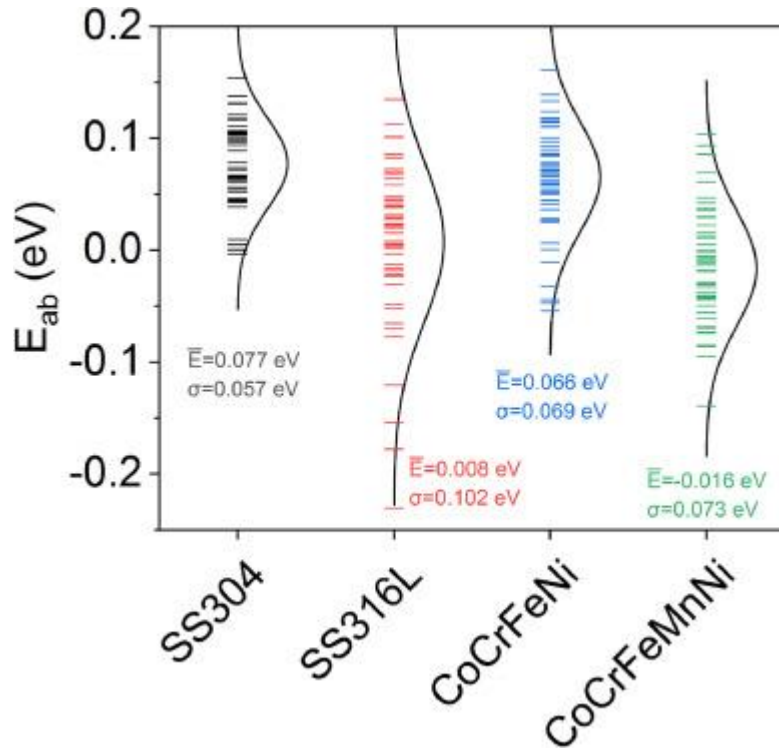


Fig. 1-44. DFT-calculated distribution of H absorption energies in the four random austenitic alloys having the PM structure, relative to H in H₂. The mean and standard deviation of each distribution is shown; there is no clear trend with either chemical composition or complexity[169].

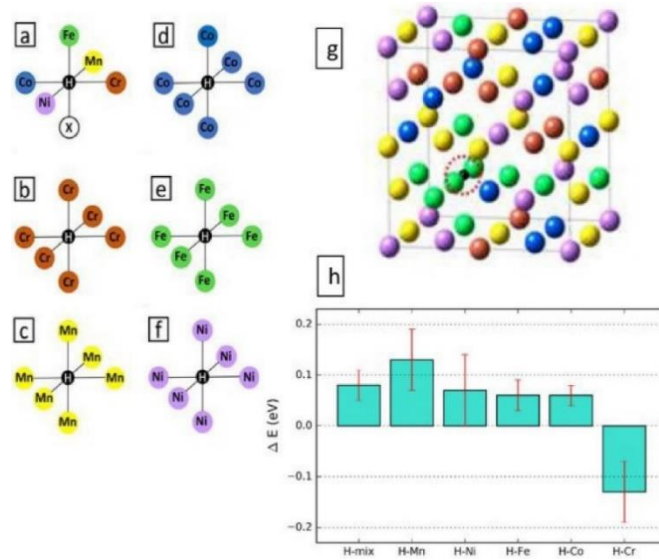


Fig. 1-45. Hydrogen atomic neighborhood for the six investigated systems. In (a) H-mix, (b) H-Cr, (c) H-Mn, (d) H-Co, (e) H-Fe site, (f) H-Ni sites, (g) example of a H-Fe configuration, the other H-Fe configurations also possess hydrogen surrounded by Fe, but the other atoms are differently distributed, and h: the interaction energy promoted by H addition for H-Me pairs[170].

1.5 本研究の目的

Fe-Cr-Ni オーステナイト合金の水素固溶度が化学組成，特に Cr/Ni 量に依存すること [85,167]や内部摩擦試験[130]の結果を考慮すると，Fe-Cr-Ni オーステナイト合金中格子間水素原子は単純なランダム構造ではなく Cr/Ni 原子に影響を受けた特異な分布を示すと考えられ，これが水素固溶度の化学組成に対する依存性[85]や固溶強化能の特異性[99]の原因と考えられる．また，Zhou らが分子動力学法を用いて明らかにした水素による積層欠陥エネルギー減少[84]はあくまで平均的な結果であり，位置によっては水素原子が積層欠陥エネルギーを増加させることが分かっている．これは，化学組成の違いによる水素原子の局所的な分布の違いが，水素による積層欠陥エネルギー変化を通して水素による延性向上にも影響を与えることを示唆する．つまり，Fe-Cr-Ni オーステナイト合金格子間の水素原子分布と合金の化学組成の関係を定量的に評価することは，水素による Fe-Cr-Ni オーステナイト合金の力学特性変化を理解する上での基盤となる．これまでの合金内水素原子の分布の評価は，格子欠陥に固溶水素のほとんどがトラップされる BCC 材料に偏っており，FCC 材料においては少ない．さらにその少ない研究も格子欠陥と水素の相互作用に着目したものであるため，格子間の水素原子分布に着目した研究が存在しない．格子間における水素原子分布を統計的に評価する実験的な手法が確立されていないことがその原因である．

Zhou らによる第一原理計算を用いた合金中の局所的な水素溶解エネルギーの分布 [169]の導出は格子間水素原子分布の定量評価につながる有効な情報であるが，この研究で得られた結果から導出された水素固溶度は実験データ[85]と一致しない．また，各合金成分の水素溶解エネルギーに対する影響が分離して評価されていないため，異なる化学組成を持つ Fe-Cr-Ni オーステナイト合金の水素固溶度を網羅的に理解することはできない．さらに，各合金成分原子による水素溶解エネルギー変化の原因に焦点を当てた研究も存在しない．つまり，水素による力学特性向上の基盤となる，Fe-Cr-Ni オーステナイト合金の水素固溶度が持つ化学組成依存性の起源ですら，解明されていないのが現状である．この問題を解決するには，第一原理計算から得られる原子スケールの局所的な水素-Cr/Ni 間相互作用をベースに，水素固溶度が持つ化学組成依存性を説明可能な水素固溶モデルを構築することで原子スケールの相互作用がマクロな水素固溶度に与える影響を評価する必要がある．この研究により，水素による Fe-Cr-Ni オーステナイト合金の固溶強化の発現メカニズムに関する理解が深まり，水素を固溶強化元素として積極的に利用する道が開ける．

したがって本研究では，第一原理計算を用いた水素溶解エネルギーの導出をベースに，水素による力学特性変化の基盤となる，格子間水素原子に合金成分(Cr, Ni)が与える影響を定量的に評価し，Fe-Cr-Ni オーステナイト合金の水素固溶度が持つ化学組成依存性の起源を解明することを目的とする．

1 章では，金属材料に水素が与える影響として，水素による材料特性の劣化(水素脆化)とその基本的なメカニズムについて述べた．BCC 材料および FCC 材料における水素脆化の発

生の様子についてその詳細を述べた。また主に FCC 材料，特に Fe-Cr-Ni オーステナイト合金における水素による特異な力学特性の向上(強度・延性の上昇)についてその詳細をまとめた。さらにオーステナイト合金中の水素について，特に格子間水素の濃度とその分布に対して化学組成が与える影響の観点から整理し，本研究の論点を整理した。

2 章では，第一原理計算を用いて，FCC 構造を持った Fe-Cr, Fe-Ni 系の格子間(四面体位置, 八面体位置)における水素溶解エネルギーに対して Cr, Ni 原子が与える影響を検討した。さらに水素溶解エネルギーを弾性的エネルギーと化学的エネルギーに分離し，Cr/Ni 原子による水素溶解エネルギー変化がどちらのエネルギー変化に起因するかを明らかにした。加えて Fe-Cr-Ni 三元系中の水素溶解エネルギーを網羅的に計算し，Fe-Cr-Ni 三元系中における Cr/Ni 原子それぞれの水素溶解エネルギーに対する影響の相互作用を評価した。この結果から，局所的な水素溶解エネルギー変化に対する Cr/Ni 原子の影響を整理した。

3 章では，2 章で明らかにした Cr/Ni 原子による水素溶解エネルギー変化が Fe-Cr-Ni 系のマクロな水素固溶特性に対して与える影響を評価した。まず，Fe-Cr-Ni 系における八面体位置の水素溶解エネルギーを Cr/Ni 原子数の関数として定義することで，各八面体位置における水素占有率を導出した。次に Fe-Cr-Ni 系において完全にランダムな原子配置を仮定して異なる原子の組み合わせをもった八面体位置の分布を導出し，水素占有率と合わせることで，Fe-Cr-Ni オーステナイト合金の水素固溶度を導出し実験値と比較した。さらに Cr/Ni が水素固溶特性に与える影響を 1 つの指標としてまとめ(Cr 当量)，Fe/Cr/Ni 原子の配列が水素固溶度に与える影響を評価した。また水素原子分布の温度依存性を定量的に評価し，水素による固溶強化において重要となる Cr-H 対の発生頻度について検証した。

4 章では，Cr/Ni 原子による八面体位置の水素溶解エネルギー減少について，八面体位置の隙間体積，水素原子周辺の電子密度変化，オーステナイト相に対する水素の影響から評価した。Ni 原子による水素溶解エネルギー変化については特に局所的な磁性及び水素原子周辺の電子密度から考察した。マクロな水素占有率に最も強く影響する Cr 原子による水素溶解エネルギー変化については，水素原子によるオーステナイト相安定度の変化との関係について検討した。

5 章では，2~4 章の結果から，Fe-Cr-Ni オーステナイト合金の水素固溶度が持つ化学組成依存性の支配因子とその原因についてまとめた。さらに，本研究を踏まえた今後の展望についてまとめた。

参考文献

- [1] TheNobelFoundation, Nobel prize in physics 2021, (2021).
<https://www.nobelprize.org/prizes/physics/2021/summary/>.
- [2] InternationalEnergyAgency, Net Zero Roadmap A Global Pathway to Keep the 1.5°C Goal in Reach, (2023). https://iea.blob.core.windows.net/assets/9a698da4-4002-4e53-8ef3-631d8971bf84/NetZeroRoadmap_AGlobalPathwaytoKeepthe1.5CGoalinReach-2023Update.pdf.
- [3] 日本の将来とサンシャイン計画, Denki Kagaku Oyobi Kogyo Butsuri Kagaku 43 (1975). <https://doi.org/10.5796/kogyobutsurikagaku.43.61>.
- [4] 再生可能エネルギー水素等関係閣僚会議, 水素基本戦略, (2023). https://www.meti.go.jp/shingikai/enecho/shoene_shinene/suiso_seisaku/pdf/20230606_2.pdf.
- [5] 経済産業省, 水素社会推進法について, (2024). https://www.meti.go.jp/shingikai/enecho/shoene_shinene/suiso_seisaku/pdf/014_01_00.pdf.
- [6] JETRO, 世界初の褐炭水素プロジェクト, 施設の運転開始, (2021). <https://www.jetro.go.jp/biznews/2021/03/af69fa0a218b305d.html>.
- [7] 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発研究機構, 再エネを利用した世界最大級の水素製造施設「FH2R」が完成, (2020). https://www.nedo.go.jp/news/press/AA5_101293.html.
- [8] F C Vと水素ステーションの普及に向けたシナリオ, (2010) 2010.
- [9] 経済産業省, モビリティのカーボンニュートラル実現に向けた水素燃料電池車の普及について, (2022). https://www.meti.go.jp/shingikai/mono_info_service/mobility_hydrogen/pdf/001_04_00.pdf.
- [10] 経済産業省, 水素・燃料電池戦略ロードマップ, (2019). https://www.meti.go.jp/shingikai/energy_environment/suiso_nenryo/roadmap_hyoka_wg/pdf/002_s05_00.pdf.
- [11] R. December, II. On some remarkable changes produced in iron and steel by the action of hydrogen and acids, Proceedings of the Royal Society of London 23 (1875) 168–179. <https://doi.org/10.1098/rspl.1874.0024>.
- [12] Y. Matsuyama., 遅れ破壊, 1981.
- [13] A.R. Elsa, E.E. Fletcher, hydrogen-induced, delayed, brittle failures of high-strength steels, (1964).
- [14] P. Ordin, Safety Standard for Hydrogen and Hydrogen Systems, I, National

- Aeronautics and Space Administration, NSS (1997). <https://doi.org/NSS 1740.16>.
- [15] S. Matsuoka, N. Homma, H. Tanaka, Y. Fukushima, Y. Murakami, Effect of hydrogen on the tensile properties of 900-MPa-class JIS-SCM435 low-alloy-steel for use in storage cylinder of hydrogen station, *Nippon Kinzoku Gakkaishi/Journal of the Japan Institute of Metals* 70 (2006). <https://doi.org/10.2320/jinstmet.70.1002>.
 - [16] R. May, The effect of occluded hydrogen on the tensile strength of iron, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* 112 (1926) 182–195. <https://doi.org/10.1098/rspa.1926.0103>.
 - [17] A.R. Troiano, The Role of Hydrogen and Other Interstitials in the Mechanical Behavior of Metals, *Metallography, Microstructure, and Analysis* 5 (2016) 557–569. <https://doi.org/10.1007/s13632-016-0319-4>.
 - [18] R.A. Oriani, P.H. Josephic, Equilibrium aspects of hydrogen-induced cracking of steels, *Acta Metallurgica* 22 (1974) 1065–1074. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(74\)90061-3](https://doi.org/10.1016/0001-6160(74)90061-3).
 - [19] Y. Itsumi, D.E. Ellis, Electronic bonding characteristics of hydrogen in bcc iron: Part I. Interstitials, *J Mater Res* 11 (1996). <https://doi.org/10.1557/JMR.1996.0280>.
 - [20] Y. Itsumi, D.E. Ellis, Electronic bonding characteristics of hydrogen in bcc iron: Part II. Grain boundaries, *J Mater Res* 11 (1996) 2214–2219. <https://doi.org/10.1557/JMR.1996.0281>.
 - [21] M. Yamaguchi, K. Ebihara, M. Itakura, T. Tsuru, K. Matsuda, H. Toda, First-principles calculation of multiple hydrogen segregation along aluminum grain boundaries, *Comput Mater Sci* 156 (2019) 368–375. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2018.10.015>.
 - [22] A.R. Troiano, The Role of Hydrogen and Other Interstitials in the Mechanical Behavior of Metals, *Metallography, Microstructure, and Analysis* 5 (2016) 557–569. <https://doi.org/10.1007/s13632-016-0319-4>.
 - [23] M. Nagumo, Characteristic Features of Hydrogen-related Failure, 10 (2007).
 - [24] T. Hiroi, Y. Fukai, K. Mori, The phase diagram and superabundant vacancy formation in Fe-H alloys revisited, *J Alloys Compd* 404–406 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.02.076>.
 - [25] K. Sakaki, T. Kawase, M. Hirato, M. Mizuno, H. Araki, Y. Shirai, M. Nagumo, The effect of hydrogen on vacancy generation in iron by plastic deformation, *Scr Mater* 55 (2006) 1031–1034. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2006.08.030>.
 - [26] G. Lu, E. Kaxiras, Hydrogen embrittlement of aluminum: The crucial role of vacancies, *Phys Rev Lett* 94 (2005). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.155501>.

- [27] Y. Tateyama, T. Ohno, Stability and clusterization of hydrogen-vacancy complexes in (formula presented) An ab initio study, *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* 67 (2003). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.174105>.
- [28] Y. Tateyama, T. Ohno, Stability and clusterization of hydrogen-vacancy complexes in α -Fe: An ab initio study, *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* 67 (2003).
- [29] R. Nazarov, T. Hickel, J. Neugebauer, First-principles study of the thermodynamics of hydrogen-vacancy interaction in fcc iron, (2010) 1–11. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.224104>.
- [30] T. Neeraj, R. Srinivasan, J. Li, Hydrogen embrittlement of ferritic steels: Observations on deformation microstructure, nanoscale dimples and failure by nanovoiding, *Acta Mater* 60 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.06.014>.
- [31] K. Sakaki, T. Kawase, M. Hirato, M. Mizuno, H. Araki, Y. Shirai, M. Nagumo, The effect of hydrogen on vacancy generation in iron by plastic deformation, *Scr Mater* 55 (2006) 1031–1034. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2006.08.030>.
- [32] R. Nazarov, T. Hickel, J. Neugebauer, First-principles study of the thermodynamics of hydrogen-vacancy interaction in fcc iron, *Phys Rev B* 82 (2010) 224104. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.224104>.
- [33] C.D. Beachem, A new model for hydrogen-assisted cracking (hydrogen “embrittlement”), *Metallurgical Transactions* 3 (1972) 441–455. <https://doi.org/10.1007/BF02642048>.
- [34] H. Matsui, H. Kimura, S. Moriya, The effect of hydrogen on the mechanical properties of high purity iron I. Softening and hardening of high purity iron by hydrogen charging during tensile deformation, *Materials Science and Engineering* 40 (1979) 207–216. [https://doi.org/10.1016/0025-5416\(79\)90191-5](https://doi.org/10.1016/0025-5416(79)90191-5).
- [35] T. Tabata, H.K. Birnbaum, Direct observations of the effect of hydrogen on the behavior of dislocations in iron, *Scripta Metallurgica* 17 (1983) 947–950. [https://doi.org/10.1016/0036-9748\(83\)90268-5](https://doi.org/10.1016/0036-9748(83)90268-5).
- [36] H.K. Birnbaum, P. Sofronis, Hydrogen-enhanced localized plasticity-a mechanism for hydrogen-related fracture, *Materials Science and Engineering A* 176 (1994) 191–202. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(94\)90975-X](https://doi.org/10.1016/0921-5093(94)90975-X).
- [37] T. Tabata, H.K. Birnbaum, Direct observations of hydrogen enhanced crack propagation in iron, *Scripta Metallurgica* 18 (1984) 231–236. [https://doi.org/10.1016/0036-9748\(84\)90513-1](https://doi.org/10.1016/0036-9748(84)90513-1).
- [38] H. Matsui, H. Kimura, S. Moriya, The effect of hydrogen on the mechanical properties of high purity iron I. Softening and hardening of high purity iron by

- hydrogen charging during tensile deformation, *Materials Science and Engineering* 40 (1979) 207–216. [https://doi.org/10.1016/0025-5416\(79\)90191-5](https://doi.org/10.1016/0025-5416(79)90191-5).
- [39] K.A. Nibur, B.P. Somerday, C.S. Marchi, J.W. Foulk, M. Dadfarnia, P. Sofronis, The Relationship Between Crack-Tip Strain and Subcritical Cracking Thresholds for Steels in High-Pressure Hydrogen Gas, *Metallurgical and Materials Transactions A* 44 (2013) 248–269. <https://doi.org/10.1007/s11661-012-1400-5>.
- [40] M. Wang, E. Akiyama, K. Tsuzaki, Effect of hydrogen on the fracture behavior of high strength steel during slow strain rate test, *Corros Sci* 49 (2007) 4081–4097. <https://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2007.03.038>.
- [41] M. Wang, E. Akiyama, K. Tsuzaki, Effect of hydrogen and stress concentration on the notch tensile strength of AISI 4135 steel, *Materials Science and Engineering: A* 398 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.03.008>.
- [42] Y.H. Kim, J.W. Morris, The nature of quasicleavage fracture in tempered 5.5Ni steel after hydrogen charging, *Metallurgical Transactions A* 14 (1983) 1883–1888. <https://doi.org/10.1007/BF02645559>.
- [43] G. Ming, R.P. Wei, Quasi-cleavage and martensite habit plane, *Acta Metallurgica* 32 (1984). [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(84\)90190-1](https://doi.org/10.1016/0001-6160(84)90190-1).
- [44] C.J. McMahon, Hydrogen-induced intergranular fracture of steels, *Eng Fract Mech* 68 (2001). [https://doi.org/10.1016/S0013-7944\(00\)00124-7](https://doi.org/10.1016/S0013-7944(00)00124-7).
- [45] A. Shibata, H. Takahashi, N. Tsuji, Microstructural and crystallographic features of hydrogenrelated crack propagation in low carbon martensitic steel, *ISIJ International* 52 (2012). <https://doi.org/10.2355/isijinternational.52.208>.
- [46] K. Okada, A. Shibata, Y. Takeda, N. Tsuji, Crystallographic feature of hydrogen-related fracture in 2Mn-0.1C ferritic steel, *Int J Hydrogen Energy* 43 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.05.011>.
- [47] K. Okada, A. Shibata, H. Matsumiya, N. Tsuji, Origin of Serrated Markings on the Hydrogen Related Quasi-cleavage Fracture in Low-carbon Steel with Ferrite Microstructure, *ISIJ International* 62 (2022). <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2022-212>.
- [48] K. Okada, A. Shibata, W. Gong, N. Tsuji, Effect of hydrogen on evolution of deformation microstructure in low-carbon steel with ferrite microstructure, *Acta Mater* 225 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.117549>.
- [49] A. Shibata, T. Murata, H. Takahashi, T. Matsuoka, N. Tsuji, Characterization of Hydrogen-Related Fracture Behavior in As-Quenched Low-Carbon Martensitic Steel and Tempered Medium-Carbon Martensitic Steel, *Metall Mater Trans A Phys Metall Mater Sci* 46 (2015). <https://doi.org/10.1007/s11661-015-3176-x>.

- [50] Y. Momotani, A. Shibata, N. Tsuji, Hydrogen embrittlement behaviors at different deformation temperatures in as-quenched low-carbon martensitic steel, *Int J Hydrogen Energy* 47 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.10.169>.
- [51] K. Ogawa, Y. Matsumoto, H. Suzuki, K. Takai, Hydrogen embrittlement susceptibility evaluation of tempered martensitic steels showing different fracture surface morphologies, *ISIJ International* 59 (2019). <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2019-130>.
- [52] Y. Matsumoto, K. Takai, M. Ichiba, T. Suzuki, T. Okamura, S. Mizoguchi, Reduction of delayed fracture susceptibility of tempered martensitic steel through increased Si content and surface softening, *ISIJ International* 53 (2013). <https://doi.org/10.2355/isijinternational.53.714>.
- [53] M. Wen, X.J. Xu, S. Fukuyama, K. Yokogawa, Embedded-atom-method functions for the body-centered-cubic iron and hydrogen, *J Mater Res* 16 (2001). <https://doi.org/10.1557/JMR.2001.0480>.
- [54] J.K. Nørskov, F. Besenbacher, Theory of hydrogen interaction with metals, *Journal of The Less-Common Metals* 130 (1987). [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(87\)90145-7](https://doi.org/10.1016/0022-5088(87)90145-7).
- [55] A. Juan, R. Hoffmann, Hydrogen on the Fe(110) surface and near bulk bcc Fe vacancies: A comparative bonding study, *Surf Sci* 421 (1999). [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(98\)00780-8](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(98)00780-8).
- [56] H. Yu, A. Cocks, E. Tarleton, Discrete dislocation plasticity HELPs understand hydrogen effects in bcc materials, *J Mech Phys Solids* 123 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jmps.2018.08.020>.
- [57] R. Matsumoto, N. Nishiguchi, S. Taketomi, N. Miyazaki, First-Principles calculation of hydrogen effects on the formation and diffusion of vacancies in alpha Iron: Discussion of the Hydrogen-Enhanced strain-Induced vacancy mechanism, *Zairyo/Journal of the Society of Materials Science, Japan* 63 (2014). <https://doi.org/10.2472/jsms.63.182>.
- [58] S.P. Jung, Y. Kwon, C.S. Lee, B.J. Lee, Influence of hydrogen on the grain boundary crack propagation in bcc iron: A molecular dynamics simulation, *Comput Mater Sci* 149 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2018.03.053>.
- [59] K. Ono, M. Meshii, Hydrogen detrapping from grain boundaries and dislocations in high purity iron, *Acta Metallurgica Et Materialia* 40 (1992). [https://doi.org/10.1016/0956-7151\(92\)90436-I](https://doi.org/10.1016/0956-7151(92)90436-I).
- [60] Y. Momotani, A. Shibata, T. Yonemura, Y. Bai, N. Tsuji, Effect of initial dislocation density on hydrogen accumulation behavior in martensitic steel, *Scr Mater* 178

- (2020) 318–323. <https://doi.org/10.1016/J.SCRIPTAMAT.2019.11.051>.
- [61] O. Takakuwa, J. Yamabe, H. Matsunaga, Y. Furuya, S. Matsuoka, Comprehensive Understanding of Ductility Loss Mechanisms in Various Steels with External and Internal Hydrogen, *Metallurgical and Materials Transactions A* 48 (2017) 5717–5732. <https://doi.org/10.1007/s11661-017-4323-3>.
- [62] L. Zhang, M. Wen, M. Imade, S. Fukuyama, K. Yokogawa, Effect of nickel equivalent on hydrogen gas embrittlement of austenitic stainless steels based on type 316 at low temperatures, *Acta Mater* 56 (2008) 3414–3421. <https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2008.03.022>.
- [63] T. Kanezaki, C. Narazaki, Y. Mine, S. Matsuoka, Y. Murakami, Effects of hydrogen on fatigue crack growth behavior of austenitic stainless steels, *Int J Hydrogen Energy* 33 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.02.067>.
- [64] L. Zhang, B. An, S. Fukuyama, T. Iijima, K. Yokogawa, Characterization of hydrogen-induced crack initiation in metastable austenitic stainless steels during deformation, *J Appl Phys* 108 (2010) 063526. <https://doi.org/10.1063/1.3477321>.
- [65] M. Koyama, E. Akiyama, K. Tsuzaki, D. Raabe, Hydrogen-assisted failure in a twinning-induced plasticity steel studied under in situ hydrogen charging by electron channeling contrast imaging, *Acta Mater* 61 (2013) 4607–4618. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.04.030>.
- [66] R.A. Oriani, P.H. Josephic, Equilibrium aspects of hydrogen-induced cracking of steels, *Acta Metallurgica* 22 (1974) 1065–1074. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(74\)90061-3](https://doi.org/10.1016/0001-6160(74)90061-3).
- [67] A.R. Troiano, The Role of Hydrogen and Other Interstitials in the Mechanical Behavior of Metals, *Metallography, Microstructure, and Analysis* 5 (2016) 557–569. <https://doi.org/10.1007/s13632-016-0319-4>.
- [68] M. Iwamoto, Y. Fukai, Superabundant vacancy formation in iron under high hydrogen pressures: Thermal desorption spectroscopy, *Materials Transactions, JIM* 40 (1999). <https://doi.org/10.2320/matertrans1989.40.606>.
- [69] Y.S. Chun, J.S. Kim, K.T. Park, Y.K. Lee, C.S. Lee, Role of ϵ martensite in tensile properties and hydrogen degradation of high-Mn steels, *Materials Science and Engineering: A* 533 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.11.039>.
- [70] M. Koyama, S. Okazaki, T. Sawaguchi, K. Tsuzaki, Hydrogen Embrittlement Susceptibility of Fe-Mn Binary Alloys with High Mn Content: Effects of Stable and Metastable ϵ -Martensite, and Mn Concentration, *Metall Mater Trans A Phys Metall Mater Sci* 47 (2016). <https://doi.org/10.1007/s11661-016-3431-9>.
- [71] C. Hao, M. Koyama, E. Akiyama, Quantitative Evaluation of Hydrogen Effects on

- Evolutions of Deformation-Induced ε -Martensite and Damage in a High-Mn Steel, *Metall Mater Trans A Phys Metall Mater Sci* 51 (2020). <https://doi.org/10.1007/s11661-020-06021-7>.
- [72] D.M. Symons, Hydrogen embrittlement of Ni-Cr-Fe alloys, *Metall Mater Trans A Phys Metall Mater Sci* 28 A (1997) 655–663. <https://doi.org/10.1007/s11661-997-0051-4>.
- [73] M. Koyama, K. Habib, T. Masumura, T. Tsuchiyama, H. Noguchi, Gaseous hydrogen embrittlement of a Ni-free austenitic stainless steel containing 1 mass% nitrogen: Effects of nitrogen-enhanced dislocation planarity, *Int J Hydrogen Energy* 45 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.02.014>.
- [74] Z. Zhang, G. Obasis, R. Morana, M. Preuss, Hydrogen assisted crack initiation and propagation in a nickel-based superalloy, *Acta Mater* 113 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.05.003>.
- [75] M. Koyama, H. Springer, S. V. Merzlikin, K. Tsuzaki, E. Akiyama, D. Raabe, Hydrogen embrittlement associated with strain localization in a precipitation-hardened Fe-Mn-Al-C light weight austenitic steel, *Int J Hydrogen Energy* 39 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.12.171>.
- [76] Y. Ogawa, K. Noguchi, O. Takakuwa, Criteria for hydrogen-assisted crack initiation in Ni-based superalloy 718, *Acta Mater* 229 (2022) 117789. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2022.117789>.
- [77] Y. Ogawa, H. Hosoi, K. Tsuzaki, T. Redarce, O. Takakuwa, H. Matsunaga, Hydrogen, as an alloying element, enables a greater strength-ductility balance in an Fe-Cr-Ni-based, stable austenitic stainless steel, *Acta Mater* 199 (2020) 181–192. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.08.024>.
- [78] Y. Ogawa, H. Nishida, O. Takakuwa, K. Tsuzaki, Hydrogen-enhanced deformation twinning in Fe-Cr-Ni-based austenitic steel characterized by in-situ EBSD observation, *Mater Today Commun* 34 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.105433>.
- [79] Y. Ogawa, Temperature-sensitive ductilization in hydrogen-alloyed Fe-Cr-Ni austenitic steel by enhanced deformation twinning, *Scr Mater* 238 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2023.115760>.
- [80] K. Yamada, M. Koyama, K. Tsuzaki, Positive and negative effects of hydrogen on tensile behavior in polycrystalline Fe – 30Mn – (6 Å x) Si – x Al austenitic alloys, *Scr Mater* 105 (2015) 54–57. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.05.007>.
- [81] C. Zhang, H. Zhi, S. Antonov, L. Chen, Y. Su, Hydrogen-enhanced densified twinning (HEDT) in a twinning-induced plasticity (TWIP) steel, *Scr Mater* 190

- (2021). <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.08.047>.
- [82] H. Luo, Z. Li, D. Raabe, Hydrogen enhances strength and ductility of an equiatomic high-entropy alloy, *Sci Rep* 7 (2017) 1–7. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-10774-4>.
- [83] A.E. Pontini, J.D. Hermida, X-ray diffraction measurement of the stacking fault energy reduction induced by hydrogen in an AISI 304 steel, *Scr Mater* 37 (1997). [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(97\)00332-1](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(97)00332-1).
- [84] X.W. Zhou, C. Nowak, R.S. Skelton, M.E. Foster, J.A. Ronevich, C. San Marchi, R.B. Sills, An Fe–Ni–Cr–H interatomic potential and predictions of hydrogen-affected stacking fault energies in austenitic stainless steels, *Int J Hydrogen Energy* 47 (2022) 651–665. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.09.261>.
- [85] H. Nishida, Y. Ogawa, K. Tsuzaki, Chemical composition dependence of the strength and ductility enhancement by solute hydrogen in Fe–Cr–Ni-based austenitic alloys, *Materials Science and Engineering A* 836 (2022) 142681. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2022.142681>.
- [86] S. Asano, R. Otsuka, The lattice hardening due to dissolved hydrogen in iron and steel, *Scripta Metallurgica* 10 (1976). [https://doi.org/10.1016/0036-9748\(76\)90119-8](https://doi.org/10.1016/0036-9748(76)90119-8).
- [87] S. Asano, R. Otsuka, Further discussion on the lattice hardening due to dissolved hydrogen in iron and steel, *Scripta Metallurgica* 12 (1978). [https://doi.org/10.1016/0036-9748\(78\)90114-X](https://doi.org/10.1016/0036-9748(78)90114-X).
- [88] D.P. Abraham, C.J. Altstetter, Hydrogen-enhanced localization of plasticity in an austenitic stainless steel, *Metallurgical and Materials Transactions A* 26 (1995) 2859–2871. <https://doi.org/10.1007/BF02669644>.
- [89] D.G. Ulmer, C.J. Altstetter, Hydrogen-induced strain localization and failure of austenitic stainless steels at high hydrogen concentrations, *Acta Metallurgica Et Materialia* 39 (1991) 1237–1248. [https://doi.org/10.1016/0956-7151\(91\)90211-I](https://doi.org/10.1016/0956-7151(91)90211-I).
- [90] H.K. Birnbaum, P. Sofronis, Hydrogen-enhanced localized plasticity—a mechanism for hydrogen-related fracture, *Materials Science and Engineering A* 176 (1994) 191–202. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(94\)90975-X](https://doi.org/10.1016/0921-5093(94)90975-X).
- [91] I. Aubert, J.M. Olive, N. Saintier, The effect of internal hydrogen on surface slip localisation on polycrystalline AISI 316L stainless steel, *Materials Science and Engineering A* 527 (2010) 5858–5866. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.05.062>.
- [92] K. Kamei, Y. Koumura, A. Macadre, K. Goda, Quantitative Evaluation of Solute Hydrogen Effect on Dislocation Density in a Low-carbon Stable Austenitic Stainless Steel, *ISIJ International* 61 (2021) 1736–1738.

<https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2020-677>.

- [93] D.P. Abraham, C.J. Altstetter, Hydrogen-enhanced localization of plasticity in an austenitic stainless steel, *Metallurgical and Materials Transactions A* 26 (1995) 2859–2871. <https://doi.org/10.1007/BF02669644>.
- [94] T. Boniszewski, G.C. Smith, The influence of hydrogen on the plastic deformation ductility, and fracture of nickel in tension, *Acta Metallurgica* 11 (1963) 165–178. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(63\)90209-8](https://doi.org/10.1016/0001-6160(63)90209-8).
- [95] A.K. De, B.C. De Cooman, B. Soenen, S. Vandeputte, Carbon distribution between matrix, grain boundaries and dislocations in ultra low carbon bake-hardenable steels, *Iron and Steelmaker (I and SM)* 28 (2001) 31–37.
- [96] A.H. Cottrell, LXXXVI. A note on the Portevin-Le Chatelier effect, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 44 (1953) 829–832. <https://doi.org/10.1080/14786440808520347>.
- [97] W.G. Johnston, J.J. Gilman, Dislocation Velocities, Dislocation Densities, and Plastic Flow in Lithium Fluoride Crystals, *J Appl Phys* 30 (1959) 129–144. <https://doi.org/10.1063/1.1735121>.
- [98] D.P. Abraham, C.J. Altstetter, The effect of hydrogen on the yield and flow stress of an austenitic stainless steel, *Metallurgical and Materials Transactions A* 26 (1995) 2849–2858. <https://doi.org/10.1007/BF02669643>.
- [99] Y. Ogawa, O. Takakuwa, K. Tsuzaki, Solid-solution hardening by hydrogen in Fe–Cr–Ni-based austenitic steel: Temperature and strain rate effects, *Materials Science and Engineering: A* 879 (2023) 145281. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2023.145281>.
- [100] T.K. Fukai Y Uchida Y., 水素と金属, *Metallography, Microstructure, and Analysis* 2 (2002) 57.
- [101] H.M. Ledbetter, M.W. Austin, Dilation of an fcc Fe–Cr–Ni alloy by interstitial carbon and nitrogen, *Materials Science and Technology (United Kingdom)* 3 (1987) 101–104. <https://doi.org/10.1179/mst.1987.3.2.101>.
- [102] B.D. Shanina, A.I. Tyshchenko, I.N. Glavatsky, V. V. Runov, Y.N. Petrov, H. Berns, V.G. Gavriljuk, Chemical nano-scale homogeneity of austenitic CrMnCN steels in relation to electronic and magnetic properties, *J Mater Sci* 46 (2011). <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5752-9>.
- [103] J.C. Fisher, On the strength of solid solution alloys, *Acta Metallurgica* 2 (1954) 9–10. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(54\)90087-5](https://doi.org/10.1016/0001-6160(54)90087-5).
- [104] A.H. Cottrell, Theory of dislocations, *Progress in Metal Physics* 1 (1949). [https://doi.org/10.1016/0502-8205\(49\)90004-0](https://doi.org/10.1016/0502-8205(49)90004-0).

- [105] A.H. Cottrell, D.L. Dexter, Dislocations and Plastic Flow in Crystals, *Am J Phys* 22 (1954) 242–243. <https://doi.org/10.1119/1.1933704>.
- [106] Y. Ogawa, M. Tanaka, T. Fujita, A. Shibata, Thermally activated dislocation motion in hydrogen-alloyed Fe–Cr–Ni austenitic steel revisited via Haasen plot, *Int J Hydrogen Energy* 74 (2024) 170–182. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2024.06.113>.
- [107] F.R.N. Nabarro, Distribution of solute atoms round a moving dislocation, *Materials Science and Engineering A* 400–401 (2005) 22–24. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.03.046>.
- [108] L.J. Hirth J P, *Theory of Dislocation*, (1968) 584.
- [109] H. Yoshinaga, S. Morozumi, The solute atmosphere round a moving dislocation and its dragging stress, *Philosophical Magazine* 23 (1971) 1367–1385. <https://doi.org/10.1080/14786437108217008>.
- [110] R.B. Sills, W. Cai, Solute drag on perfect and extended dislocations, *Philosophical Magazine* 96 (2016) 895–921. <https://doi.org/10.1080/14786435.2016.1142677>.
- [111] R. Matsumoto, S.T. Oyinbo, M. Vijendran, S. Taketomi, Hydrogen Effect on the Mobility of Edge Dislocation in α -Iron: A Long-Timescale Molecular Dynamics Simulation, *ISIJ International* 62 (2022) 2402–2409. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2022-311>.
- [112] E.N. Epperly, R.B. Sills, Transient solute drag and strain aging of dislocations, *Acta Mater* 193 (2020) 182–190. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.03.031>.
- [113] N.F. Mott, F.R.N. Nabarro, An attempt to estimate the degree of precipitation hardening, with a simple model, *Proceedings of the Physical Society* 52 (1940) 86–89. <https://doi.org/10.1088/0959-5309/52/1/312>.
- [114] R.L. Fleischer, Rapid solution hardening, dislocation mobility, and the flow stress of crystals, *J Appl Phys* 33 (1962) 3504–3508. <https://doi.org/10.1063/1.1702437>.
- [115] R. Labusch, A Statistical Theory of Solid Solution Hardening, *Physica Status Solidi (B)* 41 (1970) 659–669. <https://doi.org/10.1002/pssb.19700410221>.
- [116] Y. Ogawa, T. Fujita, Solid solution-hardening by hydrogen in Fe–Cr–Ni-based austenitic steel studied by strain rate sensitivity measurement: Contributions of effective stress and solute drag, *Materials Science and Engineering: A* 911 (2024) 146941. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.msea.2024.146941>.
- [117] R.L. Fleischer, Substitutional solution hardening, *Acta Metallurgica* 11 (1963) 203–209. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(63\)90213-X](https://doi.org/10.1016/0001-6160(63)90213-X).
- [118] R. Labusch, A Statistical Theory of Solid Solution Hardening, *Physica Status Solidi (B)* 41 (1970) 659–669. <https://doi.org/10.1002/pssb.19700410221>.

- [119] X. Yang, Y. Xi, C. He, H. Chen, X. Zhang, S.T. Tu, Chemical short-range order strengthening mechanism in CoCrNi medium-entropy alloy under nanoindentation, *Scr Mater* 209 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2021.114364>.
- [120] K. Chu, E. Antillon, C. Stewart, K. Knipling, P. Callahan, S. Wu, D. Rowenhorst, D.L. McDowell, Investigation of chemical short range order strengthening in a model Fe–12Ni–18Cr (at. %) stainless steel alloy: A modeling and experimental study, *Acta Mater* 261 (2023) 119385. <https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2023.119385>.
- [121] S. Nag, W.A. Curtin, Effect of solute-solute interactions on strengthening of random alloys from dilute to high entropy alloys, *Acta Mater* 200 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.08.011>.
- [122] H.L. Che, S. Tong, K.S. Wang, M.K. Lei, M.A.J. Somers, Co-existence of γ' N phase and γ N phase on nitrided austenitic Fe–Cr–Ni alloys- I. experiment, *Acta Mater* 177 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.07.019>.
- [123] H.L. Che, T.L. Christiansen, M.K. Lei, M.A.J. Somers, Co-existence of γ' N phase and γ N phase in nitrided austenitic Fe–Cr–Ni alloys - II: A pragmatic modeling approach, *Acta Mater* 235 (2022) 118094. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2022.118094>.
- [124] H.L. Che, X. Yang, M.K. Lei, M.A.J. Somers, Co-existence of γ' N phase and γ N phase on nitrided austenitic Fe–Cr–Ni alloys - III. An investigation of the evolution of long-range ordered domains, *Acta Mater* 253 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2023.118971>.
- [125] J.H. Kang, T. Ingendahl, J. von Appen, R. Dronskowski, W. Bleck, Impact of short-range ordering on yield strength of high manganese austenitic steels, *Materials Science and Engineering A* 614 (2014) 122–128. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.07.016>.
- [126] Z. Lei, X. Liu, Y. Wu, H. Wang, S. Jiang, S. Wang, X. Hui, Y. Wu, B. Gault, P. Kontis, D. Raabe, L. Gu, Q. Zhang, H. Chen, H. Wang, J. Liu, K. An, Q. Zeng, T.G. Nieh, Z. Lu, Enhanced strength and ductility in a high-entropy alloy via ordered oxygen complexes, *Nature* 563 (2018) 546–550. <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0685-y>.
- [127] M. Grujicic, X.W. Zhou, W.S. Owen, Monte Carlo analysis of short-range order in nitrogen-strengthened FeNiCrN austenitic alloys, *Materials Science and Engineering A* 169 (1993) 103–110. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(93\)90604-D](https://doi.org/10.1016/0921-5093(93)90604-D).
- [128] K. Oda, N. Kondo, X-ray Absorption Fine Structure Analysis of Interstitial (C, N)-

- Substitutional (Cr) complexes in Austenitic stainless steels, *ISIJ International* 30 (1990) 625–631.
- [129] S.J. Lee, J. Kim, S.N. Kane, B.C. De Cooman, On the origin of dynamic strain aging in twinning-induced plasticity steels, *Acta Mater* 59 (2011) 6809–6819. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.07.040>.
- [130] S. Asano, M. Shibata, R. Tsunoda, Internal friction due to hydrogen in austenitic stainless steels, *Scripta Metallurgica* 14 (1980). [https://doi.org/10.1016/0036-9748\(80\)90330-0](https://doi.org/10.1016/0036-9748(80)90330-0).
- [131] S. Asano, R. Tsunoda, R. Otsuka, INTERNAL FRICTION DUE TO HYDROGEN IN AUSTENITIC STAINLESS STEELS., *Nippon Kinzoku Gakkaishi/Journal of the Japan Institute of Metals* 41 (1977). https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.41.4_338.
- [132] N. Ide, T. Naito, S. Asano, Internal friction peak in FCC Fe-Cr-Ni alloys hydrogen-charged by gas-equilibration method, *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers* 44 (2005). <https://doi.org/10.1143/JJAP.44.8088>.
- [133] J.A. Peterson, R. Gibala, A.R. Troiano, Internal-friction peaks in hydrogen-charged austenitic stainless steel, *J Appl Phys* 38 (1967) 1992–1993. <https://doi.org/10.1063/1.1709808>.
- [134] V.G. Gavriljuk, H. Haänninen, S.Y.U. Smouk, A. V. Tarasenko, K. Ullakko, Internal friction in hydrogen-charged CrNi and CrNiMn austenitic stainless steels, *Metall Mater Trans A Phys Metall Mater Sci* 27 (1996) 1815–1821. <https://doi.org/10.1007/BF02651931>.
- [135] M. Grujicic, X.W. Zhou, W.S. Owen, Monte Carlo analysis of short-range order in nitrogen-strengthened FeNiCrN austenitic alloys, *Materials Science and Engineering A* 169 (1993) 103–110. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(93\)90604-D](https://doi.org/10.1016/0921-5093(93)90604-D).
- [136] S.J. Lee, J. Kim, S.N. Kane, B.C. De Cooman, On the origin of dynamic strain aging in twinning-induced plasticity steels, *Acta Mater* 59 (2011) 6809–6819. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.07.040>.
- [137] 常田貴夫, 密度汎関数法の基礎, 講談社, 2012.
- [138] E. Schrödinger, An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules, *Physical Review* 28 (1926). <https://doi.org/10.1103/PhysRev.28.1049>.
- [139] M. Born, R. Oppenheimer, Zur Quantentheorie der Molekeln, *Ann Phys* 389 (1927). <https://doi.org/10.1002/andp.19273892002>.
- [140] D.R. Hartree, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*

- The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods, Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society Proceedings of the Cambridge Philosophical Society Ann. Der Phys 24 (1928).
- [141] V. Fock, Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems, Zeitschrift Für Physik 61 (1930). <https://doi.org/10.1007/BF01340294>.
 - [142] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, Physical Review 136 (1964). <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>.
 - [143] W. Kohn, L.J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, Physical Review 140 (1965) A1133–A1138. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
 - [144] C.S. Marchi, B.P. Somerday, S.L. Robinson, Permeability, solubility and diffusivity of hydrogen isotopes in stainless steels at high gas pressures, Int J Hydrogen Energy 32 (2007) 100–116. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.05.008>.
 - [145] W.Y. Choo, J.Y. Lee, THERMAL ANALYSIS OF TRAPPED HYDROGEN IN PURE IRON., Metallurgical Transactions. A, Physical Metallurgy and Materials Science 13 A (1982). <https://doi.org/10.1007/BF02642424>.
 - [146] I. Maroef, D.L. Olson, M. Eberhart, G.R. Edwards, Hydrogen trapping in ferritic steel weld metal, International Materials Reviews 47 (2002). <https://doi.org/10.1179/095066002225006548>.
 - [147] J.L. Gu, K.D. . Chang, H.S. . Fang, B.Z. . Bai, Delayed Fracture Properties of 1500 MPa Bainite/Martensite Dual-phase High Strength Steel and Its Hydrogen Traps, ISIJ International 42 (2002). <https://doi.org/10.2355/isijinternational.42.1560>.
 - [148] A. Turnbull, R.B. Hutchings, Analysis of hydrogen atom transport in a two-phase alloy, Materials Science and Engineering A 177 (1994). [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(94\)90488-X](https://doi.org/10.1016/0921-5093(94)90488-X).
 - [149] Y. Mine, Z. Horita, Y. Murakami, Effect of high-pressure torsion on hydrogen trapping in Fe-0.01 mass% C and type 310S austenitic stainless steel, Acta Mater 58 (2010) 649–657. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.09.043>.
 - [150] P. Tsong-Pyng, C.J. Altstetter, Effects of deformation on hydrogen permeation in austenitic stainless steels, Acta Metallurgica 34 (1986). [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(86\)90123-9](https://doi.org/10.1016/0001-6160(86)90123-9).
 - [151] Y. Mine, T. Kimoto, Hydrogen uptake in austenitic stainless steels by exposure to gaseous hydrogen and its effect on tensile deformation, Corros Sci 53 (2011) 2619–2629. <https://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2011.04.022>.
 - [152] T.P. Perng, M. Johnson, C.J. Altstetter, Influence of plastic deformation on

- hydrogen diffusion and permeation in stainless steels, *Acta Metallurgica* 37 (1989). [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(89\)90211-3](https://doi.org/10.1016/0001-6160(89)90211-3).
- [153] H. Schnabl, Zur Theorie der Wasserstofflöslichkeit in Legierungen mit MgCu₂-Struktur, *Berichte Der Bunsengesellschaft Für Physikalische Chemie* 68 (1964) 549–557. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/bbpc.19640680607>.
 - [154] Y. Ebisuzaki, M. O’Keeffe, The solubility of hydrogen in transition metals and alloys, *Progress in Solid State Chemistry* 4 (1967) 187–211. [https://doi.org/10.1016/0079-6786\(67\)90008-8](https://doi.org/10.1016/0079-6786(67)90008-8).
 - [155] Y. Ebisuzaki, W.J. Kass, M. O’Keeffe, Diffusion and solubility of hydrogen in single crystals of nickel and nickel-vanadium alloy, *J Chem Phys* 46 (1967) 1378–1381. <https://doi.org/10.1063/1.1840860>.
 - [156] R.B. McLellan, Solid solutions of hydrogen in gold, silver and copper, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 34 (1973). [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(73\)80022-8](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(73)80022-8).
 - [157] L. Yang, R.B. McLellan, The solubility of hydrogen in Ni₃Al, *Acta Metallurgica et Materialia* 42 (1994) 3993–3996. [https://doi.org/10.1016/0956-7151\(94\)90176-7](https://doi.org/10.1016/0956-7151(94)90176-7).
 - [158] K. Kiuchi, R.B. McLellan, The solubility and diffusivity of hydrogen in well-annealed and deformed iron, *Acta Metallurgica* 31 (1983) 961–984. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(83\)90192-X](https://doi.org/10.1016/0001-6160(83)90192-X).
 - [159] J.C. Langeberg, R.B. McLellan, Thermodynamics of b.c.c. solid solutions of hydrogen in niobium, vanadium and tantalum, *Acta Metallurgica* 21 (1973) 897–902. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(73\)90147-8](https://doi.org/10.1016/0001-6160(73)90147-8).
 - [160] W.A. Oates, R.B. McLellan, The solubility of hydrogen in molybdenum, *Scripta Metallurgica* 6 (1972) 349–352. [https://doi.org/10.1016/0036-9748\(72\)90201-3](https://doi.org/10.1016/0036-9748(72)90201-3).
 - [161] W.J. Arnoult, R.B. McLellan, Thermodynamics of transition metal-hydrogen solid solutions, *Acta Metallurgica* 21 (1973) 1397–1403. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(73\)90089-8](https://doi.org/10.1016/0001-6160(73)90089-8).
 - [162] S.W. Stafford, R.B. McLellan, The solubility of hydrogen in nickel and cobalt, *Acta Metallurgica* 22 (1974) 1463–1468. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(74\)90107-2](https://doi.org/10.1016/0001-6160(74)90107-2).
 - [163] R.B. McLellan, W.A. Oates, The solubility of hydrogen in rhodium, ruthenium, iridium and nickel, *Acta Metallurgica* 21 (1973) 181–185. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(73\)90001-1](https://doi.org/10.1016/0001-6160(73)90001-1).
 - [164] R.B. McLellan, P.L. Sutter, Thermodynamics of the Hydrogen-Nickel System., *Perspect in Hydrogen in Met* 32 (1986) 57–63. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-034813-1.50011-5>.

- [165] A. Machida, H. Saitoh, H. Sugimoto, T. Hattori, A. Sano-Furukawa, N. Endo, Y. Katayama, R. Iizuka, T. Sato, M. Matsuo, S.I. Orimo, K. Aoki, Site occupancy of interstitial deuterium atoms in face-centred cubic iron, *Nat Commun* 5 (2014) 2–5. <https://doi.org/10.1038/ncomms6063>.
- [166] L. Ismer, T. Hickel, J. Neugebauer, Ab initio study of the solubility and kinetics of hydrogen in austenitic high Mn steels, *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* 81 (2010) 20–23. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.094111>.
- [167] J. Yamabe, O. Takakuwa, H. Matsunaga, H. Itoga, S. Matsuoka, Hydrogen diffusivity and tensile-ductility loss of solution-treated austenitic stainless steels with external and internal hydrogen, *Int J Hydrogen Energy* 42 (2017) 13289–13299. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.055>.
- [168] Y. Yagodzinsky, O. Todoshchenko, S. Papula, Hydrogen solubility and diffusion in austenitic stainless steels studied with thermal desorption spectroscopy, in: *Steel Res Int*, 2011. <https://doi.org/10.1002/srin.201000227>.
- [169] X. Zhou, W.A. Curtin, First principles study of the effect of hydrogen in austenitic stainless steels and high entropy alloys, *Acta Mater* 200 (2020) 932–942. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.09.070>.
- [170] S.C. Marques, A.V. Castilho, D.S. dos Santos, Effect of alloying elements on the hydrogen diffusion and trapping in high entropy alloys, *Scr Mater* 201 (2021) 113957. <https://doi.org/10.1016/J.SCRIPTAMAT.2021.113957>.

第2章 Cr/Ni 原子による水素溶解エネルギー変化の第一原理計算

2.1 緒言

第1章では、水素による材料特性の低下(水素脆化)に関する代表的なメカニズムと、BCC および FCC 構造を持つ材料における水素脆化の発現について詳細をまとめた。その中で Fe-Cr-Ni 系安定オーステナイト系ステンレス鋼においては固溶水素濃度の増大に伴って強度延性バランスが向上することを示した[1,2]。この機械的特性の向上は、固溶水素濃度を通してオーステナイト鋼の主要な合金である Cr/Ni 量に強く依存する[2-5]。Nishida らによれば、Cr 量の増大に伴い固溶水素濃度が同じ水素チャージ条件(100 MPa, 573 K, 200 h)においても固溶水素濃度が増大することが示されている。一方で Ni 量の増大は逆に固溶水素濃度を低下させる傾向が同様に示されている[2]。しかし Ide らは、Fe-Ni 合金において Ni 量増大に伴って固溶水素濃度が上昇することを確認しており、これは Nishida らによって確認された結果とは逆の傾向である[4]。つまり Fe-Cr-Ni オーステナイト合金の Cr/Ni 量の変化により同じ水素チャージ条件においてもより多量の水素を固溶するようになり、水素による正の影響が増大する。この水素による機械的特性への正の効果を最大化するためには、水素原子と合金成分、特に Cr/Ni 原子の相互作用を原子スケールで理解する必要がある。

第1章で詳細に述べた密度汎関数理論(DFT)に基づく第一原理計算は、金属原子と水素原子の原子スケールでの相互作用を定量的に評価するのに適した方法の1つである。そのため、様々な合金成分原子と水素原子間の相互作用が第一原理計算を用いて評価されてきた[6-9]。Zhou らは、第一原理計算を用いて、Fe-Cr-Ni オーステナイト系ステンレス鋼(AISI SUS304 および SUS316L)、CoCrFeMnNi ハイエントロピー合金中の八面体位置において、局所的な合金成分と磁気特性の違いにより水素溶解エネルギーが異なる値を示すことを明らかにした[7]。これは水素原子の安定度が、その近傍の金属原子の種類によって異なることを意味している。各合金成分原子と水素原子の相互作用として、Hirata らは、BCC, HCP 及び FCC-Fe における Cr/Ni/Mn 原子近傍での水素溶解エネルギー及び水素の拡散速度の導出を行い、FCC-Fe においては $\text{Cr} > \text{Ni} > \text{Mn}$ の順に水素原子をトラップする効果が高いことを報告している[6]。Mn による水素原子トラップの効果は別研究においても示されている[10,11]。Cr/Ni 原子と水素原子の相互作用については、特にトラップ効果が強いと考えられる Cr がハイエントロピー合金中[8]や純 Ni 中[12]中でも、水素原子を引き付ける効果が強い可能性が指摘されている。一方で FCC-Fe 中における効果は、Cr1 原子と水素原子の関係についての評価しかなされておらず、Cr 量が比較的高いオーステナイト鋼の水素固溶度について定量的に評価することができない。また、Ni 原子と水素原子の相互作用については、Fe-Ni 系と Fe-Cr-Ni 系において、Ni 量の増加が水素固溶度に与える影響の傾向が異なることを説明できる必要がある。この現象に関して、Nishida らは、Cr 原子近傍での水素原子の安定化を Ni 原子が抑制する可能性を指摘しているが[2]、そのような効果はこれまで確認されていない。つまり、Fe-Cr-Ni 系の水素固溶特性について定量的な評価を行うには、Cr/Ni 原子-水素原子間相互作用について、まず Cr/Ni 原子の単体の効果、それらの原子数変化に伴う変化、

さらに両原子間の相互作用について定量的に評価する必要がある。しかし、特定の溶質原子が水素原子に対して与える影響に関する研究の多くは単一の溶質原子の研究に偏っており、複数原子の水素に対する影響の相互作用について定量的にまとめた研究は存在しない。さらに上述した通り、Fe-Cr-Ni 系における水素原子に対する Cr/Ni 原子の影響の評価は決して充実していない。

したがって本章では、Fe-Cr-Ni オーステナイト合金の水素固溶度に対する Cr/Ni の寄与を、Fe-Cr-Ni 系の格子間位置における水素溶解エネルギーを第一原理計算により導出することで評価した。水素溶解エネルギーとは、水素原子を金属内部に侵入させるのに必要なエネルギーであり、この値の減少が水素原子の安定度上昇並びに水素固溶度上昇につながる。Cr/Ni 原子がその近傍で水素溶解エネルギーをどのように変化させるかをエネルギー的に評価することで、Cr/Ni 原子と水素原子の原子スケールでの相互作用を評価した。

2.2 計算方法

2.2.1 第一原理計算による水素溶解エネルギー計算の計算条件

本研究では第一原理計算パッケージの VASP コードを用いて計算を行った[13–15]。交換相関相互作用には GGA-PBE[16]を用いた。波動関数は PAW 法[17]を使用し、平面波により展開した。各計算に用いた原子構造は FCC 構造の $2 \times 2 \times 2$ の 32 原子スーパーセルとした。ブリルアンゾーン内の積分は Monkhorst-Pack の K-point メッシュを用いて実行し[18]、K-point はすべての構造において $6 \times 6 \times 6$ とした。トータルエネルギー差が 10^{-6} eV 以下となることを収束条件とし、平面波展開のカットオフエネルギーは 360 eV、1 次の占有平滑化法[19]の smearing パラメータは 0.2 eV とした。結晶構造の描写には VESTA(Visualization for Electric and Structural Analysis)を用いた[20]。

本研究で導出する水素溶解エネルギーは、 $\text{Fe}_{32-n}\text{X}_n$ ユニットセル中を例に以下の式で定義される。

$$E_{\text{ab}} = E_{\text{tot}}[\text{Fe}_{32-n}\text{X}_n\text{H}_1] - E_{\text{tot}}[\text{Fe}_{32-n}\text{X}_n] - \frac{1}{2}E_{\text{tot}}[\text{H}_2] + E_{\text{ZP}} \quad (2.1)$$

$$E_{\text{ZP}} = \frac{1}{2}h\nu - \frac{1}{2}ZPE[\text{H}_2] \quad (2.2)$$

$E_{\text{tot}}[\text{Fe}_{32-n}\text{X}_n\text{H}_1]$, $E_{\text{tot}}[\text{Fe}_{32-n}\text{X}_n]$, $E_{\text{tot}}[\text{H}_2]$ はそれぞれ $\text{Fe}_{32-n}\text{X}_n\text{H}_1$, $\text{Fe}_{32-n}\text{X}_n$ 並びに水素分子 H_2 のトータルエネルギーであり、原子位置とセル体積、形状すべてに対して構造緩和を行っている。 E_{ZP} は水素原子のゼロ点振動エネルギーの補正項であり、 h , ν はそれぞれプランク定数、水素原子振動数を表し、 $ZPE[\text{H}_2]$ は水素分子のゼロ点振動エネルギーである。

2.2.2 Cr/Ni 原子による第一近接位置から第四近接位置における水素溶解エネルギー変化

Cr/Ni 原子による水素溶解エネルギー変化を評価するために、ユニットセル中の座標(0.5 0.5 0.5) の Fe 原子を Cr/Ni 原子に置換することによる、その原子近傍における水素溶解エネルギーを評価した。Fig.2-1 に Fe_{31}X_1 (X = Fe, Cr, Ni)ユニットセルと、水素溶解エネルギーを導出した水素原子座標を示す。ユニットセルの磁気構造は、Fig.2-2(a)に示す Antiferromagnetic double layer (AFMD)を用いた。各磁気構造の詳細は 2.2.2 節に記載し、Fig.2-1 内では各金属原子が持つ磁気モーメントの記載は省略している。Fig.2-1(a), (b), (c), (d)がそれぞれ、X = Cr, Ni の場合において実際に水素溶解エネルギーを計算した座標(0.5 0.5 0.5)におけるX原子に対する第一近接位置(1NN)から第四近接位置(4NN)に対応する八面体位置を示す。第一近接位置においては、Cr/Ni 原子に対する水素原子の相対位置が異なる 3 か所(1:(0.5 0.5 0.25), 2:(0.25 0.5 0.5), 3:(0.5 0.5 0.75))において水素溶解エネルギーを計算した。第二近接位置から第四近接位置までは、Fig.2-2(a)に示す AFMD 中の内向き(inward)および外向き(outward)の磁気構造に相当する 2 か所の八面体位置でそれぞれ計算を行った。X = Fe の場合は、1NN から 4NN の区別が inward および outward の磁気構造以外につかないため、Fig.2-1(b)で示した八面体位置における水素溶解エネルギーのみを計算した。

2.2.3 ユニットセルと水素原子位置

本研究で用いたユニットセル $\text{Fe}_{32-n}\text{X}_n$ ではX=Cr, Ni であり、n=0, 1, 2, 32 となる。n=0 が純 FCC-Fe を意味し、n=1, 2 が 1 原子ないし 2 原子の Fe 原子を Cr/Ni 原子で置換した Fe-Cr, Fe-Ni 系を意味する。置換した Cr/Ni 原子近傍の格子間位置に水素原子を配置し($\text{Fe}_{32-n}\text{X}_n\text{H}_1$)、水素溶解エネルギーに対する Cr/Ni 原子への影響を評価した。また n=32 は純 Cr 及び純 Ni であり(Cr_{32} , Ni_{32})、Cr/Ni の水素溶解エネルギーに対する intrinsic な影響を評価するために計算を行った。これらの金属原子はそれぞれの磁気モーメントを持ち、ユニットセル全体として特異な磁気構造を持つ。絶対零度における純 FCC-Fe の磁気構造は、最安定構造としてらせん構造[21]と呼ばれる磁気構造をとることが知られている。しかし、今回の計算では計算コスト削減のため、各金属原子の磁気モーメントを up-spin と down-spin の 2 種類とし、Fig.2-1 に示す 4 種の磁気構造を用いた。このとき Fe, Cr, Ni の初期磁気モーメントはそれぞれ $\pm 3.0 \mu_B$, $\pm 5.0 \mu_B$, $\pm 1.0 \mu_B$ (+は up-spin, -は down-spin) とした。Fig.2-1(a)はらせん構造とトータルエネルギー・格子定数が同等な磁気構造である AFMD (Antiferromagnetic double layer)[22]であり、 Ni_{32} を除くすべてのユニットセルに対して適用した。また、水素溶解エネルギーに対する磁気モーメントの影響を検討するため、Fig.2-1(b)に示す各構成原子すべての磁気モーメントを $0 \mu_B$ とした NM (Non-magnetic)の磁気構造も Ni_{32} を除くすべてのユニットセルに対して適用し、水素溶解エネルギーを計算した。 Ni_{32} は、純 Ni が強磁性を示すことから、Fig.2-1(c)に示す FM (Ferromagnetic)を適用して計算をおこなった。さらに Cr_{32} においては AFMD, NM 以外に FM 並びに、Fig.2-1(d)の AFMS (Antiferromagnetic single layer)を適用した。計算後の各原子の磁気モーメント(within PAW

sphere)はFeがup スピン, down スピンともに絶対値が $2.03 \mu_B$ となり, Cr, Ni は1原子置換と2原子置換で異なるもののそれぞれ $\pm 0.23 \mu_B$, $\pm 0.95 \mu_B$ の間の値となり先行研究と整合することを確認している[23,24]. また Ni_{32} においては, 初期磁気モーメントが $1.0 \mu_B$ が構造緩和の結果 $0.642 \mu_B$ に変化した. この値は, 過去研究($0.641 \mu_B$ [25])と一致している. さらに, Cr_{32} のすべての磁気構造(AFMD, NM, AFMS)において, 各原子の磁気モーメントは $0\mu_B$ に変化した, 先行研究の値と一致した[25].

これらの格子サイトは原子置換や磁気構造の影響を受けて磁氣的, 化学的に異なるサイトとして扱う必要があり, すべてのパターン(八面体位置: 41 種類, 四面体位置: 30 種類)に対して水素溶解エネルギーの計算を行った.

2.2.4 水素溶解エネルギー中の弾性エネルギーおよび化学的エネルギー

Fig.2-3 に, 水素溶解エネルギー中の弾性エネルギー及び化学的エネルギーの概念図を示す. 水素溶解エネルギーは弾性エネルギーと化学的エネルギーに分割可能であり, 弾性エネルギーは水素原子の侵入に伴う局所的な格子ひずみに起因するもので, 化学的エネルギーは水素原子侵入に伴う電子密度分布の変化に起因する. それぞれを弾性エネルギー E_{ab}^{ela} , 化学的エネルギー E_{ab}^{chem} とし, 以下の式で定義した.

$$E_{ab}^{\text{ela}} = E_{\text{tot}}^{\text{pulloutH}}[\text{Fe}_{32-n}\text{X}_n] - E_{\text{tot}}[\text{Fe}_{32-n}\text{X}_n] \quad (2.3)$$

$$E_{ab}^{\text{chem}} = E_{ab} - E_{ab}^{\text{ela}} - E_{\text{ZP}} \quad (2.4)$$

$E_{\text{tot}}^{\text{pulloutH}}[\text{Fe}_{32-n}\text{X}_2]$ は $\text{Fe}_{32-n}\text{X}_n\text{H}_1$ ユニットセルから水素原子を取り除き, 金属原子位置を固定した状態で計算したトータルエネルギーである. 両エネルギーの Cr/Ni 原子による変化から, Cr/Ni 原子による水素溶解エネルギー変化がどちらのエネルギー変化に起因するかを検討し, 水素溶解エネルギー変化の原因を考察した.

2.2.5 水素溶解エネルギーに対する Cr/Ni 原子の影響の相互作用

Fe-Cr-Ni 三元系における Cr/Ni 原子の水素溶解エネルギーに対する影響の相互作用を評価するため, 水素原子を(0.5 0.5 0.25)に配置し, 周囲の八面体位置を構成する Fe 原子を Cr/Ni に置換した状態における水素溶解エネルギーを計算した. 八面体位置を構成する Cr/Ni 原子の水素原子に対する相対位置の関係から, Fe-Cr-Ni 三元系における八面体位置は 189 通りに分けられる. それらすべてにおける水素溶解エネルギー計算して総合的に評価することで Cr/Ni 原子の水素溶解エネルギーへの影響間に働く相互作用を定量的に評価した.

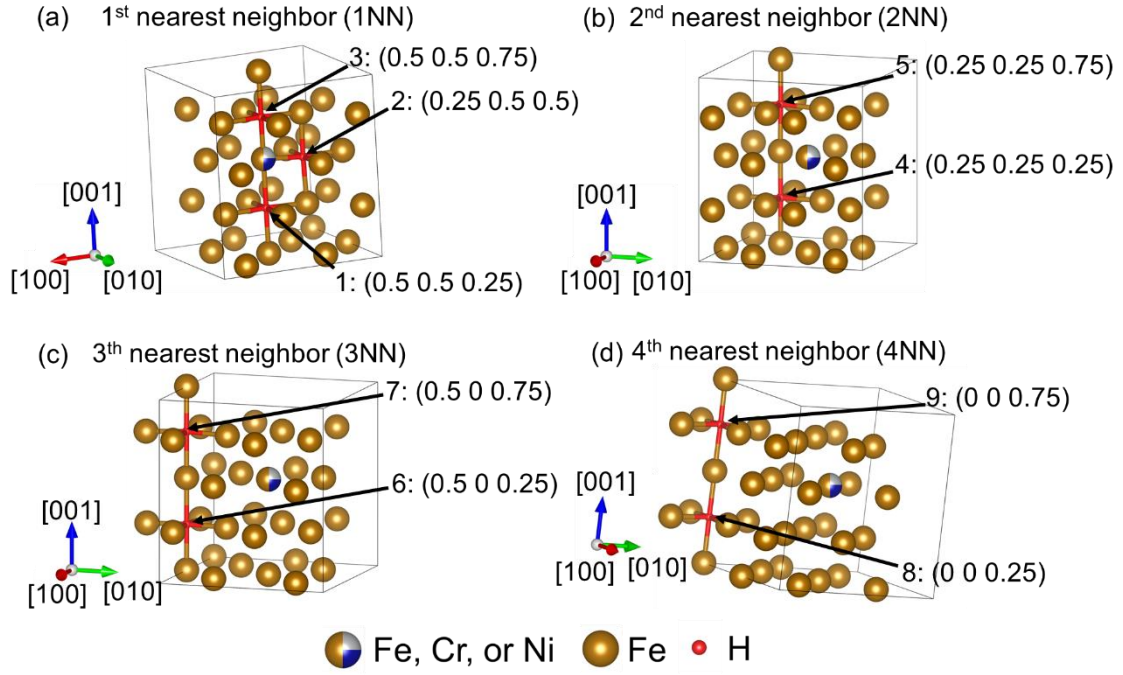


Fig.2-1 The atomic configuration for the unit cells and the location of the H atoms. (b) The location of the H atoms corresponds to the (a) 1st, (b) 2nd, (c) 3rd, and (d) 4th nearest neighbor (1NN to 4NN) in $\text{Fe}_{31}(\text{Cr}, \text{Ni})_1$ unit cell. The brown and red spheres represent Fe and H atoms, respectively. The brown, blue, and silver spheres do the Fe, Cr, or Ni atoms. The magnetic state is the AFMD state in Fig.2-2(a), however, the arrow of the up- and down-spin was omitted.

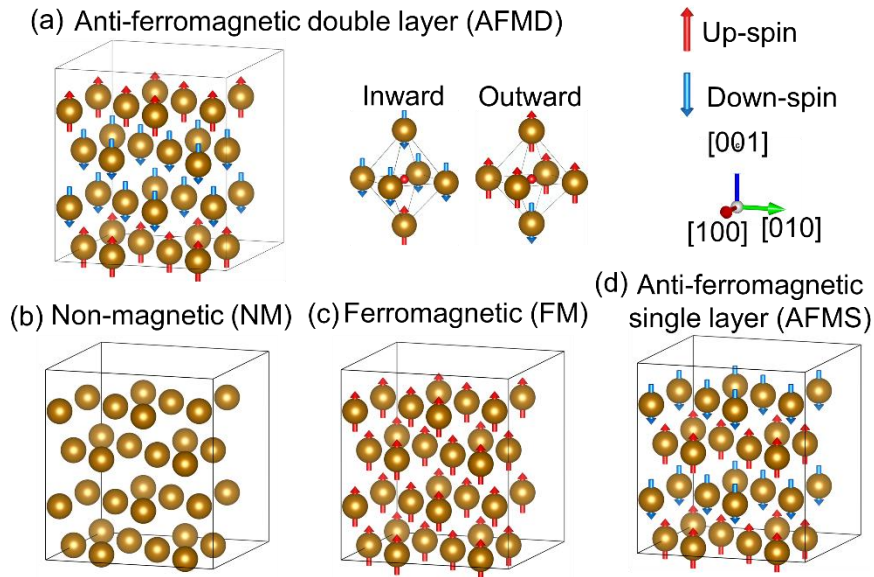


Fig. 2-2 The magnetic state of the unit cell with 32 atoms. (a) Antiferromagnetic double layer (AFMD), and inward magnetic state of Octahedral site (O-site) and outward one. (b) Non-magnetic (NM), (c) Ferromagnetic (FM), and (d) Antiferromagnetic single layer (AFMS) state. The up and down arrows

in AFMD, FM, and AFMS represent up- and down-spin.

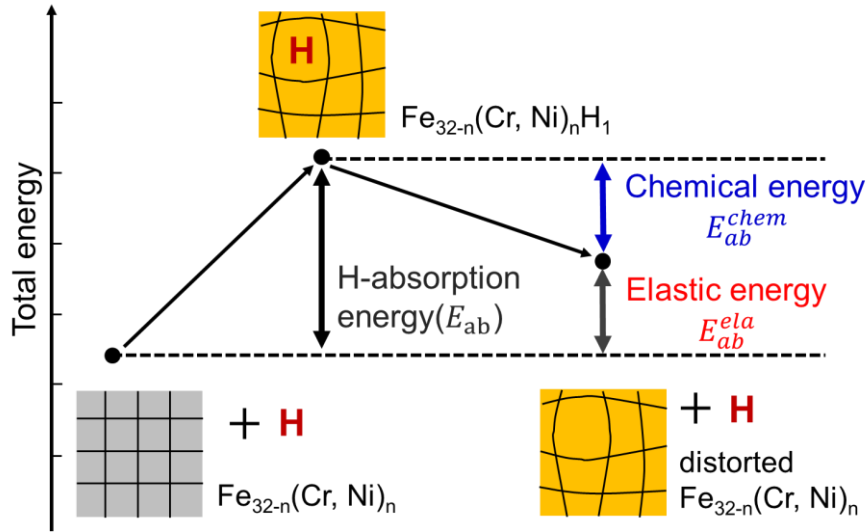


Fig. 2-3 Schematic illustration of the hydrogen absorption energy (H-absorption energy) and elastic and chemical energy in $\text{Fe}_{32-n}\text{X}_n$ system.

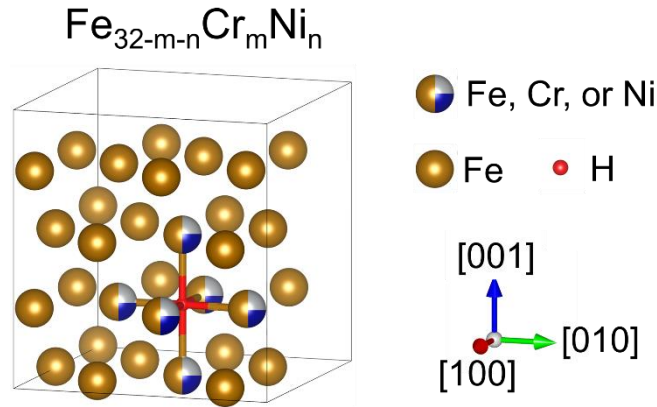


Fig. 2-4 Schematic illustration of the $\text{Fe}_{32-m-n}\text{Cr}_m\text{Ni}_n$ system. The magnetic state is the AFMD state in Fig.2-2(a), however, the arrow of the up- and down-spin was omitted.

2.3 計算結果と考察

2.3.1 計算条件の妥当性

本研究で定めた計算条件が、水素溶解エネルギーの計算を行う上で妥当であるかを検討するために、原子数、 k 点、カットオフエネルギーを変化させてそれぞれの条件で水素溶解エネルギーを計算し比較した。まず、カットオフエネルギーを 360 eV に固定した状態で原子サイズを 4 原子($1 \times 1 \times 1$ ユニットセル)、32 原子($2 \times 2 \times 2$ ユニットセル)、108 原子($3 \times 3 \times 3$ ユニットセル)に変えて、磁気構造を非磁性状態(NM)として水素溶解エネルギーを計算した。このとき、 k 点はそれぞれのユニットセルで $12 \times 12 \times 12$, $6 \times 6 \times 6$, $4 \times 4 \times 4$ とした。その結果、

水素溶解エネルギーはそれぞれ 4 原子ユニットセルで 0.145 eV, 32 原子で 0.066 eV, 108 原子で 0.082 eV となった. 32 原子と 108 原子において水素溶解エネルギーは 10^{-1} eV オーダーで一致したことから, 計算コストも考慮して, 32 原子の $2 \times 2 \times 2$ ユニットセルが水素溶解エネルギーを精度よく計算する上で十分であると結論付けた. 次に Table 1 に 32 原子ユニットセルを固定した状態で, k 点及びカットオフエネルギーを変更した場合の水素溶解エネルギーの計算結果をまとめる. この際磁気構造は AFMD を用いている. 計算条件を変えても, 水素溶解エネルギーは 10^{-1} eV オーダーで一致し, 先行研究の値ともよく一致した. (0.09 eV (Nazarov et al.) [26], and 0.13 eV (Ismer et al.) [27]). したがって本研究の計算条件である 32 原子 $2 \times 2 \times 2$ ユニットセル及び k 点 $6 \times 6 \times 6$, カットオフエネルギーを 360 eV が Cr/Ni 原子による水素溶解エネルギー変化を導出するうえで十分な精度の条件であると結論づけ, 本章のすべての計算をこの条件で行った.

Table 1. H-absorption energy of the unit cell consisting of 32 atoms with various K-point and cutoff energy without the zero-point energy correction.

Condition	K-point	cutoff energy (eV)	H-absorption energy (eV)
Employed conditions	$6 \times 6 \times 6$	360	0.132
K-point (1)	$7 \times 7 \times 7$	360	0.138
K-point (2)	$8 \times 8 \times 8$	360	0.139
K-point (3)	$9 \times 9 \times 9$	360	0.138
cutoff energy (1)	$6 \times 6 \times 6$	400	0.132
cutoff energy (2)	$6 \times 6 \times 6$	500	0.123
cutoff energy (3)	$6 \times 6 \times 6$	600	0.122

2.3.2 Cr/Ni 原子近傍の 1NN から 4NN における水素溶解エネルギー

Fig.2-5 (a)と(b)は, それぞれ Fe_{31}X_1 ($\text{X} = \text{Cr, Ni}$)の 1NN~4NN における水素溶解エネルギーを示している. まず, 水素溶解エネルギーの値の基準として純 FCC-Fe である Fe_{32} における水素溶解エネルギーを計算すると, 2 か所の水素溶解エネルギーが共に 0.186 eV となった. 八面体位置が持つ磁気構造の違い(inward/outward)は, 水素溶解エネルギーに対して影響を及ぼさなかった. したがって純 FCC-Fe 中の水素溶解エネルギーを 0.186 eV とし, この値を全体の基準とした. Fig.2-5 内ではこの値を 0 としている. その結果, Fe_{31}X_1 ($\text{X} = \text{Cr, Ni}$) 中の水素溶解エネルギーは 4NN を除くすべての八面体位置で負の値となった. 特に 1NN における水素溶解エネルギーの Cr 原子と Ni 原子による減少は, 2NN と 3NN に比べてより顕著であった. Cr/Ni 原子はその近傍で水素溶解エネルギーを減少させ, 特に隣接位置においてその効果が顕著となり, 水素原子との原子間距離の増大に伴ってその影響が減少していくといえる. 1NN における Cr 原子によるこれらの減少は八面体位置中の Cr 原子の位置にかかわらずほぼ同じ値であったのに対して, Ni 原子による減少は, 3 種の 1NN それぞれで

その影響が異なっていた。水素原子座標が 1NN-2:(0.25 0.5 0.5)のときに最も水素溶解エネルギーが減少した一方で 1NN-3:(0.5 0.5 0.75)の場合はほとんど変化しなかった。この原因については 4 章において詳細に検討するが、Ni 原子による八面体位置の局所的な磁気構造の変化がその原因と考察される。

この結果から、合金中の水素原子が周囲の Cr/Ni 原子から受ける影響について検討すると、 $\text{Fe}_{31}\text{Cr}_1$ 中で水素原子は 1NN に優先的に配置するのが安定であるため、Cr 原子による水素溶解エネルギー減少は特に水素原子に隣接する Cr 原子による影響が顕著であり、それより原子間距離が長い Cr 原子による水素溶解エネルギー減少はその効果が比較的小さいといえる。一方で、 $\text{Fe}_{31}\text{Ni}_1$ においては、水素原子によって 1NN-1 と 1NN-2 が占有されている場合、後続の水素原子は 1NN-3 よりも水素溶解エネルギーの低い 3NN-6 で安定化する傾向がある。しかし、実験結果[14,15]によると、水素の占有率は 10^{-2} のオーダーであり、およそ 100 個の八面体位置あたり 1 個の水素原子が占有することになる。したがって 1NN-1 と 1NN-2 がすべて複数の水素原子によって完全に占有される状態にはならず、水素原子が 3NN-6 を占有することは事実上発生しえないといえる、つまり Ni 原子による水素溶解エネルギー変化も隣接する Ni 原子による影響が最も大きいといえる。

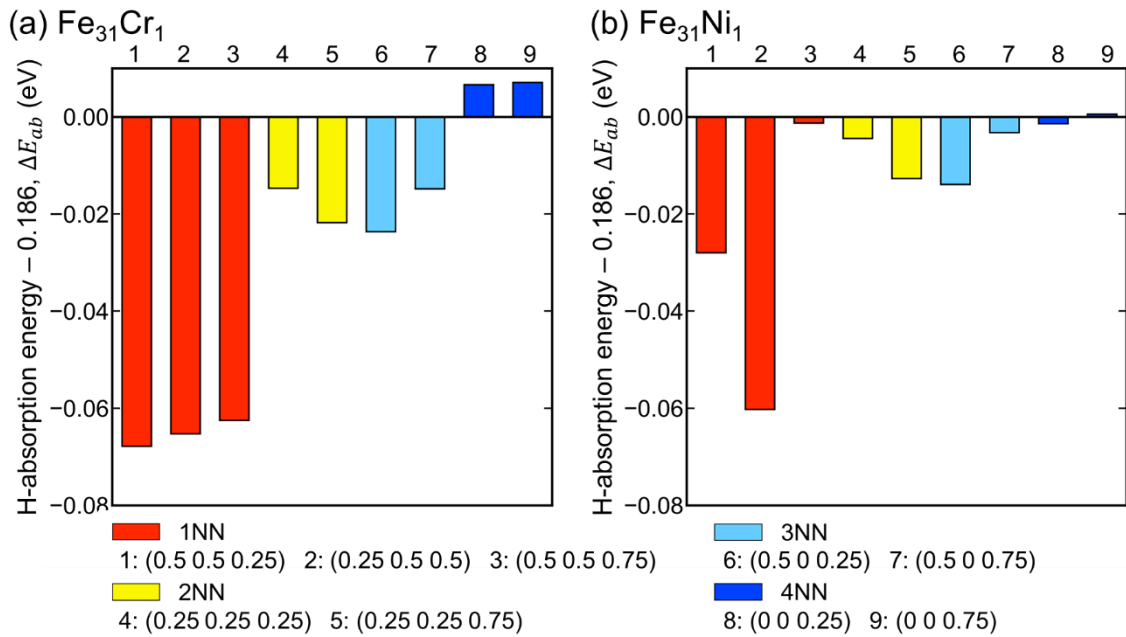


Fig. 2-5 The H-absorption energy at 1NN to 4NN in (a) $\text{Fe}_{31}\text{Cr}_1$ and (b) $\text{Fe}_{31}\text{Ni}_1$. That in Fe_{32} (0.186 eV) was defined as 0 eV. The red, yellow, light blue and blue bars represent the H-absorption energy at 1NN, 2NN, 3NN, and 4NN, respectively.

2.3.3 八面体位置および四面体位置における水素溶解エネルギー

2.3.2 節で, Cr/Ni 原子により水素溶解エネルギーが減少し, 特に隣接する Cr/Ni 原子によるこの効果が顕著であることが示された. したがって本節では, 八面体位置および四面体位置を構成し, 水素原子に隣接する Cr/Ni 原子数が変化した際の水素溶解エネルギー変化を評価する. Figs. 2-6 及び 2-7 はそれぞれ八面体位置および四面体位置における水素溶解エネルギーを示す. ゼロ点振動エネルギー E_{ZP} はハッチを付けた棒で示し, 上向きもしくは下向き矢印は各金属原子の up-spin 及び down-spin を示す. まず Fig. 2-6 の八面体位置において, 水素溶解エネルギーは $\text{Fe}_{31}\text{Cr}_1$ における最小値が 0.118 eV, $\text{Fe}_{31}\text{Ni}_1$ では 0.125 eV で最小となり, $\text{Fe}_{31}\text{Cr}_2$ では 0.049 eV, $\text{Fe}_{31}\text{Ni}_2$ では 0.096 eV であった. いずれも Fe_{32} における値 (0.186 eV) と比較してより小さな値であり, 2.3.2 節と同様 Cr/Ni 原子により水素溶解エネルギーが減少した. Cr 原子による水素溶解エネルギー減少が Ni 原子による効果と比較してより大きく, また Cr/Ni 原子の増加に伴って水素溶解エネルギーがより減少した. 水素原子近傍の Cr/Ni 原子数の増加, 特に Cr 原子数の増加により水素溶解エネルギーが著しく低下すると考えられる. 水素溶解エネルギー低下は水素固溶度の上昇につながるため, Fe-Cr-Ni オーステナイト合金において, Cr 含有量が高く, また高い Cr/Ni 比を持った合金において, 固溶水素濃度が高くなるという実験結果と一致する[2].

Fig.2-6(a)の Type1 と Type2 の磁気構造を持つ八面体位置を比較すると, Type1 は up-spin と down-spin を持つ原子数の比が 5:1 であり, Type2 は逆に 1:5 で spin がすべて上下反転した関係にある. Fe_6 において両者の間に水素溶解エネルギーに差はなく, 2.2.2 節と同様の傾向を示した. Fe_5Ni_1 と Fe_5Cr_1 においても, Cr/Ni 原子の水素原子に対する相対位置が等しい Type1-1 と 2-1, 1-2 と 2-2, 3-1 と 3-2 を比較することにより, 同じく Type1 と 2 の間で水素溶解エネルギーに差が現れず, Fig.2-6(b)の Fe_4Ni_2 と Fe_4Cr_2 においても同様の傾向が示された. したがって, 隣接する Cr/Ni 原子による水素溶解エネルギー減少に関して, 磁気モーメントの上下反転は水素溶解エネルギーに影響を与えないことが分かる. 一方で Type3 の非磁性状態における水素溶解エネルギーは, Fe_6 においては AFMD における結果と比較して低い値を示した. Ismer は, 磁気構造と水素溶解エネルギーの関係について, 特に Fe-Mn 系においても同様に非磁性環境で水素溶解エネルギーが低下することを確認している[11]. また Nazarov らも FCC-Fe 系において同様の結果を得ている[24]. 彼らは, AFMD などの磁性環境における水素原子安定度の低下に関して, 八面体位置を構成する 6 つの金属原子が持つ up-spin と down-spin の比が 5:1 もしくは 1:5 で偏っていることをその原因として提案した. 周囲の金属原子の spin の向きの偏りにより水素原子自体が磁気モーメントを持ち, 隣接する金属原子と反発することによって位置が八面体位置中央からずれ, 安定度が低下することが原因と考察した. 実際に本研究においても AFMD の磁気構造においては $\text{Fe}_{32-n}\text{X}_n$ すべての場合において水素原子位置が八面体位置中央からずれており, 一方で NM においては中心位置に存在している. これにより, 水素原子は非磁性環境においてより安定し, 水素溶解エネルギーが低下すると考えられる. 置換原子の位置と水素溶解エネルギーの関係とし

て、八面体位置中における Ni の位置が異なると、Ni 原子による水素溶解エネルギー減少幅は大幅に異なった。一方で $\text{Fe}_{31}\text{Cr}_1$ においては、Cr 原子の位置は水素溶解エネルギー変化幅に影響を与えず、 $\text{Fe}_{30}\text{Cr}_2$ ではその影響は軽微であった。このように、Cr と Ni は E_{ab} の減少に異なる形で寄与しているようである。この詳細については第 4 章にて検討する。

Fig.2-7 に四面体位置における水素溶解エネルギーの計算結果を示す。(a), (b) それぞれに Fe_{31}X_1 と Fe_{31}X_2 における結果を示している。 Fe_{32} , $\text{Fe}_{31}\text{Cr}_1$, $\text{Fe}_{31}\text{Ni}_1$ における水素溶解エネルギーの最小値はそれぞれ 0.49 eV, 0.42 eV, 0.45 eV であり、 $\text{Fe}_{30}\text{Cr}_2$, $\text{Fe}_{30}\text{Ni}_2$ においてはそれぞれ 0.39 eV, 0.43 eV であった。この時、 $\text{Fe}_{31}\text{Ni}_2$ の Type2-2, 3-2 は構造緩和中に水素原子位置が大幅に変化して四面体位置では無くなっているため除外している。置換元素 (Cr または Ni) にかかわらず四面体位置の水素溶解エネルギーは八面体位置の値よりも大幅に高いことが分かる。過去の研究で報告されているように、八面体位置は水素原子の安定位置として機能し[28]、四面体位置は拡散経路として機能する[11]。したがって平衡状態においては格子間水素原子のほとんどが八面体位置に存在すると結論付けられる。

四面体位置における水素溶解エネルギー変化と八面体位置における変化の傾向の違いとして、磁気構造の違いに起因する水素溶解エネルギー変化がある。四面体位置の局所的な磁気構造には、すべての磁気モーメントの向きが等しい Type1 と、up-spin 及び down-spin を 2 つずつ含んだ Type2 と Type3, NM 中における Type4 がある。この中で、すべての四面体位置において、八面体位置では最も水素原子が安定した非磁性環境よりも Type1 が最も水素溶解エネルギーが低い傾向が見られた。つまり四面体位置においては、局所的に FM 構造に近い状態において水素原子が最も安定すると結論付けられる。同様の結果が先行研究で確認されているが[24]、その原因については記述されていない。ここで Ismer は、Fe-Mn 系において、格子定数を 3.6 Å まで伸ばした状態で FM と AFMD における水素溶解エネルギーを比較し、FM 状態で水素溶解エネルギーがより低いことを確認している。つまり Type1 において水素溶解エネルギーが最も低い値を示すのは、水素原子が AFMD 磁気状態よりも FM 状態を好む傾向があるためといえる。

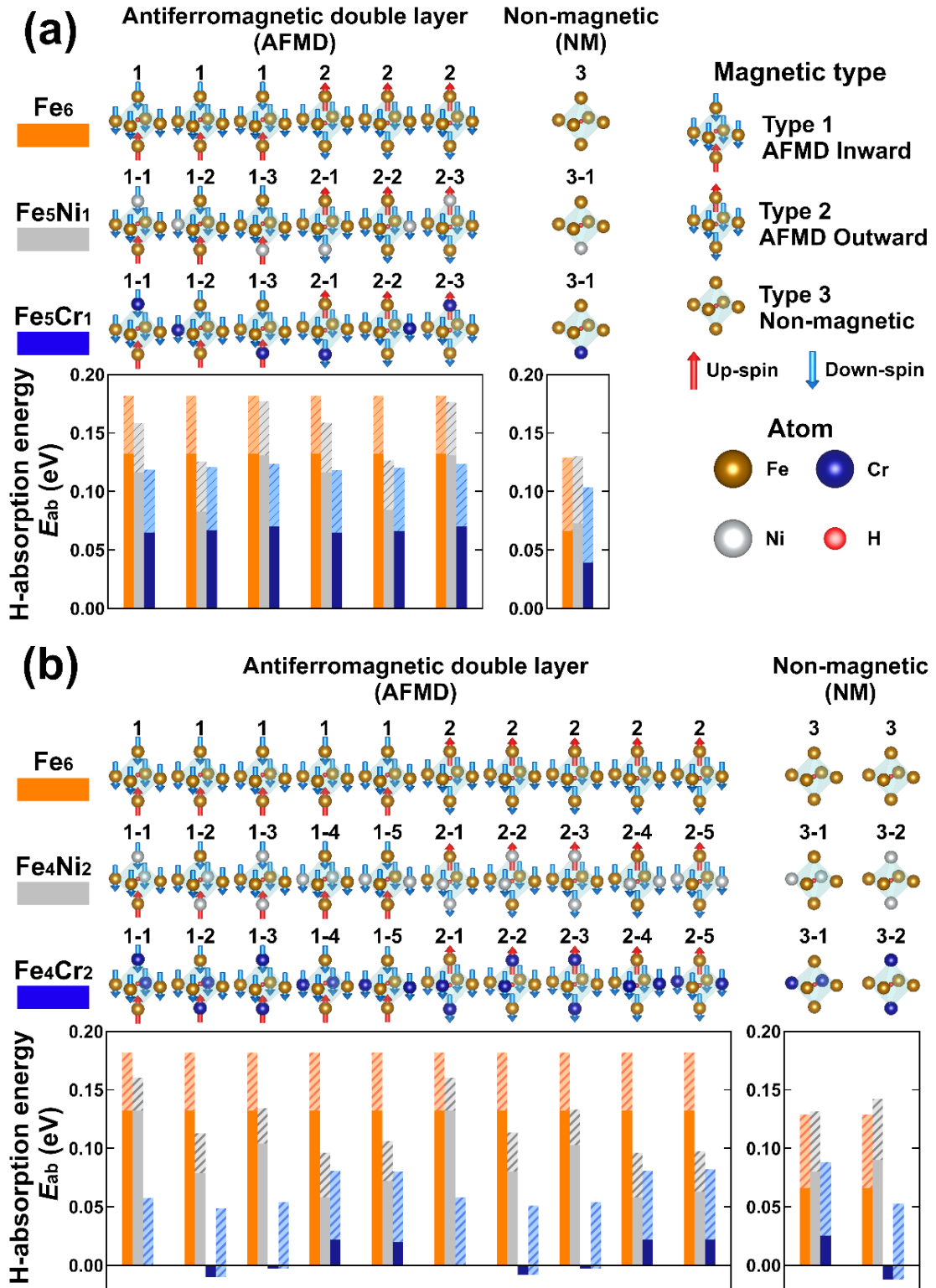


Fig. 2-6 H-absorption energy, E_{ab} , at the O-sites of (a) Fe_{31}X_1 and (b) Fe_{30}X_2 (X: Fe, Ni, Cr) in the AFMD and NM states. Up and down arrows in the AFMD state represents the up- and down-spin. The part of zero-point energy correction, E_{ZP} , is shown as bars filled with a hatched pattern.

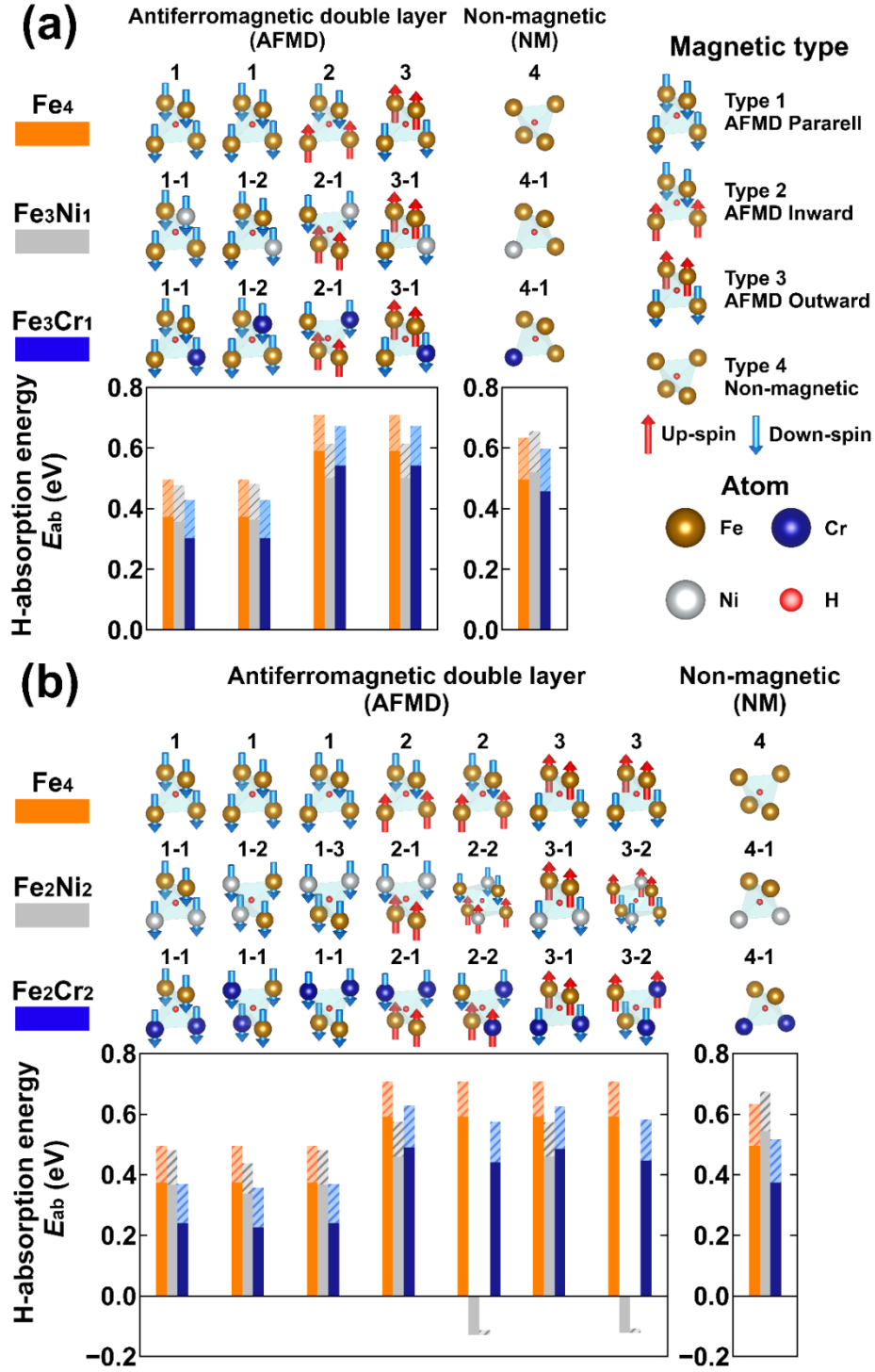


Fig. 2-7 H-absorption energy, E_{ab} , at the T-sites of (a) Fe_{31}X_1 and (b) Fe_{30}X_2 (X: Fe, Ni, Cr) in the AFMD and NM states. Up and down arrows in the AFMD state represent the up- and down-spin. The part of zero-point energy correction, E_{ZP} , is shown as bars filled with a hatched pattern. The values of 2-2 and 3-2 of Fe_2Ni_2 in (b) did not represent correct H-absorption energy at the T-sites because of the significant movement of the H atoms and the change in the lattice constant of the unit cell during the structure relaxation calculation.

2.3.4 水素溶解エネルギー減少に対する弾性エネルギー・化学的エネルギーの影響

Figure 2-8 と Figure 2-9 はそれぞれ、弾性エネルギー E_{ab}^{ela} と化学エネルギー E_{ab}^{chem} を表す。それぞれの(a)および(b)は $Fe_{31}X_1$ 系および $Fe_{31}X_2$ 系における結果を示している。Fig.2-8(a)において、AFMD の磁気構造中では Cr/Ni 原子への置換に弾性エネルギーが変化したことが分かる。Cr 原子への置換によってすべての八面体位置において弾性エネルギーが増加し、一方で Ni 原子によっては Type1-3, 2-3 では増加し(0.079 eV), 残りの八面体位置では減少した(Type1-1, 2-1: 0.069 eV, Type1-2, 2-2: 0.073 eV)。NM の磁気構造中においても Cr 原子への置換により弾性エネルギーが増加し(0.123 eV), Ni 原子への置換は逆に弾性エネルギーを減少させた(0.101 eV)。Fig.2-8(b)においては、Cr/Ni 原子数が 2 に増加したことに伴い、Cr 原子による弾性エネルギー増加が Cr=1 と比較して顕著となった。Ni 原子による変化は、Ni=1 と変わらず八面体位置によって弾性エネルギーが増加する場合と減少する場合に分けられた。特に Fig.2-6 において水素溶解エネルギー減少がゼロ点振動エネルギーの部分でしか確認されなかった Type1-1, 2-1 は Ni 原子置換によって弾性エネルギーが著しく増加した。NM における Ni 原子への置換は Ni=1 と同様弾性エネルギーを減少させ、Cr においては Cr 原子同士が隣接する Type3-1 では増加し、Cr 原子同士が隣接しない Type3-2 ではむしろ減少した。したがって、AFMD 磁気構造では Cr 原子により弾性エネルギーが増加するものの、Ni 原子は八面体位置中における位置によって増加させる場合と減少させる場合があるといえる。Cr 原子によって弾性エネルギーが増大する原因として、Fe, Cr 原子サイズの違いが挙げられる。Fe, Cr 原子の原子半径はそれぞれ 1.56 Å, 1.66 Å であり、Cr 原子半径がより大きい[29]。これにより、Cr 原子近傍への水素原子の侵入においては弾性エネルギーが増加すると考えられる。逆に Ni 原子の原子半径は 1.49 Å であるため、Ni 原子近傍への水素原子侵入に伴う弾性エネルギーは純 Fe と比較して低下すると考えられる。例外的に弾性エネルギーが増加する八面体位置は、Fig.2-8(a)においては Type1-3 や 2-3 など、Ni 原子が残り 5 つの Fe 原子と異なる向きの磁気モーメントを持つ場合であることから、局所的な磁気構造の違いにも弾性エネルギーが影響を受けると考えられる。

Fig.2-9(a)より、AFMD においては Cr/Ni 原子への置換によって、全ての八面体位置において化学的エネルギー E_{ab}^{chem} が減少した。Cr 原子による減少は八面体位置中の Cr 原子位置によらずおおそ同じ値であったのに対して(最大値-0.01 eV, 最小値-0.018 eV), Ni 原子による減少はその原子位置によって大きく異なった。Fig.2-6 において、Ni 原子による水素溶解エネルギーの減少が顕著な Type1-2 および Type2-2 では、化学的エネルギーが最小値 0.007 eV を示したのに対して、水素溶解エネルギーがほとんど変化しない Type1-3, 2-3 ではそれぞれ 0.044 eV, および最大値 0.050 eV と高い値を示した。NM においては Fe_{32} , $Fe_{32}Cr_1$, $Fe_{32}Ni_1$ すべての系において化学的エネルギーが負の値を示し、Cr/Ni 原子への置換がそれぞれ化学的エネルギー減少/増加を引き起こした。また Fig.2-9(b)より、AFMD 中においては、Fig.2-9(a)と同様 Cr/Ni 原子によって化学的エネルギーが減少し、その傾向は Cr/Ni=1 の場合と比較してより顕著であった。NM においても Cr/Ni 原子による化学的エネルギーの減少/

増加幅が $\text{Cr/Ni}=1$ と比較して増大した。したがって、AFMD 磁気構造中においては、Cr/Ni 原子数の増加に伴って化学的エネルギーが減少するといえる。化学的エネルギーの変化は水素原子侵入に伴う電子密度変化に起因することから、Cr/Ni 原子近傍への水素原子の侵入が特異な電子密度分布の変化を引き起こすと考えられる。電子密度変化に伴う化学的エネルギー減少は、例えば Cr/Ni 原子と水素原子の間に電子密度が上昇し、両原子と水素原子の結合が強まれば発生する。Cr/Ni 原子-水素原子の結合状態について Hirata らは、COHP 解析を用いて検討した[6]。COHP 解析とは、結晶中の注目する 2 つの原子間の原子軌道の重なりを定量的に評価する手法であり、この結果、Fe-H 間結合は Cr-H 間結合と比較して結合性が高く、Ni-H 間結合とはほとんど差がないことが明らかにされた。したがって、Cr/Ni 原子と水素原子間の結合性が高いことが化学的エネルギー減少の原因とはいえ、別の要因を検討する必要がある。Fe-Cr, Fe-Ni 系中の水素原子近傍の電子密度分布については第 4 章でその詳細を検討する。

ここまでの結果より、Cr 原子は弾性エネルギーを増加させる一方で化学的エネルギーを減少させることから、Cr 原子による水素溶解エネルギー減少は化学的エネルギー減少に起因すると結論付けられる。Ni 原子は、弾性エネルギーを減少させる場合もあるものの、その減少幅は化学的エネルギー減少と比較して小さい。したがって Ni 原子による水素溶解エネルギー減少も、Cr 原子と同じく化学的エネルギー減少に起因すると結論付けられる。

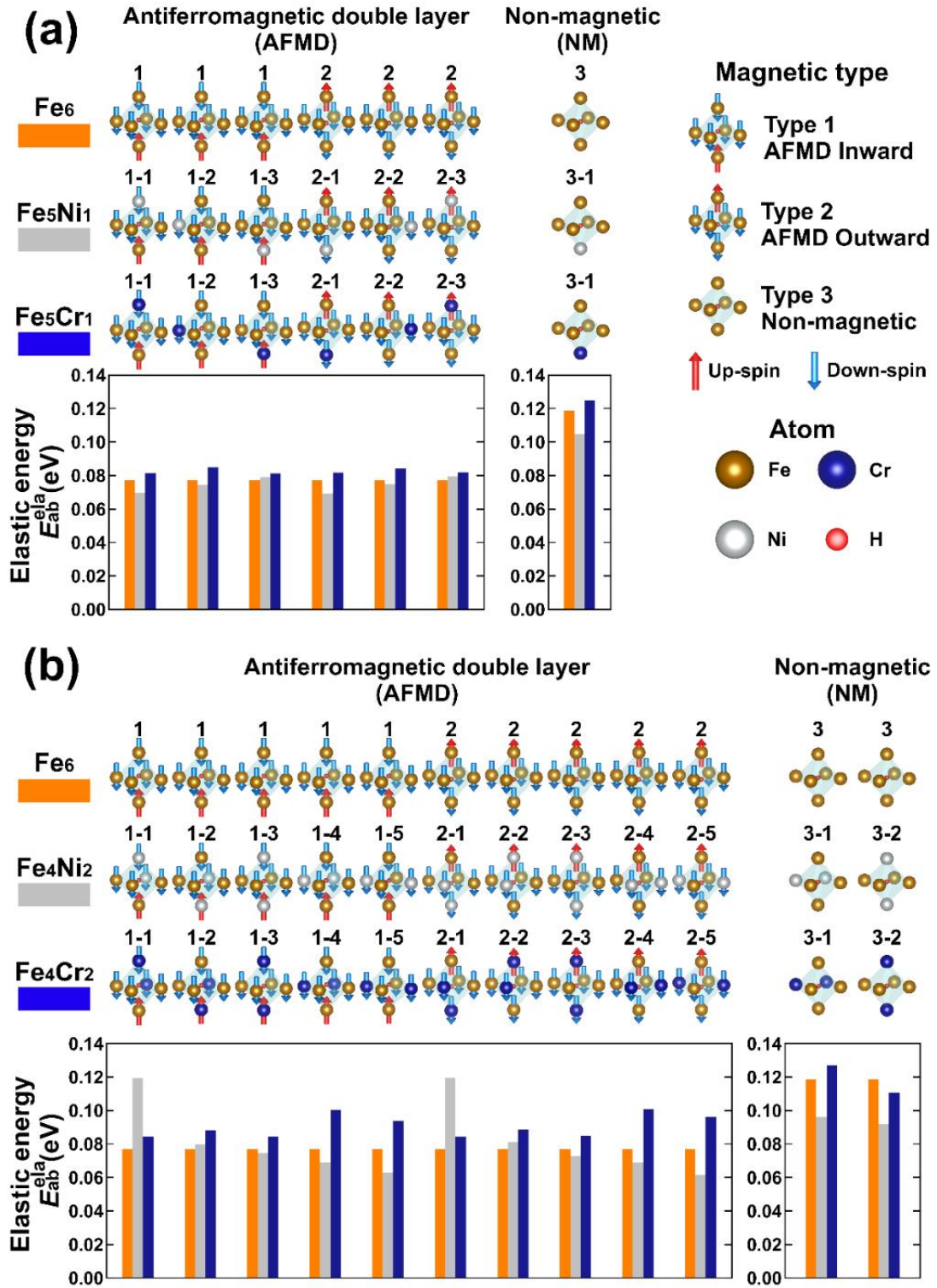


Fig. 2-8 The elastic energy, E_{ab}^{ela} , at O-sites of (a) Fe₃₁X₁ (X: Fe, Ni, Cr) (b) Fe₃₀X₂ (X: Fe, Ni, Cr) in the AFMD and NM states. Up and down arrows in the AFMD state represent up- and down-spin.

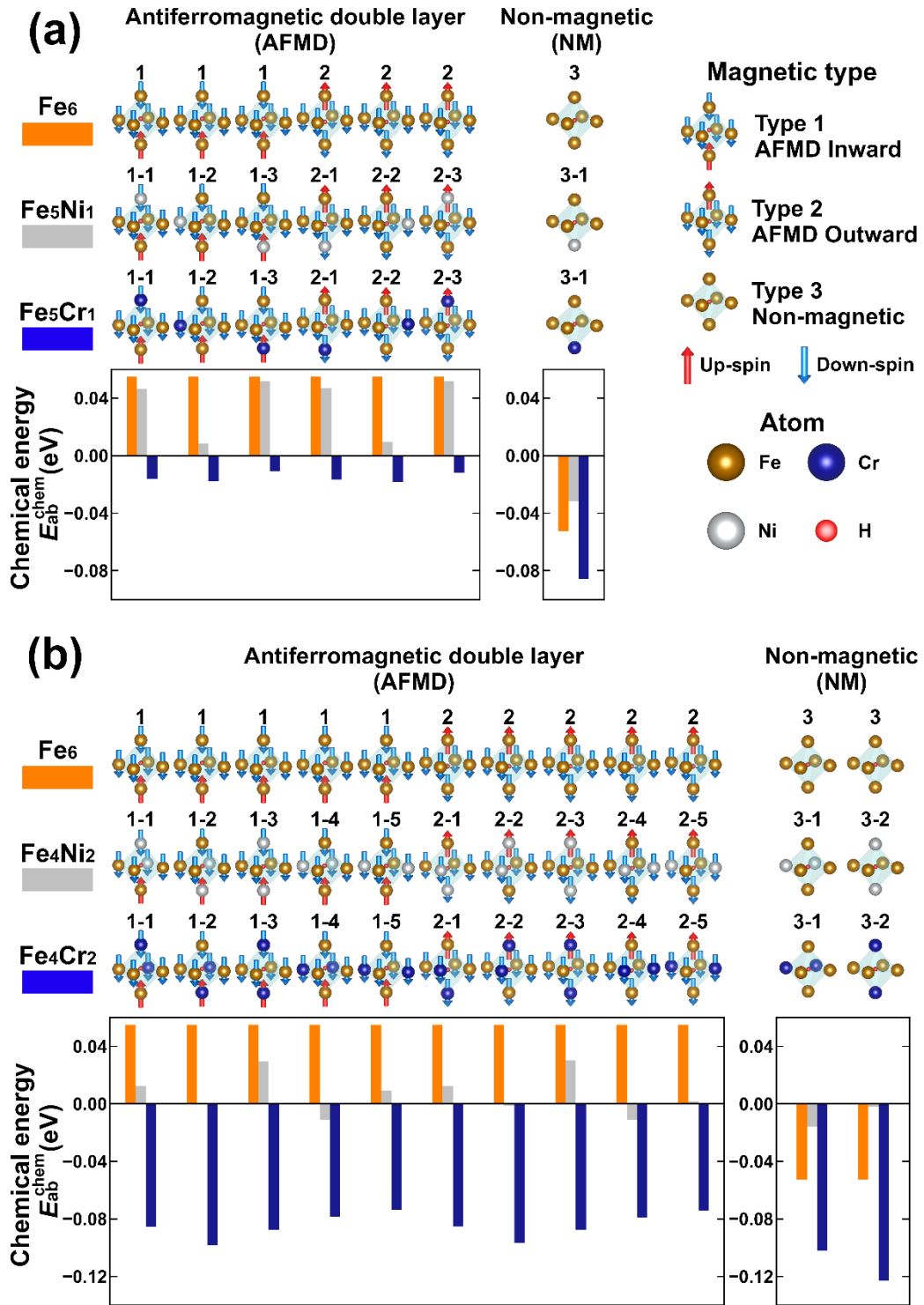


Fig. 2-9 The chemical energy, E_{ab}^{chem} , at O-sites of (a) $Fe_{31}X_1$ (X: Fe, Ni, Cr) (b) $Fe_{30}X_2$ (X: Fe, Ni, Cr) in the AFMD and NM states. Up and down arrows in the AFMD state represent up- and down-spin.

2.3.5 純 FCC-Fe, FCC-Cr, FCC-Ni の水素溶解エネルギーと弾性・化学的エネルギー

2.3.3 節, 2.3.4 節より, Cr/Ni 原子によって水素溶解エネルギーが減少し, それが電子密度変化などに起因する化学的エネルギーの減少に起因することが明らかにされた. ここで水素溶解エネルギーの減少に対する Cr/Ni の intrinsic な影響をより評価するために FCC-Cr 系および FCC-Ni における水素溶解エネルギー・弾性エネルギー・化学的エネルギーを計算した. Fig.2-10(a)に純 FCC-Cr と純 FCC-Ni 中の水素溶解エネルギー E_{ab} , (b)に弾性エネルギー E_{ab}^{ela} , (c)に化学的エネルギー E_{ab}^{chem} の結果を示している. ゼロ点エネルギー補正の部分 E_{zp} は, (a)のハッチングされた棒で表されている. FCC-Cr, FCC-Ni の結果それぞれを $Fe_{31}Cr_1$ 並びに, $Fe_{31}Ni_1$ における結果と比較している. まず FCC-Cr は Fig.2-2 の(a)~(c)に示した 3 種の磁気構造(AFMD, NM, AFMS)中の 4 種の異なる局所的な磁気構造を持つ八面体位置において計算を行った結果, すべての場合において水素溶解エネルギーが -0.200 eV を示し, $Fe_{31}Cr_1$ 系における水素溶解エネルギーから 0.321 eV 減少した. 4 種の八面体位置すべてにおいて水素溶解エネルギーの計算結果が一致したのは, 2.2.3 節にも記載した通り, 構造緩和の結果 FCC-Cr 系中の Cr 原子が持つ磁気モーメントが $0 \mu_B$ になり, すべて同じ NM の磁気構造に変化したことが原因である. また Fig.2-10 の(b), (c)より, $Fe_{31}Cr_1$ と比較して弾性エネルギーが増加しつつ化学的エネルギーが大幅に低下することが分かる. つまり, FCC-Cr における水素溶解エネルギー減少は化学的エネルギー減少によることと結論付けられる. FCC-Cr の水素溶解エネルギーの実験データは存在しないが, Miura らは Cr メッキ中への水素の侵入に関して X 線回折や TDA を用いた検討を行い, その結果として, 一般的に純 Cr は BCC 構造をとるにもかかわらず, メッキ処理中の水素侵入に伴って Cr メッキが FCC 構造をとることを確認している[30]. FCC-Cr 中には BCC-Cr 中と比較してより多くの水素が固溶し, その水素の脱離に伴って FCC 相は再び BCC 相に変化することから, 水素侵入によって Cr の FCC 構造が安定化すると結論つけている. このことは FCC-Cr における水素溶解エネルギーが負の値をとることと整合する. 水素によって純 Cr の FCC 構造が安定化することが FCC-Cr における水素溶解エネルギーの著しい低下の原因であり, 水素原子侵入による FCC-Cr の安定化が化学的エネルギーの低下に起因すると結論付けられる.

次に FCC-Ni において, 水素溶解エネルギーは 0.62 eV を示し, $Fe_{31}Ni_1$ における結果(0.125 eV)からおおよそ 0.063 eV 減少した. この水素溶解エネルギー減少のうち, 0.19 eV 分は弾性エネルギーの減少によるもので, 残りはゼロ点振動エネルギーの変化に起因した. Fe_{32} と Ni_{32} の水素溶解エネルギー, 弾性エネルギー, 化学的エネルギーを比較すると, 水素溶解エネルギーがそれぞれ 0.186 eV と 0.062 eV, 弾性エネルギーが 0.78 eV と 0.058 eV, 化学的エネルギーがそれぞれ 0.053 eV と 0.01 eV であった. 水素溶解エネルギーの差 0.124 eV のうち, 弾性エネルギー減少が 0.02 eV で化学的エネルギー減少が 0.052 eV であることから, 純 Ni が FCC-Fe と比較してより小さな水素溶解エネルギーを示す原因は化学的エネルギー減少が特に重要な原因であるといえる. しかし, Fe_{32} と Cr_{32} 間における水素溶解エネルギーの差分と異なり, 弾性エネルギーの減少も無視できない影響を及ぼしているといえる. $Fe_{31}Ni_1$

から $\text{Fe}_{30}\text{Ni}_2$ 系における水素溶解エネルギー減少が化学的エネルギーの減少に起因したのに対して、 $\text{Fe}_{31}\text{Ni}_1$ から Ni_{32} 系においては弾性エネルギーの変化が水素溶解エネルギーに対して影響を与え、化学的エネルギーはほとんど変化しなかった。FCC-Ni および FCC-Fe における水素溶解エネルギーの実験値としてそれぞれ 14.6 kJ/mol, 26.2 kJ/mol の値が得られている[31]。この値は Ni_{32} および Fe_{32} において導出された水素溶解エネルギーがともに正の値を示し、かつ Ni_{32} における値が Fe_{32} と比較してより小さな値を示したことから整合する。

ここまでの結果より、FCC-Cr, FCC-Ni 系においては FCC-Fe と比較して水素溶解エネルギーが低下することが明らかにされた。この結果を 2.3.3 節の、Cr/Ni 原子数増加に伴う水素溶解エネルギー減少と合わせると、Fe-Cr および Fe-Ni 系において、Cr/Ni 量の増加によって水素溶解エネルギーが著しく減少し、マクロな水素固溶度が上昇すると考えられる。これは Fe-Ni 合金においては Ni 量の増加に伴って水素固溶度濃度が上昇し[4]、Fe-Cr-Ni オーステナイト合金において Cr 量増加が固溶水素濃度を上昇させる[2,3,5]ことを裏付ける結果といえる。

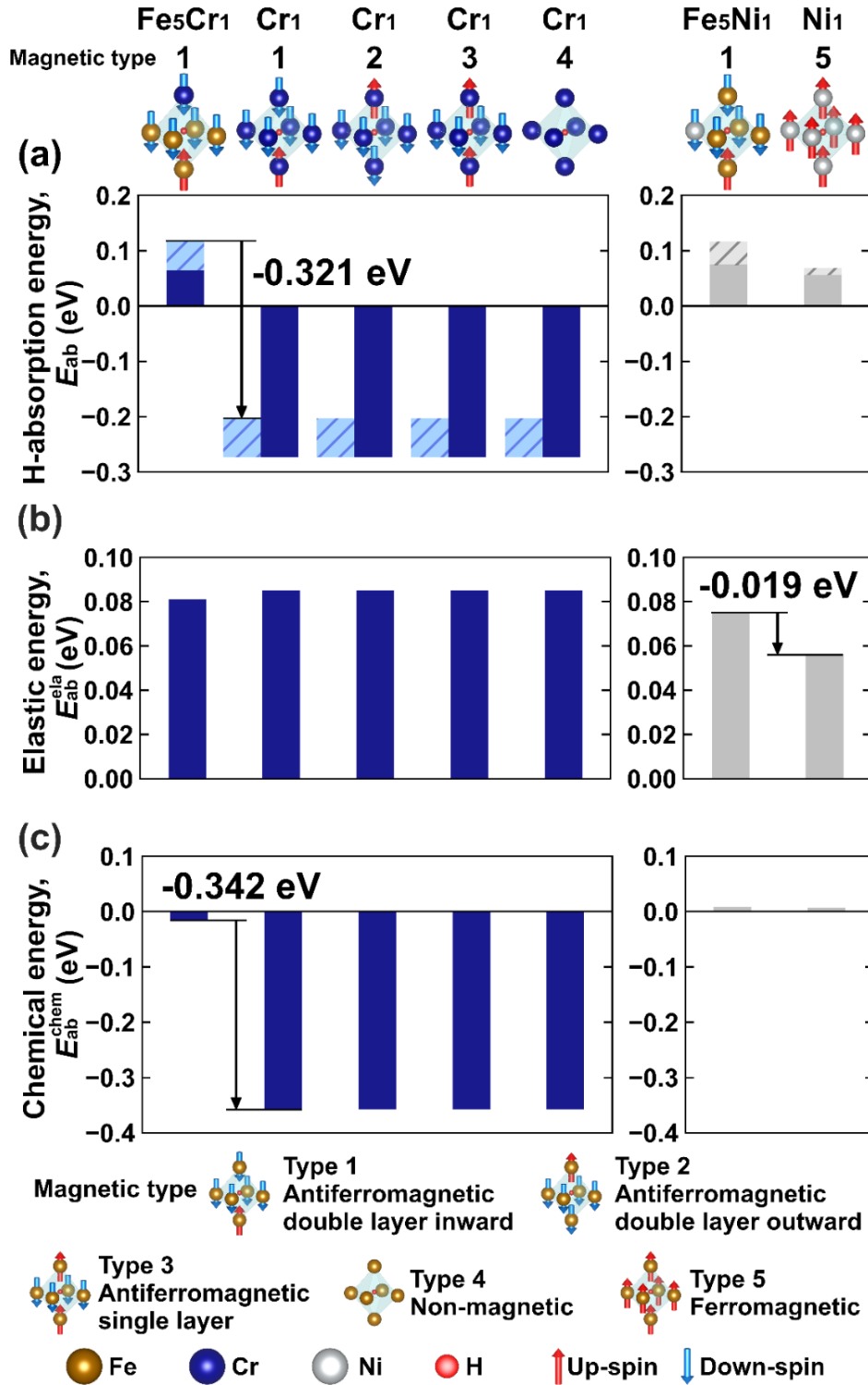


Fig. 2-10 The difference between the contribution of Cr and Ni to the H-absorption energy at the O-site for Fe_5Cr_1 in $\text{Fe}_{31}\text{Cr}_1$ cell, Cr_6 in Cr_{32} cell, Fe_5Ni_1 in $\text{Fe}_{31}\text{Ni}_1$ cell, and Ni_6 in Ni_{32} cell. (a) H-absorption energy, E_{ab} . The part of zero-point energy correction, E_{ZP} , is represented as shown as bars filled with a hatched pattern. (b) Elastic energy, E_{ab}^{ela} , (c) chemical energy, E_{ab}^{chem} . Up and down arrows represent up- and down-spin.

2.3.6 Fe-Cr-Ni 三元系における水素溶解エネルギーと Cr/Ni 原子数の関係

Fig.2-11(a-1)~(a-6)は、Ni の数を 1~6 に固定した場合の、Cr 原子数に対する水素溶解エネルギーを示す。(b-1)~(b-6)は逆に Cr 原子数を 1~6 に固定した際の Ni 原子数に対する結果を示す。丸と菱形のマーカーはそれぞれの八面体位置における水素溶解エネルギーとその有効平均値を表す。まず、Fig.2-11 (a-1)と(b-1)は、Fe-Cr と Fe-Ni 二元系における結果を示し、Cr/Ni 原子数の増加に伴い水素溶解エネルギーが減少することが示された。水素溶解エネルギーの有効平均値に対して最小二乗法を用いて近似直線を引くと、Cr/Ni 原子 1 個当たりの水素溶解エネルギーの減少幅は、それぞれ約 0.055/0.014 eV であった。つまり Cr 原子と Ni 原子はそれぞれ独立して水素溶解エネルギーを減少させ、Cr 原子は Ni 原子よりもその効果がより顕著であるといえる。この結果は 2.3.5 節で考察した Cr/Ni 原子数の増加に伴う水素溶解エネルギー減少を意味するものであり、Cr/Ni 量の増加に伴う固溶水素濃度の上昇と整合する結果である。また Fig.2-11(a-2)~(a-6)で示すように、Fe-Cr-Ni 三元系においても Cr 原子数の増加に伴って水素溶解エネルギーは減少した。しかし Ni 原子の増加に伴ってその傾きが緩やかになった。Fig.2-11(a-1)と(a-4)において、Ni 原子数が 0 から 3 に増加するのに伴って直線の傾きはそれぞれ-0.053 から-0.029 に変化し、Cr 原子 1 つあたりの水素溶解エネルギーの減少幅が Ni 原子によって小さくなったといえる。また、また(b-2)~(b-6)で示す Ni 原子による水素溶解エネルギー減少について、(b-1)と(b-4)における直線の傾きを比較すると、-0.019 から 0.000 に変化した。隣接した Cr 原子が 2 個以上の場合、Ni 原子が増加しても水素溶解エネルギーがほとんど減少しないことを意味する。さらに Cr 原子数が 5 個の場合、Ni 原子の増加に伴ってむしろ水素溶解エネルギーが増加した。ここまでの結果をまとめると、Fe-Cr-Ni 三元系においては、Cr 原子による水素溶解エネルギー減少を隣接する Ni 原子が抑制し、逆に Ni 原子による減少を Cr 原子が抑制すると結論付けられる。さらにこの相互作用は、Cr/Ni 原子数の増加に伴いより顕著となるといえる。

ここまでの計算結果から明らかにされた、Cr/Ni 原子による水素溶解エネルギー変化についてまとめると

- (1) Cr 原子と Ni 原子は、その近傍で水素溶解エネルギーを減少させる。
- (2) (1)の効果は八面体位置を構成する Cr/Ni 原子数増加に伴いより顕著となる
- (3) Cr 原子と Ni 原子は、同じ八面体位置に同時に存在すると、水素溶解エネルギー減少を相互に抑制しあう効果を持つ。
- (4) (3)の相互作用は、隣接する Cr 原子や Ni 原子の数が増えるほど顕著になる。

となる。これらの結果から、Fe-Cr-Ni オーステナイト合金のマクロな水素固溶特性が持つ化学組成依存性について検討すると、Cr/Ni 量増加に伴う固溶水素濃度上昇は、2.3.5 節においても述べた通り(1)(2)の結果と整合する。さらに Nishida らによって明らかにされた、より Cr/Ni 比の高いオーステナイト合金が持つ高い水素固溶特性に関しては(3)(4)の結果と整合

する．したがって Fe-Cr-Ni オーステナイト合金のマクロな水素固溶特性が持つ化学組成依存性は Cr/Ni 原子による水素溶解エネルギー変化に起因すると結論付けられる．

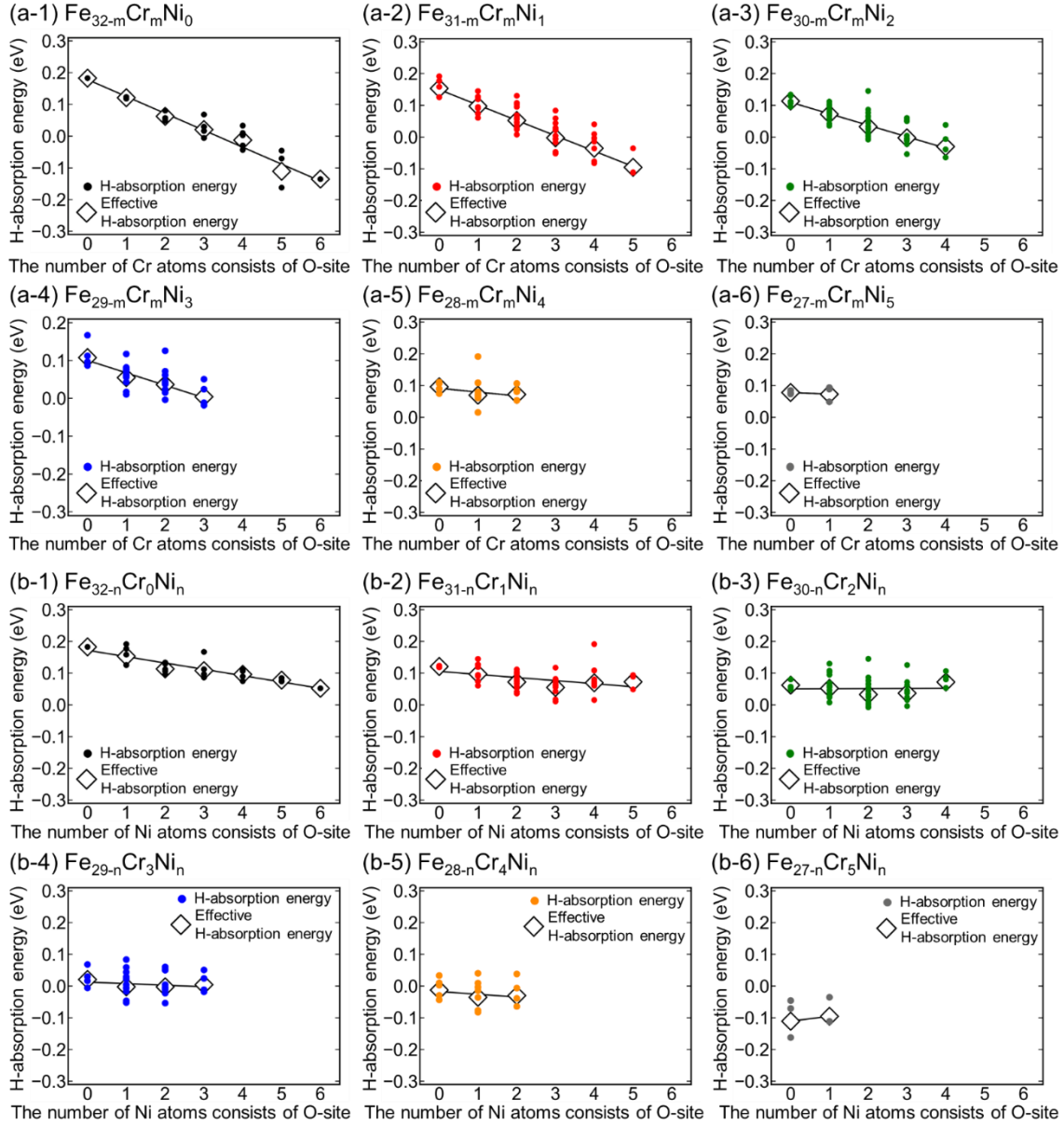


Fig. 2-11 The H-absorption energy and the effective average of the H-absorption energy (effective H-absorption energy) in (a-1) $\text{Fe}_{32}\text{Cr}_m\text{Ni}_0$ ($m=0\sim6$), (a-2) $\text{Fe}_{31}\text{Cr}_m\text{Ni}_1$ ($m=0\sim5$), (a-3) $\text{Fe}_{30}\text{Cr}_m\text{Ni}_2$ ($m=0\sim4$), (a-4) $\text{Fe}_{29}\text{Cr}_m\text{Ni}_3$ ($m=0\sim3$), (a-5) $\text{Fe}_{28}\text{Cr}_m\text{Ni}_4$ ($m=0\sim2$), (a-6) $\text{Fe}_{27}\text{Cr}_m\text{Ni}_5$ ($m=0, 1$), (b-1) $\text{Fe}_{32}\text{Cr}_0\text{Ni}_n$ ($n=0\sim6$), (b-2) $\text{Fe}_{31}\text{Cr}_1\text{Ni}_n$ ($n=0\sim5$), (b-3) $\text{Fe}_{30}\text{Cr}_2\text{Ni}_n$ ($n=0\sim4$), (b-4) $\text{Fe}_{29}\text{Cr}_3\text{Ni}_n$ ($n=0\sim3$), (b-5) $\text{Fe}_{28}\text{Cr}_4\text{Ni}_n$ ($n=0\sim2$), and (b-6) $\text{Fe}_{27}\text{Cr}_5\text{Ni}_n$ ($n=0, 1$). The round represents the H-absorption energy, and the diamonds represent the effective H-absorption energy. The black lines show the least square lines of the effective H-absorption energy.

2.4 結言

第一原理計算を用いて Fe-Cr-Ni オーステナイト合金の水素溶解エネルギー E_{ab} に及ぼす Cr および Ni の影響を検証した。得られた結果を以下に示す。

- (1) Fe-Cr 系と Fe-Ni 系では, Cr 原子と Ni 原子に近接する第 1 最近接(1NN)において水素溶解エネルギーが著しく減少した。2NN から 4NN におけるその減少は, 1NN におけるそれに比べて相対的に小さく, Cr 原子近傍における減少が Ni 原子近傍と比較してより顕著であった。
- (2) 八面体位置における水素溶解エネルギーは四面体位置における値と比較してより小さく, 八面体位置が水素原子の安定位置であることが明らかになった。八面体位置を構成する Cr/Ni 原子数の増加に伴って水素溶解エネルギーが減少した。
- (3) 水素溶解エネルギーを弾性エネルギーと化学的エネルギーに分離した結果, Fe-Cr 系, Fe-Ni 系ではそれぞれ Cr/Ni 原子による水素溶解エネルギー減少は, 化学的エネルギーの減少がその主たる要因であった。
- (4) Fe-Cr-Ni 三元系では, Cr/Ni 原子数増加に伴って水素溶解エネルギーが線形に減少した。Cr 原子による水素溶解エネルギー減少は近接する Ni 原子数の増加によって抑制し, 逆に Ni 原子による水素溶解エネルギー減少は, 近接する Cr 原子数の増加に伴って抑制され, 両者はお互いに水素溶解エネルギー減少効果を抑制しあうことが示された。

参考文献

- [1] Y. Ogawa, H. Hosoi, K. Tsuzaki, T. Redarce, O. Takakuwa, H. Matsunaga, Hydrogen, as an alloying element, enables a greater strength-ductility balance in an Fe-Cr-Ni-based, stable austenitic stainless steel, *Acta Mater* 199 (2020) 181–192. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.08.024>.
- [2] H. Nishida, Y. Ogawa, K. Tsuzaki, Chemical composition dependence of the strength and ductility enhancement by solute hydrogen in Fe–Cr–Ni-based austenitic alloys, *Materials Science and Engineering A* 836 (2022) 142681. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2022.142681>.
- [3] J. Yamabe, O. Takakuwa, H. Matsunaga, H. Itoga, S. Matsuoka, Hydrogen diffusivity and tensile-ductility loss of solution-treated austenitic stainless steels with external and internal hydrogen, *Int J Hydrogen Energy* 42 (2017) 13289–13299. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.055>.
- [4] N. Ide, T. Naito, S. Asano, Internal friction peak in FCC Fe-Cr-Ni alloys hydrogen-charged by gas-equilibration method, *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers* 44 (2005). <https://doi.org/10.1143/JJAP.44.8088>.
- [5] Y. Mine, T. Kimoto, Hydrogen uptake in austenitic stainless steels by exposure to gaseous hydrogen and its effect on tensile deformation, *Corros Sci* 53 (2011) 2619–2629. <https://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2011.04.022>.
- [6] K. Hirata, S. Iikubo, H. Ohtani, First-principles Calculations of the Effects of Mn, Cr, and Ni on Hydrogen Diffusion in BCC, FCC, and HCP Fe, *Tetsu-to-Hagane* 105 (2019) 231–239. <https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.TETSU-2018-070>.
- [7] X. Zhou, W.A. Curtin, First principles study of the effect of hydrogen in austenitic stainless steels and high entropy alloys, *Acta Mater* 200 (2020) 932–942. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.09.070>.
- [8] S.C. Marques, A.V. Castilho, D.S. dos Santos, Effect of alloying elements on the hydrogen diffusion and trapping in high entropy alloys, *Scr Mater* 201 (2021) 113957. <https://doi.org/10.1016/J.SCRIPTAMAT.2021.113957>.
- [9] K. Ito, M. Yamamura, T. Omura, J. Yamabe, H. Matsunaga, Effects of Cr, Mn, and Fe on the hydrogen solubility of Ni in high-pressure hydrogen environments and their electronic origins: An experimental and first-principles study, *Int J Hydrogen Energy* 50 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.09.056>.
- [10] V. Appen, R. Dronskowski, A. Chakrabarty, T. Hickel, Impact of Mn on the Solution Enthalpy of Hydrogen in Austenitic Fe-Mn Alloys : A First-Principles Study, (2014) 2239–2244. <https://doi.org/10.1002/jcc.23742>.

- [11] L. Ismer, T. Hickel, J. Neugebauer, Ab initio study of the solubility and kinetics of hydrogen in austenitic high Mn steels, *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* 81 (2010) 20–23. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.094111>.
- [12] K. Ito, S. Yamaguchi, H. Kuwano, Effect of Cr on the Hyperfine Magnetic Field of Fe in Ferritic Fe-Cr-5Ni Alloys, *Journal of the Japan Institute of Metals* 59 (1995) 237–243. https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.59.3_237.
- [13] G. Kresse, J. Hafner, Ab initio molecular dynamics for open-shell transition metals, *Phys Rev B* 48 (1993) 13115–13118. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.13115>.
- [14] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* 54 (1996) 11169–11186. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>.
- [15] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, *Comput Mater Sci* 6 (1996) 15–50. [https://doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0).
- [16] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys Rev Lett* 77 (1996) 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [17] P.E. Blöchl, Projector augmented-wave method, *Phys Rev B* 50 (1994) 17953–17979. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953>.
- [18] K. Hu, M. Wu, S. Hinokuma, T. Ohto, M. Wakisaka, J.I. Fujita, Y. Ito, Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys Rev B* 13 (1976) 5189–5192. <https://doi.org/10.1039/c8ta11250a>.
- [19] M. Methfessel, A.T. Paxton, High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals, *Phys Rev B* 40 (1989) 3616–3621. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.40.3616>.
- [20] Momma, K., Izumi, F. (2011) *J. Appl. Crystallogr*, 44, p. 1272-1276., (2011) 2011.
- [21] I.A. Abrikosov, A.E. Kissavos, F. Liot, B. Alling, S.I. Simak, O. Peil, A. V. Ruban, Competition between magnetic structures in the Fe rich fcc FeNi alloys, *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* 76 (2007) 1–14. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.014434>.
- [22] H.C. Herper, E. Hoffmann, P. Entel, Ab initio full-potential study of the structural and magnetic phase stability of iron, *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* 60 (1999) 3839–3848. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.60.3839>.
- [23] R. Nazarov, T. Hickel, J. Neugebauer, First-principles study of the thermodynamics of hydrogen-vacancy interaction in fcc iron, *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* 82 (2010) 1–11. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.224104>.

- [24] R. Nazarov, T. Hickel, J. Neugebauer, First-principles study of the thermodynamics of hydrogen-vacancy interaction in fcc iron, *Phys Rev B* 82 (2010) 224104. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.224104>.
- [25] J.S. Wróbel, D. Nguyen-Manh, M.Yu. Lavrentiev, M. Muzyk, S.L. Dudarev, Phase stability of ternary fcc and bcc Fe-Cr-Ni alloys, *Phys Rev B* 91 (2015) 024108. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.024108>.
- [26] R. Nazarov, T. Hickel, J. Neugebauer, First-principles study of the thermodynamics of hydrogen-vacancy interaction in fcc iron, (2010) 1–11. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.224104>.
- [27] L. Ismer, T. Hickel, J. Neugebauer, Ab initio study of the solubility and kinetics of hydrogen in austenitic high Mn steels, *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* 81 (2010) 20–23. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.094111>.
- [28] A. Machida, H. Saitoh, H. Sugimoto, T. Hattori, A. Sano-Furukawa, N. Endo, Y. Katayama, R. Iizuka, T. Sato, M. Matsuo, S.I. Orimo, K. Aoki, Site occupancy of interstitial deuterium atoms in face-centred cubic iron, *Nat Commun* 5 (2014) 2–5. <https://doi.org/10.1038/ncomms6063>.
- [29] E. Clementi, D.L. Raimondi, Atomic screening constants from SCF functions, *J Chem Phys* 38 (1963). <https://doi.org/10.1063/1.1733573>.
- [30] Y. Miura, S. Yokota, Y. Fukai, T. Watanabe, Hydrogen dissolution and structural changes in electrodeposited Cr films, *Mater Trans* 46 (2005). <https://doi.org/10.2320/matertrans.46.963>.
- [31] H. Sugimoto, Y. Fukai, Solubility of hydrogen in metals under high hydrogen pressures: Thermodynamical calculations, *Acta Metallurgica et Materialia* 40 (1992) 2327–2336. [https://doi.org/10.1016/0956-7151\(92\)90151-4](https://doi.org/10.1016/0956-7151(92)90151-4).

第3章 Cr/Ni 原子による水素溶解エネルギー変化がマクロな水素固溶特性に与える影響

3.1 緒言

第2章では、第一原理計算を用いて Fe-Cr-Ni 系における水素溶解エネルギーについて検討した。FCC 構造の格子間位置は八面体位置と四面体位置に分類され、水素原子は6つの金属原子で構成される八面体位置においてより安定化した。この位置における水素溶解エネルギー減少は、八面体位置を構成する Cr/Ni 原子数の増加に伴って顕著となり、電子密度分布の変化による化学的エネルギー減少に起因することが明らかにされた。さらに Fe-Cr-Ni 三元系においては、Cr/Ni 原子それぞれが持つ水素溶解エネルギー減少効果が相互に抑制しあうことも示された。Fe-Cr-Ni オーステナイト合金では、Cr 量の増加および Cr/Ni 比の上昇に伴ってマクロな水素固溶度が上昇するが[1-3]、Cr/Ni 原子による局所的な水素溶解エネルギーの低下並びに Fe-Cr-Ni 三元系中におけるお互いの抑制効果と定量的にはその傾向が一致する。しかし、第2章の水素溶解エネルギー変化はあくまで原子スケールの局所的な効果であるため、この効果のみでオーステナイト合金のマクロな水素固溶特性が持つ化学組成依存性が発現するかは未知数であり、別の因子がマクロな水素固溶特性に影響を与えている可能性はある。局所的な水素溶解エネルギー変化が実際のオーステナイト合金のマクロな水素固溶特性に与える影響を評価するためには、Cr/Ni 原子による局所的な水素溶解エネルギー変化からマクロな水素固溶度を導出し、実験値と比較することが有効である。さらに先行研究より、Fe-Cr-Ni オーステナイト合金中においては水素原子が溶質原子、特に Cr 原子と強く結びつき、短範囲規則を形成している可能性が内部摩擦試験の結果から示唆されている[4]。この Cr-H 規則が、水素が炭素や窒素と同等の固溶強化能を示すこと[5]や、特に低温域において水素による固溶強化能のひずみ速度依存性が小さくなることの原因である可能性がある。Cr-H 対が水素によるオーステナイト合金の力学特性に実際に与える影響を評価するには、その前段階として Fe-Cr-Ni 三元系内においてどの程度の Cr-H 対が発生するかを定量的に評価する必要がある。

局所的な水素溶解エネルギーを用いたマクロな水素固溶度の導出を行った研究として、Zhou らによる研究がある[6]。この研究では、まず Fe/Cr/Ni 原子をランダムに配置した 120 原子のユニットセル中のすべての八面体位置における水素溶解エネルギーを計算した。八面体位置を構成する原子の組み合わせの違いから、120 か所の八面体位置はそれぞれ異なる水素溶解エネルギーを示した。そこからマクロな系中の八面体位置における水素溶解エネルギーの分布を正規分布として導出することで、異なる化学組成を持つ合金のマクロな水素固溶度を導出した。しかし、ここで導出された水素固溶度は実験値と傾向すら一致しなかった。この手法では、Yagodzinskyy によって指摘されたような水素原子を強くトラップする格子間位置[7]を 120 か所の八面体位置で考慮できていない可能性が高く、これが原因で導出した水素固溶度が実験値と一致しなかった可能性がある。

また、Cr-H 対の発生頻度を定量的に評価した研究は存在しないものの、同じ侵入型溶質原子である窒素原子と Cr 原子対(Cr-N 対)についての評価[8-11]や、Fe-Mn-C 合金中の Mn-C

対について、力学特性への影響が評価されている[12,13]. Gavriljuk らは、Cr 原子と窒素原子間の相互作用エネルギーをベースにモンテカルロ計算を用いることで、Fe-Cr-Ni 系中の窒素原子の分布を導出し、室温域においては特に Cr 原子の偏析箇所へ優先的に固溶する窒素原子の割合が極めて高いことを導出している[11]. また、Che らは第一原理計算を用いて Cr-窒素原子間の相互作用と安定化しやすい Cr-N 対のバリエーションを同定することで、窒素濃度が比較的低濃度の場合は Cr-N 対をベースとした短範囲規則が発生し、窒素濃度の上昇に伴って窒素原子同士の長範囲規則+Cr-N 対による短範囲規則へと窒素原子分布が変化することを計算・実験の両面から明らかにした[8-10]. Fe-Mn-C 中の Mn-C 対については、第一原理計算を用いた Mn 原子と炭素原子間の相互作用の評価をベースに Mn-C 対に起因する降伏応力の増加量を見積もり、実験値とよく一致している[12,13]. このように、水素を含めた侵入型溶質原子による材料の力学特性変化をよく理解するには、合金中の水素原子分布の定量的な評価が必要であるが、Fe-Cr-Ni オーステナイト合金中の水素についてはその知見が極めて限られている.

したがってこの章では、第 2 章で明らかにした Cr/Ni 原子による八面体位置での局所的な水素溶解エネルギー変化がマクロな水素固溶特性に対して与える影響を評価するために、Fe-Cr-Ni オーステナイト合金の固溶水素濃度を導出し、実験結果と比較した. 次に導出したマクロな水素固溶度をベースに Fe-Cr-Ni 系中の水素原子分布の定量的な評価を行った.

3.2 計算方法

3.2.1 八面体位置の水素溶解エネルギーの定式化

第 2 章で導出した八面体位置における水素溶解エネルギーに対する Cr/Ni 原子の影響をまとめると

- 1) Fe-Cr または Fe-Ni 二元系においては Cr/Ni がそれぞれ水素溶解エネルギーを減少させる.
- 2) Fe-Cr-Ni 三元系においては 1) で示した Cr/Ni 原子の水素溶解エネルギーに対する影響がお互いに抑制される.

1) の効果について、第 2 章 Fig.2-6 および Fig.2-10(a) に示した水素溶解エネルギーの結果をまとめて Fig.3-1 に示す. このグラフは、横軸が八面体位置を構成する Cr/Ni 原子数であり、縦軸が水素溶解エネルギーを示す. Cr/Ni 原子数が 0 の場合、つまり Fe₃₂ 中の水素溶解エネルギーを Fig.2-6(a) より 0.186 eV とし、Cr/Ni 原子数=1, 2 における水素溶解エネルギーはそれぞれ Fig.2-6(a), (b) に示した Fe₃₁X₁, および Fe₃₂X₂ 中における水素溶解エネルギーの有効平均を示す. さらに Cr/Ni 原子数=6 の場合は Fig.2-10(a) に示した Cr₃₂ および Ni₃₂ 中における水素溶解エネルギーを意味する. このグラフに示すように、Cr/Ni 原子それぞれの八面体位置中の水素溶解エネルギー減少効果が、八面体位置を構成する Cr/Ni 原子数に対する線形関数であると仮定すると、任意の金属原子の組み合わせで構成される八面体位置における水素溶解エネルギーは以下のように定義できる.

$$E_{ab}(n_{Cr}, n_{Ni}) = 0.186 - 0.0646n_{Cr} - 0.0178n_{Ni} \quad (3.1)$$

$n_{\text{Cr}}, n_{\text{Ni}}$ はそれぞれ八面体位置を構成する Cr/Ni 原子数であり, -0.0646 と -0.0178 は Fig.3-1 から得られた値である. この式においては Cr/Ni 原子それぞれの水素溶解エネルギーに対する影響の相互作用は考慮していない.

ここで, 第 2 章 2.3.6 節で明らかにされた, Cr/Ni 原子間の相互作用について Fig.3-2 にまとめる. Fig.3-2(a)は Fig.2-11(a-1)~(a-6)に示された Cr 原子による水素溶解エネルギー減少の傾きと Ni 原子数の関係を示し, Fig.3-2(b)はその逆を示している. このグラフより Cr 原子による水素溶解エネルギー減少に対する Ni 原子の抑制効果, 並びに Ni 原子による水素溶解エネルギー減少に対する Cr 原子の抑制効果をそれぞれ 0.0103 eV/Ni atom, 0.0047 eV/Cr atom と定義できる. この結果を踏まえると, 任意の Cr/Ni 原子数で構成された八面体位置の水素溶解エネルギーは以下の式で示される.

$$E_{\text{ab}}(n_{\text{Cr}}, n_{\text{Ni}}) = 0.186 - (0.0646 - 0.0103n_{\text{Ni}})n_{\text{Cr}} - (0.0178 - 0.0047n_{\text{Cr}})n_{\text{Ni}} \quad (3.2)$$

Fe-Cr-Ni 三元系中の八面体位置における水素溶解エネルギーを上記 2 つの式で定義することで後述する水素占有率を導出した.

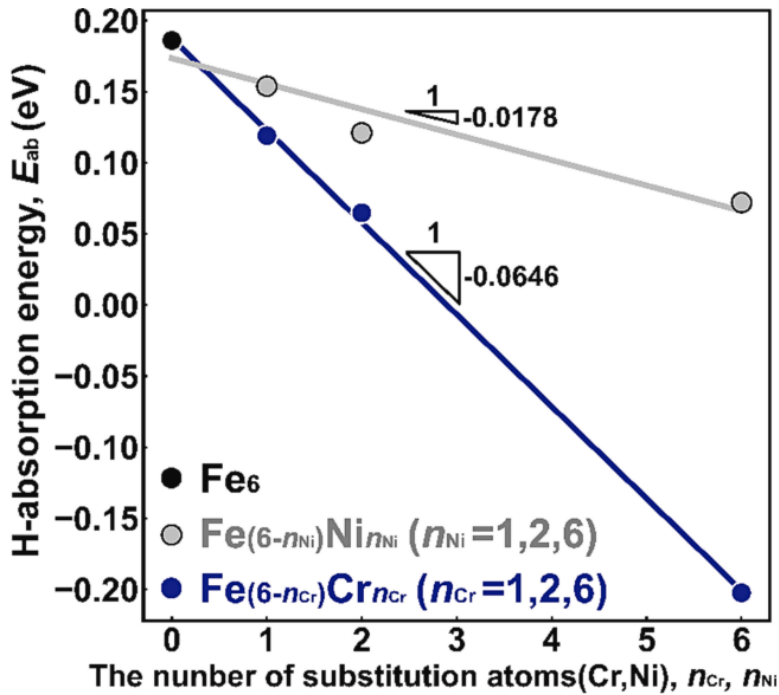


Fig. 3-1. Variation in the mean H-absorption energy, E_{ab} , at O-sites under AFMD as a function of the number of Cr atoms, n_{Cr} , and Ni atoms, n_{Ni} . When n_{Cr} and $n_{\text{Ni}}=1$, each value of E_{ab} in Fig. 3-1 is the average value of E_{ab} of the O-site patterns under AFMD shown in Fig. 2-3(a), i.e., n_{Cr} and $n_{\text{Ni}}=2$ in Fig. 2-3(b), and n_{Cr} and $n_{\text{Ni}}=6$ in Fig. 2-7(a).

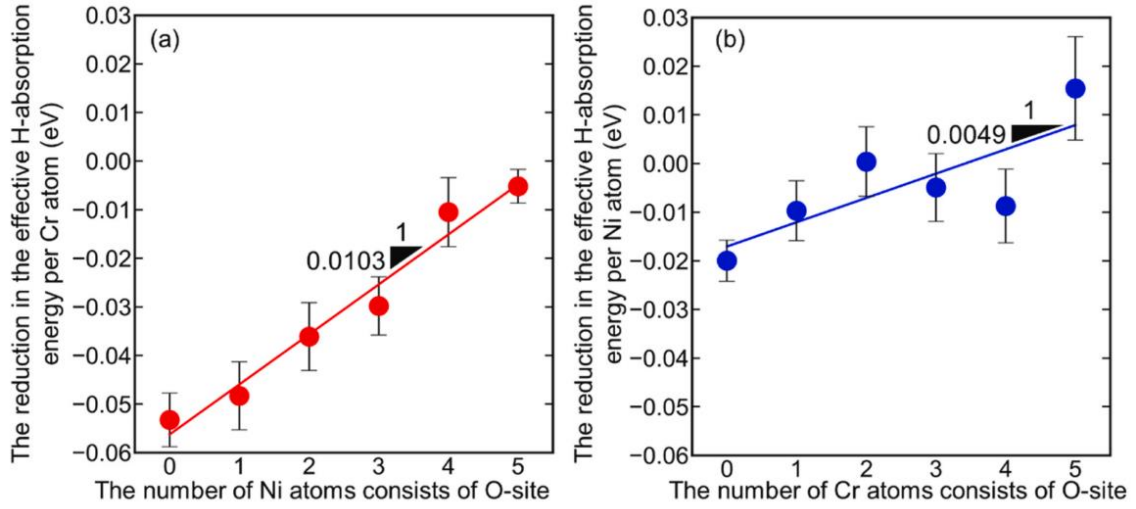


Fig. 3-2. The reduction in the effective H-absorption energy per (a) Cr atom versus the number of Ni atoms and (b) Ni atoms versus the number of Cr atoms.

3.2.2 各八面体位置の水素占有率の導出

3.2.1 節で示したように、八面体位置の水素溶解エネルギーを Cr/Ni 原子数に対する関数として示す節と、Fe-Cr-Ni 系中の任意の八面体位置の水素占有率 θ_L を計算できる。水素占有率 θ_L とは合金中の格子間サイト（八面体位置）のうち、水素原子で占有されている割合を表すものである。水素占有率 θ_L の導出のため、まず水素ガス及び格子間サイト中の水素原子の化学ポテンシャル[14]を導出する。水素ガス 1 原子あたりの化学ポテンシャルは(1.76)式より以下のように定義される[15].

$$\mu_g = \mu_0 + k_B T \ln \frac{f}{f_0} \quad (3.3)$$

$$\mu_0 = E_g - \frac{7}{2} k_B T \ln \frac{T}{T^*} \quad (3.4)$$

E_g は水素分子の結合エネルギーである。(3.3)式右辺第 1 項は 1 気圧時の水素分子の化学ポテンシャルであり $T^* = 7.55$ K, f はフガシティーで $b = 1.584 \times 10^{-5}$ m³/mol [16], $f_0 = 0.1$ MPaである。また格子間水素原子の化学ポテンシャルは以下の式で定義される。

$$\mu_L = E_L + k_B T \ln \frac{\theta_L}{1 - \theta_L} \quad (3.5)$$

E_L は水素原子の水素溶解エネルギーであり、右辺第 2 項が水素原子の配置エンタルピーを意味し、 θ_L は格子間水素占有率を示す。ここで水素ガス分子と格子間固溶水素の間で熱力学的平衡状態になると以下の条件が満たされる。

$$\mu_L = 2\mu_g \quad (3.6)$$

この式に(3.3), (3.5)を代入すると

$$E_L + k_B \ln \frac{\theta_L}{1 - \theta_L} = \frac{1}{2} E_g - \frac{7}{4} k_B T \ln \frac{T}{T^*} + \frac{1}{2} k_B T \ln \frac{f}{f_0} \quad (3.7)$$

ここで水素溶解エネルギー E_{ab} は水素分子を解離させ、格子間サイトに固溶させる際に必要なエネルギーであり、以下に定義される。

$$E_{ab} = E_L - \frac{1}{2} E_g \quad (3.8)$$

また化学ポテンシャルを

$$\mu^* = -\frac{7}{4} k_B T \ln \frac{T}{T^*} + \frac{1}{2} k_B T \ln \frac{f}{f_0} \quad (3.9)$$

として式を変形し代入すると水素占有率 θ_L は

$$\theta_L = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_{ab} - \mu^*}{k_B T}\right)} \quad (3.10)$$

と表せる。本研究では $p = 100 \text{ MPa}$, $T = 573 \text{ K}$ として、先行研究で測定された複数のオーステナイト合金のマクロな固溶水素濃度から水素占有率[2,3]を計算した。

3.2.3 八面体位置の分布の導出とマクロな水素占有率の導出

3.3.1 節、3.2.2 節で定義した八面体位置の水素溶解エネルギー及び水素占有率から実合金のマクロな水素固溶特性を評価するためには、実合金中の八面体位置を構成する Cr/Ni 原子数で分け、それぞれの発生割合を導出する必要がある。ここで、

- 1)合金中には Fe/Cr/Ni 原子のみ存在すると仮定し、他の溶質原子の影響は仮定しない。
 - 2)Fe/Cr/Ni 原子同士の相互作用は考慮せず、3 種の原子は完全にランダムに配置する。
- の 2 つの仮定を置き、3 種の元素の原子比をそれぞれ θ_{Fe} 、 θ_{Ni} 、 θ_{Cr} と定義すると、 n_{Cr} 個の Cr 原子、 n_{Ni} 個の Ni 原子で構成された八面体位置の割合は以下の式で導出される。

$$\theta_{oct}(n_{Cr}, n_{Ni}) = \frac{6!}{(6 - n_{Cr} - n_{Ni})! n_{Cr}! n_{Ni}!} \theta_{Fe}^{6 - n_{Cr} - n_{Ni}} \theta_{Cr}^{n_{Cr}} \theta_{Ni}^{n_{Ni}} \quad (3.11)$$

この式を用いて、各種合金の異なる Cr/Ni 原子数で構成された八面体位置の割合を導出し、各種八面体位置における局所的な水素占有率から、以下の式で実合金のマクロな水素占有率を導出した。

$$\theta_L^{total} = \sum_{n_{Cr}, n_{Ni}}^6 (\theta_{oct}(n_{Cr}, n_{Ni}) \cdot \theta_L(n_{Cr}, n_{Ni})) \quad (3.12)$$

導出したマクロな水素占有率と実験値を比較した Fe-Cr-Ni オーステナイト合金の化学組成、及び固溶水素濃度の実験値を Table 3-1 に示す。水素チャージはガスチャージが用いられており、100 MPa, 573 K の水素ガス環境中に 200 時間保持することで、試験片内部まで均一に水素が固溶している[2,3]。

Table 3-1 Chemical composition of several austenitic alloys and hydrogen content[2,3]

Material mass%	code	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu
18Cr-12Ni AISI 316	16Cr-10Ni	0.02	0.53	0.98	0.021	0.001	10.15	16.21	2.08	0
18Cr-8Ni AISI 304	18Cr-8Ni	0.056	0.43	1.72	0.03	0.002	8.18	18.16	0.32	0
17Cr-12Ni AISI 316L	17Cr-12Ni	0.013	0.22	1.81	0.034	0.009	12.08	16.81	2.01	0
21Cr-10Ni HPI 160	21Cr-10Ni	0.03	0.47	3.98	0.016	0.0015	9.71	20.7	2.29	0.11
0Cr-36Ni UNS K93600	0Cr-36Ni	0.01	0.09	0.55	0.01	0.002	36.12	0	0	0
22Cr-12Ni XM 19	22Cr-12Ni	0.04	0.41	4.56	0.017	0.001	12.5	22.4	2.04	0
23Cr-13Ni AISI 309S	23Cr-13Ni	0.08	0.4	1.6	0.04	0.001	13.34	22.57	0	0
24Cr-19Ni AISI 310S	24Cr-19Ni	0.02	0.3	1.06	0.028	0.001	19.07	24.21	0	0
18Cr-35Ni UNS K08330	18Cr-35Ni	0.06	1.34	1.34	0.021	0.001	35.12	18.42	0.23	0.08

Material mass%	code	V	Nb	Sn	Cb	Co	Fe	N	Experimental H content mass ppm
18Cr-12Ni AISI 316	16Cr-10Ni	0	0	0	0	0	Bal.	0	98
18Cr-8Ni AISI 304	18Cr-8Ni	0	0	0	0	0	Bal.	0	98
17Cr-12Ni AISI 316L	17Cr-12Ni	0	0	0	0	0	Bal.	0	99
21Cr-10Ni HPI 160	21Cr-10Ni	0	0.28	0	0	0	Bal.	0.39	151
0Cr-36Ni UNS K93600	0Cr-36Ni	0	0	0	0	0.01	Bal.	0	28
22Cr-12Ni XM 19	22Cr-12Ni	0.19	0.12	0	0	0	Bal.	0.34	180
23Cr-13Ni AISI 309S	23Cr-13Ni	0	0	0	0	0	Bal.	0	130
24Cr-19Ni AISI 310S	24Cr-19Ni	0	0	0	0	0	Bal.	0	133
18Cr-35Ni UNS K08330	18Cr-35Ni	0	0	0.002	0.09	0	Bal.	0	59

3.2.4 Cr/Ni 原子配置が水素占有率に与える影響

3.3.1 節で計算した水素占有率は、Cr/Ni 原子間の相互作用を考慮せず、これらの原子がランダムに配置する仮定をおいて計算した。そのため、Fe/Cr/Ni 原子の配置の違いが水素占有率に対して与える影響について検討した。

3.2.4.1 Cr/Ni 原子間の相互作用の定量的評価

Cr/Ni 原子間の相互作用を定量的に評価するため以下の計算を行った。

$$\begin{aligned} E_{\text{CrCr}} &= E_{\text{tot}}[\text{Fe}_{30}\text{Cr}_2] - E_{\text{tot}}[\text{Fe}_{32}] \\ E_{\text{NiNi}} &= E_{\text{tot}}[\text{Fe}_{30}\text{Ni}_2] - E_{\text{tot}}[\text{Fe}_{32}] \\ E_{\text{CrNi}} &= E_{\text{tot}}[\text{Fe}_{30}\text{Cr}_1\text{Ni}_1] - E_{\text{tot}}[\text{Fe}_{32}] \end{aligned} \quad (3.18)$$

ここで、 $\text{Fe}_{30}\text{Cr}_2$ の原子配置について、2つのCrが隣接したユニットセルと、Fe原子を1つ挟んで配置したユニットセルの2つの場合について $E_{\text{tot}}[\text{Fe}_{30}\text{Cr}_2]$ を計算した。同様の計算を E_{NiNi} 、 E_{CrNi} についても行った。その結果をTable 3-2に示す。その結果Cr原子は隣接した場合0.08 eV不安定であり、Ni原子は隣接すると逆に0.03 eV安定であることがわかった。またCr/Ni原子同士では隣接すると0.02 eV安定であることが分かった。この値をもとにFe/Cr/Ni原子配置の最適化を行い、その水素占有率に対する影響を評価した。

Table 3-2 Interactive energy between Cr-Cr, Ni-Ni, and Cr-Ni atoms

	adjacent	Non-adjacent
E_{CrCr}	10.71 eV	10.63 eV
E_{NiNi}	-0.03 eV	-0.06 eV
E_{CrNi}	-10.78 eV	-10.76 eV

3.2.4.2 Fe/Cr/Ni 原子配置の最適化

3.3.3.1 節で導出した原子間相互作用から、Fe-Cr-Ni系の原子配置最適化を以下の手順で行った。

- ① Fe/Cr/Ni 原子を任意の原子比 θ_{Fe} 、 θ_{Cr} 、 θ_{Ni} の割合で4000個、FCC構造にランダムに配置する。
- ② ランダムな配置からCr-Cr, Ni-Ni, Cr-Niが隣接するペアをカウントし、それぞれに対して0.08 eV, -0.03 eV, -0.02 eVを足し合わせ、系全体のエネルギー $E_{\text{tot}}^{\text{initial}}$ を計算する。
- ③ ランダムに2原子を選び、位置を入れ替えた系全体のエネルギー $E_{\text{tot}}^{\text{new}}$ を計算する。
- ④ $E_{\text{tot}}^{\text{new}} < E_{\text{tot}}^{\text{initial}}$ ならば原子位置入れ替えを実行し、 $E_{\text{tot}}^{\text{initial}} = E_{\text{tot}}^{\text{new}}$ として③に戻る。
- ⑤ $E_{\text{tot}}^{\text{new}} > E_{\text{tot}}^{\text{initial}}$ なら $p = \exp\left(\frac{E_{\text{tot}}^{\text{initial}} - E_{\text{tot}}^{\text{new}}}{k_B T}\right)$ の確率で④を実行し、③に戻る。
- ⑥ ③～⑤を10000回繰り返す。
- ⑦ ①～⑥を100回繰り返して最適化された八面体位置分布を導出する。

3.2.5 Cr 当量を用いた水素占有率の導出

Cr/Ni 原子は、単体ではそれぞれ水素溶解エネルギーを減少させ、Fe-Cr-Ni 三元系中では両者の効果は抑制しあう。これらの効果の中でも、Cr 原子による水素溶解エネルギー減少が水素占有率に対して最も大きな影響を与える。そのため、Cr 原子による水素溶解エネルギー減少に対して、Ni 原子による水素溶解エネルギー変化・両原子間の相互作用を相対的に評価することで、Cr/Ni 原子の水素占有率に対する影響を 1 つにまとめて評価した。そのために水素占有率の化学組成依存性の指標として Cr 当量 Cr_{eq-H} を定義した。

Cr_{eq-H} 定義のために、Cr/Ni の合金中における原子比 θ_{Cr}/θ_{Ni} から、八面体位置を構成する Cr/Ni 原子数 n_{Cr}/n_{Ni} を以下のように表現した。

$$n_{Cr} = \theta_{Cr} \times 6 \quad (3.13)$$

$$n_{Ni} = \theta_{Ni} \times 6 \quad (3.14)$$

これにより Fe-Cr-Ni オーステナイト合金の化学組成から、八面体位置を構成する Cr/Ni 原子数及び水素溶解エネルギーを一意に決定できる。この条件では n_{Cr}/n_{Ni} は整数にならず、Cr/Ni 原子が各八面体位置に完全に均一に分布している仮想的な状態を意味する。(3.13), (3.14)式を(3.2)式に代入すると、任意の Cr/Ni 量を持つ Fe-Cr-Ni オーステナイト合金の水素溶解エネルギーは以下のように示される。

$$E_{ab}(\theta_{Cr}, \theta_{Ni}) = 0.186 - 6 \left(\frac{0.0646 - 0.0103 \times 6n_{Ni}}{0.0646} n_{Cr} + \frac{0.0178 - 0.0049 \times 6\theta_{Cr}}{0.0646} n_{Ni} \right) \quad (3.15)$$

右辺第 2 項の水素溶解エネルギーに影響を与える部分を以下のように Cr 当量と定義した。

$$Cr_{eq-H} = \frac{0.0646 - 0.0103 \times 6n_{Ni}}{0.0646} n_{Cr} + \frac{0.0178 - 0.0049 \times 6\theta_{Cr}}{0.0646} n_{Ni} \quad (3.16)$$

これにより、Cr 当量から導出された水素占有率 θ_L^{Creq} を新たに以下のように定義した。

$$\theta_L^{Creq} = \frac{1}{1 + \exp \left(\frac{0.186 - 0.0646 \times 6Cr_{eq-H}^{int} - \mu^*}{k_B T} \right)} \quad (3.17)$$

この値を水素占有率の実験値や、3.2.3 節と 3.2.4 節の手法から導出した水素占有率と比較することで、金属原子配置がマクロな水素固溶特性に与える影響を評価した。

3.3 計算結果

3.3.1 各合金の水素占有率の計算値と実験値の比較

Figure 3-2 に Table3-1 に示した各 Fe-Cr-Ni オーステナイト合金の水素占有率を示す．ここでは Fe/Cr/Ni 原子がランダムに配置していると仮定し，水素占有率を導出した．その結果を Fig.3-3 に示す．このとき，Fe/Cr/Ni 原子のランダム配置による各八面体位置の分布については 24Cr-19Ni 合金については Fig.3-6 に示し，残りは Appendix A-1 に示す．灰色の棒グラフは固溶水素濃度の実験値[2,3]から導出した水素占有率であり，青と赤の棒グラフはそれぞれ水素溶解エネルギーとして式(3.1)及び式(3.2)を用いた結果である．これより，それぞれの値を θ_L^{exp} ， $\theta_L^{\text{non-int}}$ ， θ_L^{int} とする．各合金は 16Cr-10Ni から順に，Cr/Ni 量の合計が小さい順に並んでいる．0Cr-35Ni を除いて θ_L^{exp} は Cr/Ni 量の増大に伴って上昇し，23Cr-13Ni からは逆に Cr/Ni 量増加によって減少した．ここで 0Cr-35Ni が他の合金と比較して水素占有率が大幅に小さいのは，水素溶解エネルギーを大幅に減少させる Cr が含まれていないからである．また 16Cr-10Ni から 22Cr-12Ni で水素占有率が増大するのは Cr 量の増加が原因と考えられる．23Cr-19Ni 以降の合金で θ_L^{exp} が低下したことに対して，Nishida らは Ni 原子によって Cr による水素占有率上昇が抑制されると指摘した． θ_L^{exp} と Cr/Ni 原子間の相互作用を考慮していない $\theta_L^{\text{non-int}}$ を比較すると，16Cr-10Ni から 22Cr-12Ni，さらに 0Cr-36Ni の合金で両者がよく一致した一方で，22Cr-13Ni から 18Cr-36Ni では $\theta_L^{\text{non-int}}$ が大幅に θ_L^{exp} を上回った．一方で θ_L^{exp} と θ_L^{int} では，23Cr-13Ni 以降も含めたすべての合金で両者がよく一致した．つまり Cr/Ni 原子近傍における水素溶解エネルギー減少が，Fe-Cr-Ni オーステナイト合金の水素固溶特性が持つ化学組成依存性の支配因子であると考えられる．オーステナイト合金が含む Cr/Ni 量の合計が 45 mass% 以下の場合，Cr/Ni 原子による水素溶解エネルギー減少により，合金成分増大に伴い水素固溶度が上昇すると考えられる．また 45 mass% 以上の領域では合金中での Cr/Ni 原子同士の隣接の頻度が上昇し，お互いの効果を抑制しあう相互作用の影響が大きくなることで合金成分増大が水素固溶度の低下を引き起こすといえる． $\theta_L^{\text{non-int}}$ ， θ_L^{int} を比較すると，16Cr-10Ni から 21Cr-10Ni 合金においては， θ_L^{int} が平均して 23.3 %， $\theta_L^{\text{non-int}}$ より低い値を示した．一方で Cr/Ni 量が比較的多い 23Cr-13Ni から 18Cr-35Ni の合金では，23Cr-13Ni において 30.8%，24Cr-19Ni で 40.1%，18Cr-35Ni で 60.0% θ_L^{int} が $\theta_L^{\text{non-int}}$ よりも低い値を示した．Cr/Ni 量の多い合金より顕著に水素占有率が低下することが分かる．

Table 3-1 中のオーステナイト合金は，Cr/Ni 以外にも様々な合金成分を含んでいる．その中で水素占有率に対して影響を与える元素に Mn がある．Mn 原子は Cr/Ni 原子同様，水素溶解エネルギーを減少させることが第一原理計算から確認されており[13]，実際に Mn を比較的多く含んでいる 21Cr-10Ni (3.98 mass%) や 22Cr-12Ni (4.96 mass%) 合金では， θ_L^{exp} の値が θ_L^{int} を大きく上回っているといえる．しかし，その影響は軽微である．また，水素溶解エネルギーに対して影響を与える因子として磁気構造の違いが挙げられる．本章では，すべてのユニットセルの磁気構造に対して AFMD を適用しているが，Cr 量の増加および Ni 量の増加はそれぞれ，合金のマクロな磁気構造を NM もしくは FM に近づける[17]．また，有限温

度ではオーステナイト鋼は常磁性を示す[6]。この実験条件と計算条件の磁気構造の違いについても、第2章で指摘した通り水素溶解エネルギーに影響を与え[17,18]、 θ_L^{exp} と θ_L^{int} の間の差の要因となっている可能性はある。しかし、きわめて広い化学組成において水素占有率の計算値と実験値が一致したことから、その影響は軽微なものと推測される。したがって、Cr/Ni 原子による水素溶解エネルギー減少と、Fe-Cr-Ni 三元系中での両者の効果の抑制が、広い範囲の化学組成を持つ Fe-Cr-Ni オーステナイト合金の水素固溶特性が持つ化学組成依存性の支配的な因子であると結論付けられる。

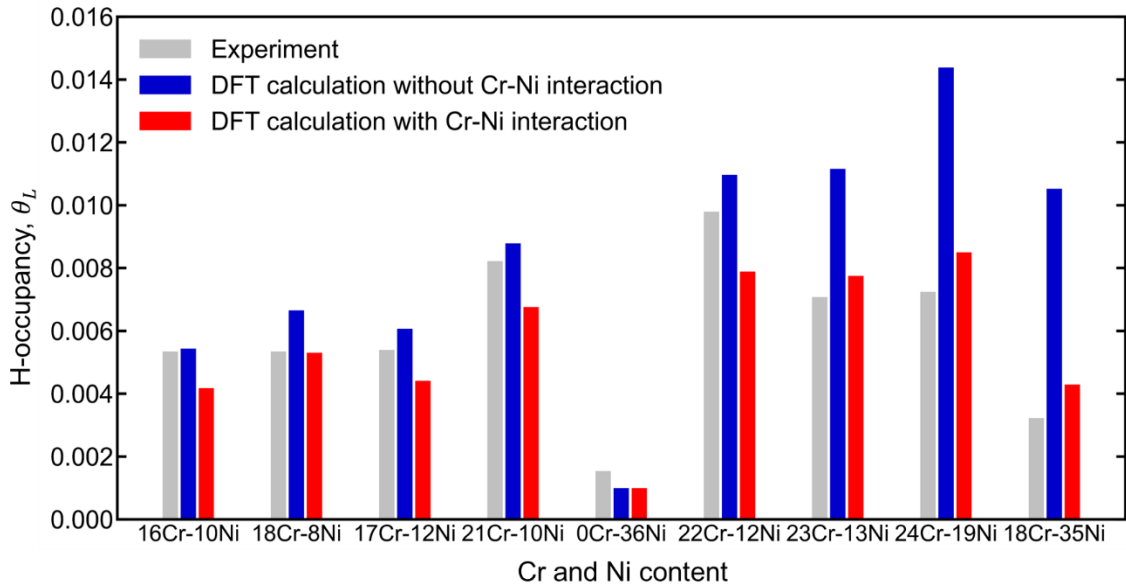


Fig. 3-3 The H-occupancy of the practical Fe-Cr-Ni-based austenitic alloys with various Cr and Ni content. The gray bar represents the experimental result, θ_L^{exp} derived from previous studies[2,3]. The blue bar represents the calculated H-occupancy, $\theta_L^{\text{non-int}}$ using Eq. (3-1). The red bar is the H-occupancy calculated in the present study, θ_L^{int} using Eq. (3-2).

3.3.2 各合金の水素占有率に対する Fe/Cr/Ni 原子配置の最適化が与える影響

3.3.1 節では、金属原子が完全にランダム配置をとる場合における水素占有率を導出して実験値と比較した。この節では Fe/Cr/Ni 原子配置の違いがマクロな水素占有率に与える影響について評価した。Fig. 3-4 に Table3-1 に示した各オーステナイト合金の水素占有率を示す。灰色の棒グラフは Fig.3-3 と同様、固溶水素濃度の実験値から導出した水素占有率 θ_L^{exp} であり[2,3]、赤色の棒グラフは Fig.3-3 中の θ_L^{int} である。黒の棒グラフが 3.4.2.2 節の手順で Fe/Cr/Ni 原子配置を最適化した状態で、かつ水素溶解エネルギーに式(3-2)を用いた場合の水素占有率 $\theta_L^{\text{int-optimized}}$ である。ここで、金属原子配置の最適化によって導出された各オーステナイト合金の八面体位置分布は 24Cr-19Ni を除いて Appendix A-2 に示し、原子再配置による系全体のエネルギーの収束状態を Appendix A-3 に記載した。

Table 3-2 の Cr-Cr, Cr-Ni, Ni-Ni 原子間の相互作用エネルギーから、原子配置最適化によっ

て Cr 原子同士は分散し，Cr/Ni 原子と Ni 原子同士は凝集する．その結果として，0Cr-36Ni と 18Cr-35Ni では水素占有率が増加し，それら以外の合金では水素占有率はむしろ低下した．ここで，Ni 原子の凝集のみが発生する 0Cr-36Ni の水素占有率が増加したことから，Ni 原子の凝集によって水素占有率が上昇したと結論付けられる．同じく Ni 量が多い 18Cr-35Ni の水素占有率が金属原子最適化により上昇したことも，同じく Ni 原子の凝集に起因すると考えられる．

0Cr-36Ni, 18Cr-35Ni を除いたその他の合金で発生した水素占有率の低下は，Cr 原子の分散か，Cr/Ni 原子の凝集のどちらかの影響によって発生するといえる．Cr 原子が分散すれば，合金中で Cr 原子が凝集した八面体位置の発生頻度が低下する．このような Cr 原子の凝集サイトは，水素溶解エネルギーの観点から，Yagodzinskyy によって指摘された強いトラップサイトとして機能する[7]．そのため Cr 原子の分散とそれによる Cr 原子凝集サイト発生頻度の低下は，水素占有率を低下させると考えられる．次に Cr-Ni 原子の凝集については，Cr/Ni 原子による水素溶解エネルギー減少の抑制が発生しやすくなるため，同様に水素占有率を低下させる．したがって，オーステナイト鋼の水素占有率は Fe/Cr/Ni 原子配置に強く影響を受けると結論付けられる．

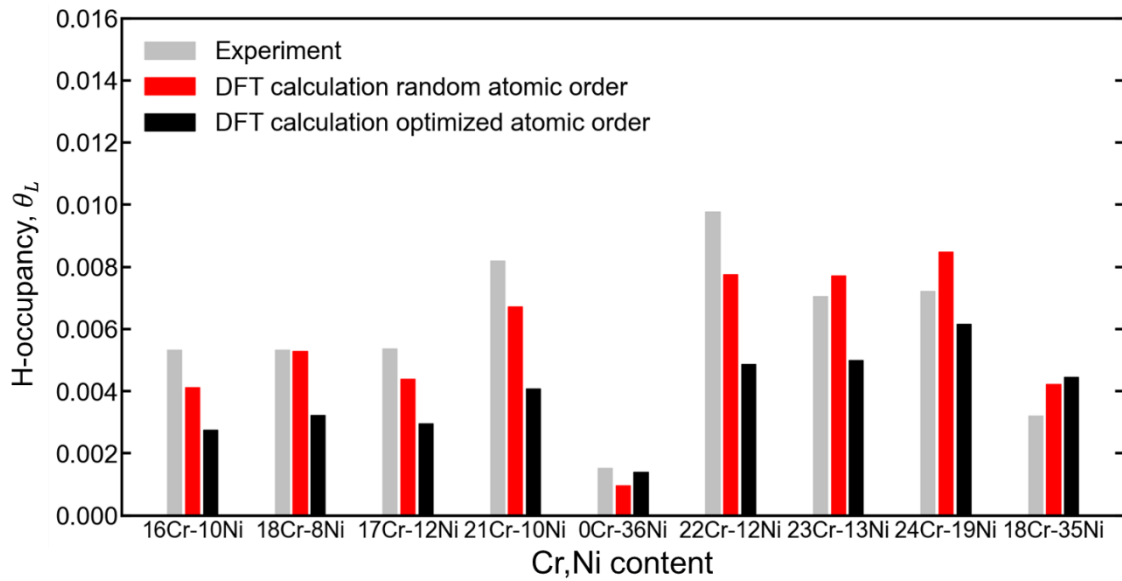


Fig. 3-4 The H-occupancy of the practical Fe-Cr-Ni-based austenitic alloys with various Cr and Ni content. The gray bar represents the experimental result, θ_L^{exp} derived from previous studies [2,3]. The red bar represents the calculated H-occupancy, θ_L^{int} using Eq. (3-2) with random atomic configuration. The black bar is the H-occupancy calculated in the present study, θ_L^{int} using Eq. (3-2) with optimized atomic configuration.

3.3.3 Cr 当量と水素占有率の関係

Figure 3-5 に Cr 当量 Cr_{eq-H} に対する θ_L^{exp} , θ_L^{int} , θ_L^{Creq} および $\theta_L^{int-optimize}$ を示す. Fig.3-5(a) は Cr 当量に対する水素占有率の実験値 θ_L^{exp} と, ランダムな金属原子配置で水素溶解エネルギーを式(3-2)で定義した θ_L^{int} の結果を示す. Fig.3-5(b)は Fig.3-5(a)に追記する形で, 式(3-17)を用い Cr 当量から直接導出した水素占有率 θ_L^{Creq} と, Fe/Cr/Ni 原子配置を最適化した状態での水素占有率 $\theta_L^{int-optimize}$ を示している. Fig.3-5(a)より, 異なる化学組成を持つ Fe-Cr-Ni オーステナイト合金の水素占有率が, Cr 当量に対する 1 変数関数として表現できた. また, 多少のばらつきはあるにせよ θ_L^{exp} と θ_L^{int} がよく一致しており, 各合金の水素占有率が Cr/Ni 原子による水素溶解エネルギー変化によって決定されるといえる. 次に Fig.3-5(b)より, θ_L^{Creq} は θ_L^{exp} や θ_L^{int} と同じく Cr 当量に対する増加関数であり, すべての合金において θ_L^{exp} および θ_L^{int} の値を下回った. さらに, $\theta_L^{int-optimize}$ も Cr 当量増加によって増大したが, 3.3.2 節に示した通り, 0Cr-36Ni 合金と 18Cr-35Ni 合金を除いて水素占有率が低下した結果, θ_L^{int} と θ_L^{Creq} の間に分布した.

ここから, θ_L^{Creq} の物理的意味を検討する. Cr 当量を式(3-16)のように定義するにあたり, 八面体位置を構成する Cr/Ni 原子数を式(3-13)および式(3-14)で計算した. これは, Cr/Ni 原子が完全に均一に分布した仮想的な状態を意味する. 24Cr-19Ni 合金($\theta_{Cr}=0.255$, $\theta_{Ni}=0.179$)を例に考えると, n_{Cr} と n_{Ni} の値が式(3-13)および(3-14)よりそれぞれ 1.53 及び 1.07 となる. つまり, Cr 原子を 1.53 個, Ni 原子を 1.07 個含んだ八面体位置のみが合金中に存在することを意味する. 一方で θ_L^{int} の導出においては, Cr/Ni 原子はランダムに配置するため, Appendix A-1 に示すように八面体位置を構成する Cr/Ni 原子数にはばらつきがあり, 少なからず Cr/Ni 原子が凝集して水素原子をより強くトラップする八面体位置が発生する. 一方で, Cr/Ni 原子が均一に分散している場合はこのような水素原子に対する強いトラップサイトが合金内部に発生せず, 結果として水素占有率は低下すると考えられる.

$\theta_L^{int-optimize}$ の値が θ_L^{int} と θ_L^{Creq} の間に分布したことについて, 24Cr-19Ni 合金を例に検討する. Fig.3-6 に Appendix A-1 および A-2 中の 24Cr-19Ni 合金中の八面体位置分布を示す. (a)(b) がそれぞれ Fe/Cr/Ni 原子のランダム配置, 原子配置最適化後の配置における結果である. Fig.3-6(b)より, 原子配置の最適化の結果, Cr 原子を 1 個または 2 個持った八面体位置の割合が増大した. これは θ_L^{Creq} における Cr 原子を 1.53 個持った八面体位置のみが存在する状態に近づいたことを意味し, マクロな水素占有率が低下するといえる. 一方で 6 つの原子がすべて Ni 原子で構成された八面体位置の割合も増加した. 水素原子に対して比較的強いトラップサイトとして機能し, マクロな水素占有率を上昇させる. この 2 つの効果によって $\theta_L^{int-optimize}$ の値が θ_L^{int} と θ_L^{Creq} の間に分布したといえる. そして Cr 当量を用いて計算した水素占有率は θ_L^{Creq} は, 原子配置の変化によって達成される, その合金における固溶水素濃度の下限値であると結論付けられる.

また, 水素占有率の実験値 θ_L^{exp} は, $\theta_L^{int-optimize}$ の値よりも, ランダム分布を仮定した水素占有率 θ_L^{int} に全体的には近い. そのため実合金では, Fe/Cr/Ni 原子が比較的ランダムに近い

状態で配置されるという仮定は実合金の現実的な状態よく整合するといえる。

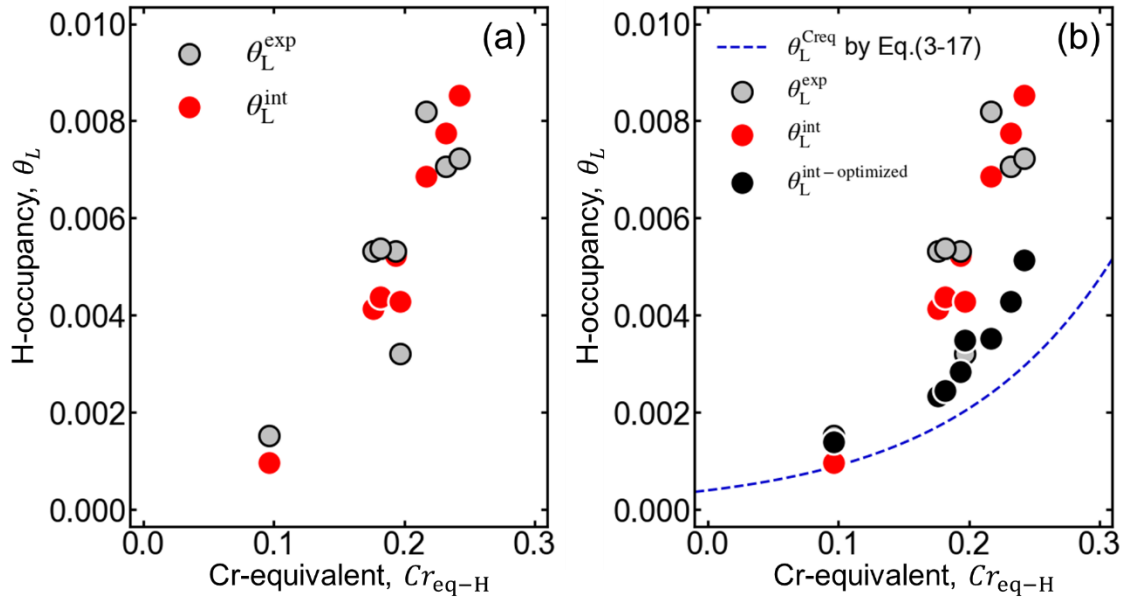


Fig. 3-5 The H-occupancy of the practical Fe-Cr-Ni-based austenitic alloy with various Cr and Ni contents versus the Cr-equivalent defined as Eq. (3.14). The gray rounds represent the experimental result, θ_L^{exp} derived from previous studies [3,19], and the blue ones represent the calculated H-occupancy in the present study, θ_L^{int} using Eq. (3.2). The dashed line shows the H-occupancy, θ_L^{creq} , using Eq. (3.15). red point represent the H-occupancy of Fe-Cr-Ni systems with optimized atomic configuration.

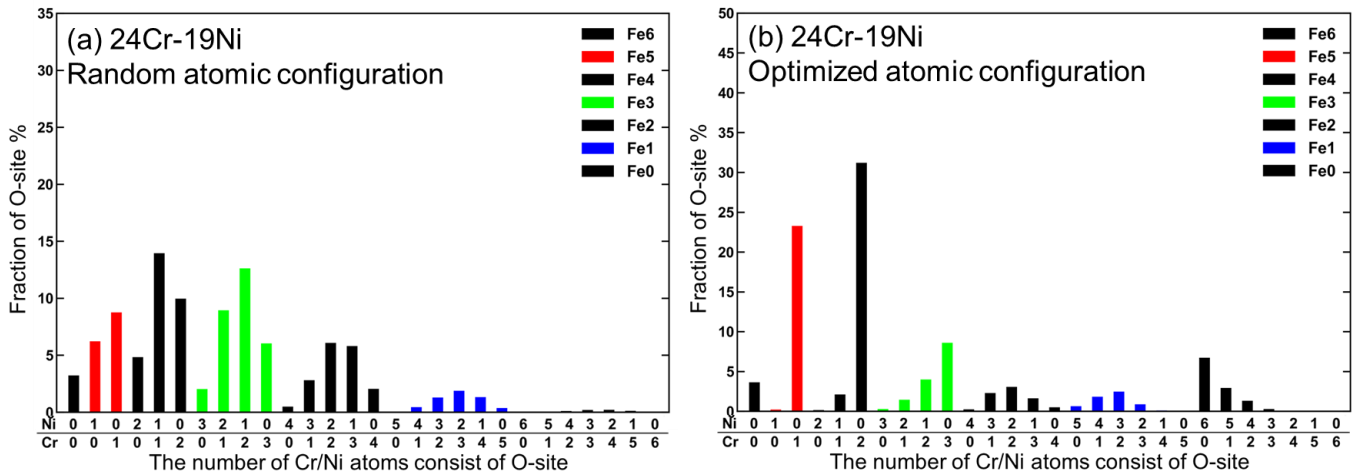


Fig. 3-6 Distribution of Octahedral site with different number of Cr and Ni atoms in 24Cr-19Ni alloy. (a) represents the distribution at random atomic configuration, and (b) shows one at optimized atomic configuration.

3.4 考察

3.4.1 Fe-Cr-Ni 系オーステナイト合金の Fe/Cr/Ni 原子配置

本節では、Fe-Cr-Ni オーステナイト合金の水素固溶特性が持つ化学組成依存性が、Cr/Ni 原子による水素溶解エネルギーの変化に起因することを明らかにした。さらに Fe/Cr/Ni 原子配列の違いがマクロな水素固溶特性に与える影響から、Cr/Ni 原子が分散することによりマクロな水素占有率が低下し、Cr/Ni 原子の凝集によって逆に増加することを示した。ここで、実際の合金中で Fe/Cr/Ni 原子の再配置はこれら原子の自己拡散に起因し、熱処理条件によって原子の配置は異なってくると考えられる。Chu らは、分子動力学法を用いて Fe-Cr-Ni オーステナイト合金の熱処理条件の違いに原子配置が受ける影響とそれによる強度の変化について検討した[20]。この研究内では2種類の金属原子間の相互作用パラメータ[21,22]を用いて 300 K から 1300 K の各温度でモンテカルロ計算による Fe/Cr/Ni 原子配置の最適化を行っている。その結果、おおよそ 300 K から 700 K の領域で Ni 原子などの凝集がピークを示し、1000 K を超えるとピーク時のような大規模な凝集は発生しなかった。さらにアトムプローブトモグラフィーを用いて式(1-18)で定義される Warren-Cowley parameter の測定も行われ、900 K 以上の温度で時効処理を行った材料では Warren-Cowley parameter の値が 0 に近い値を示した。これは、Fe/Cr/Ni 原子が極めてランダムに近い状態で配列していることを意味する。同様の結果が分子動力学法を用いた先行研究[23]や、モンテカルロ計算による Fe/Cr/Ni/N 原子分布の計算[24]でも同様の結果が指摘されている。本研究で使用したオーステナイト鋼は市販材であるため正確な熱処理条件は明らかでないが、一般的にオーステナイト鋼容体化処理温度がおおよそ 1400~1500 K であることと、水素占有率の結果から、Table 3-1 中の材料中の Fe/Cr/Ni 原子配置は比較的ランダムな配置に近いと考えられる。

3.4.2 Cr/Ni 原子が Fe-Cr-Ni 系中の水素原子分布に与える影響

第1章より、Fe-Cr-Ni オーステナイト合金の水素による固溶強化では、特に低温域においては水素原子が転位運動に対する短範囲障害物として働き[5,25]、さらにひずみ速度依存性が小さいことから、それぞれが転位の熱活性化過程では乗り越えられない障害物として機能していること[5]が指摘されている。この低温域での水素による固溶強化について検討するため、24Cr-19Ni 合金を例に、水素原子分布の温度依存性を導出した。Fig.3-7 にその結果を示す。この結果は、各温度での平衡状態における水素原子分布である。注目すべきは、低温領域では水素原子が Cr 原子を 5 個以上含む八面体位置に集中して存在している点にある。特に Fe_1Cr_5 や Cr_5Ni_1 、次いで Fe_1Cr_5 へ水素原子が集中している。水素による固溶強化が持つひずみ速度依存性が低下する 150 K では全体の水素原子のうち約 55%が、また 200 K では約 45%の水素原子が Fe_1Cr_5 か Cr_5Ni_1 のどちらかに固溶した。つまりこの温度域ではおおよそ半数の水素原子が Fe_1Cr_5 や Cr_5Ni_1 など、Fe-Cr-Ni 系中での発生割合が 1%にも満たない Cr 原子が凝集した八面体位置に固溶すると考えられる。ここで最も水素溶解エネルギーが小さい Cr_6 へ固溶する水素の割合が低い理由として、 Cr_6 の合金中での発生頻度が極めて低すぎ

る (0.0003%) ことが原因である。そして第 2 章の結果より、Cr 原子による水素溶解エネルギー減少は電子密度変化などに起因する化学的エネルギーの減少に由来することから、 Fe_1Cr_5 や Cr_5Ni_1 へ固溶した約半数の水素原子は、転位の熱活性化過程では乗り越えられない短範囲規則として機能すると考えられる。Fisher は、このような障害物による固溶強化は温度依存性 (=ひずみ速度依存性) を示さないと指摘しており[26]、水素による固溶強化能のひずみ速度依存性が低温域で小さくなることと整合する。さらに Fe_1Cr_5 や Cr_5Ni_1 に水素原子が強くトラップされていることは、水素の固溶強化能が炭素や窒素と同等であることとも矛盾しない。したがって、水素による固溶強化能が持つ特異性 (低温域でひずみ速度依存性が低下する点、炭素・窒素と同等の固溶強化能を示す点) は、水素原子が Cr 原子が凝集したサイトに優先的に固溶することで、合金中に Cr-H 対や Cr-H による短範囲規則が頻繁に発生することに由来するといえる。

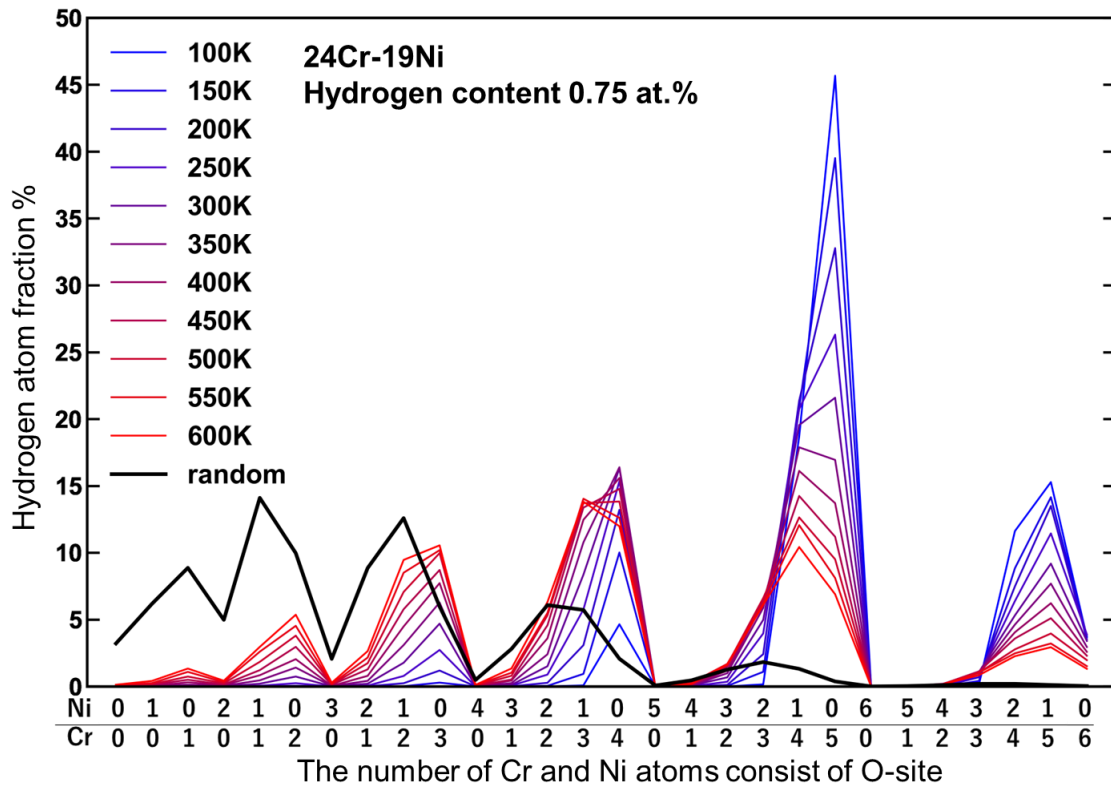


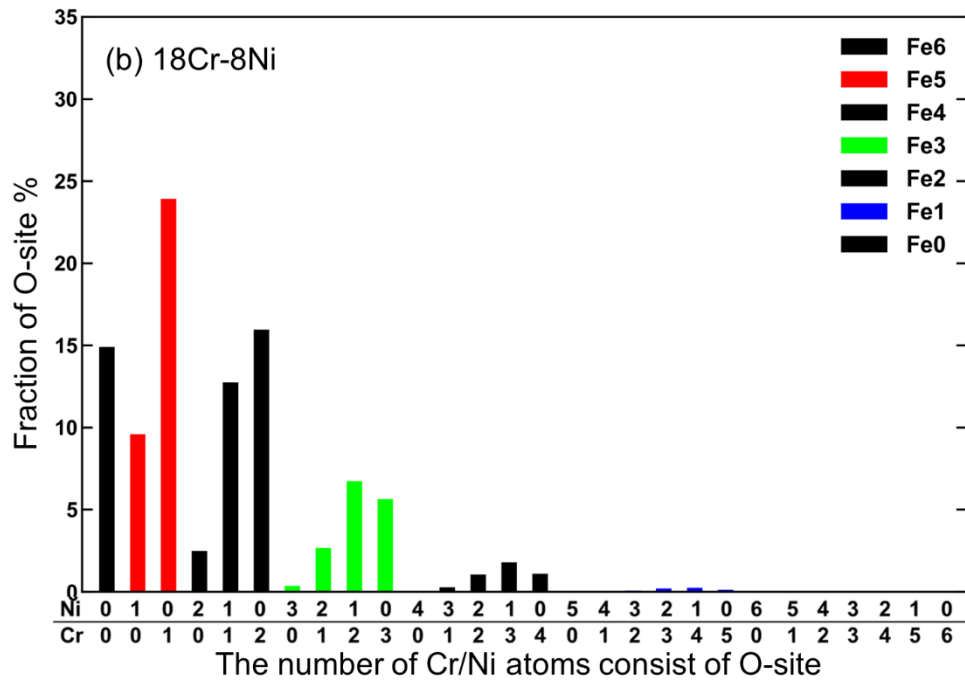
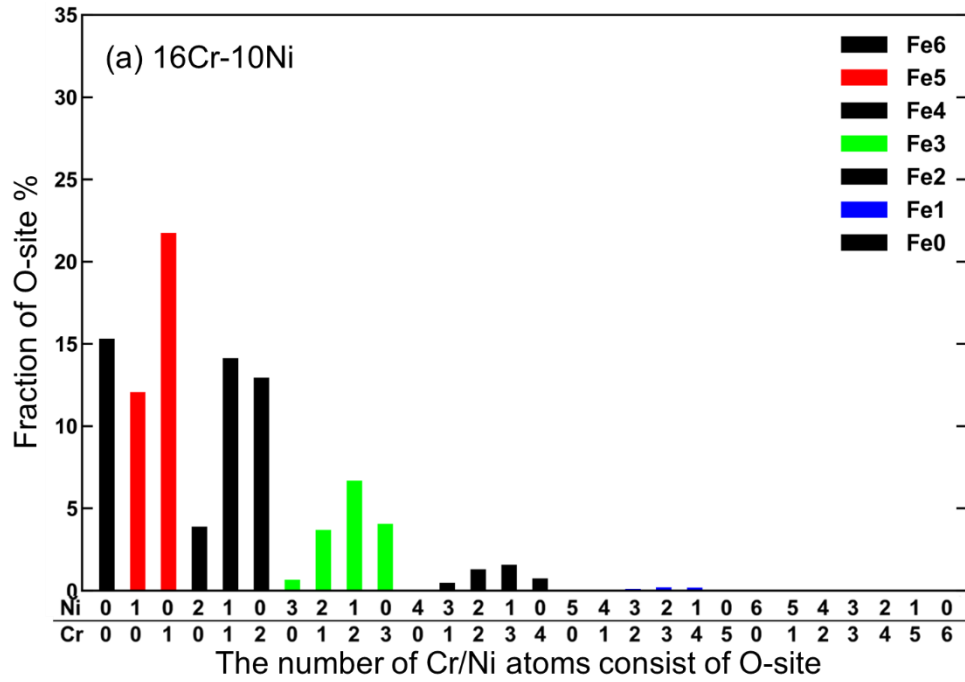
Fig. 3-7 Distribution of H atoms in 24Cr-19Ni alloy with different temperature. Blue to red line represent the H atom distribution from 100K to 600K. Black line shows the distribution of H atoms in case H atoms solute into 24Cr-19Ni alloy randomly. The black line equal to the distribution of O-site in 24Cr-19Ni in Appendix A-1(h).

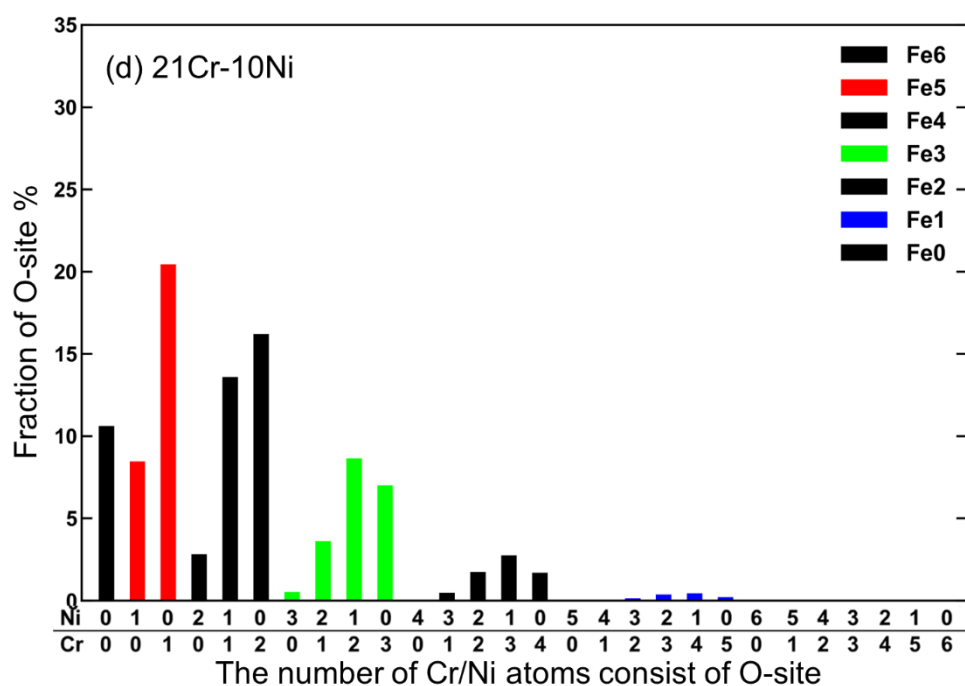
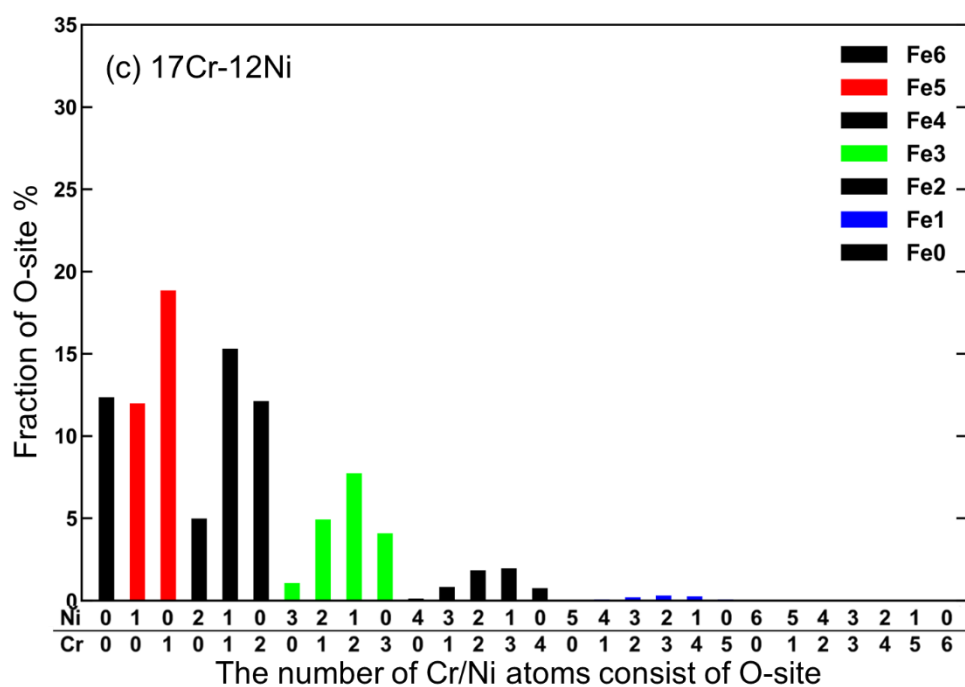
3.5 結言

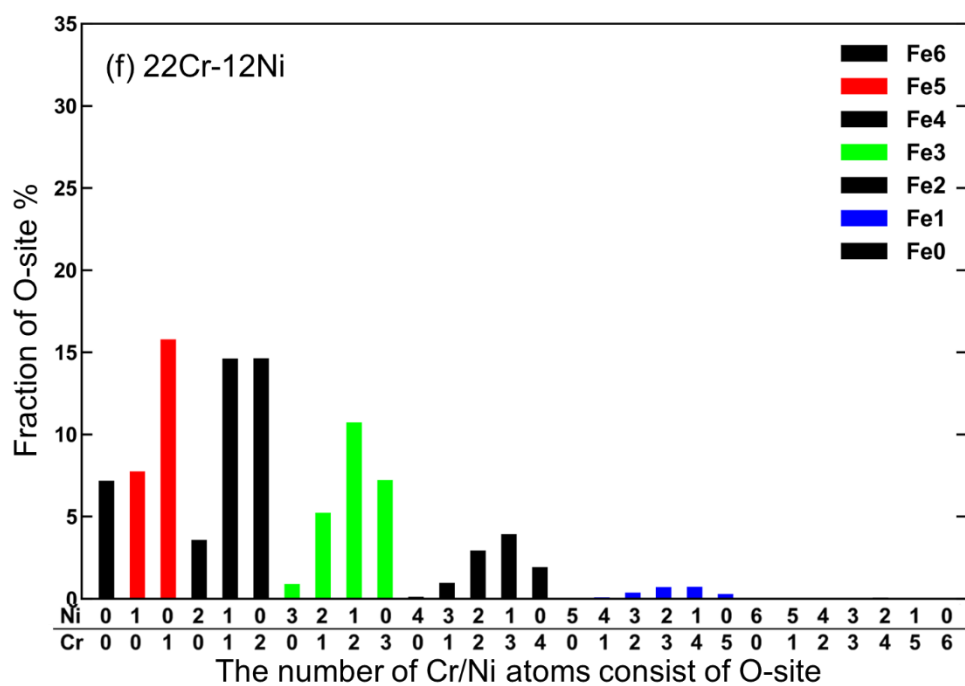
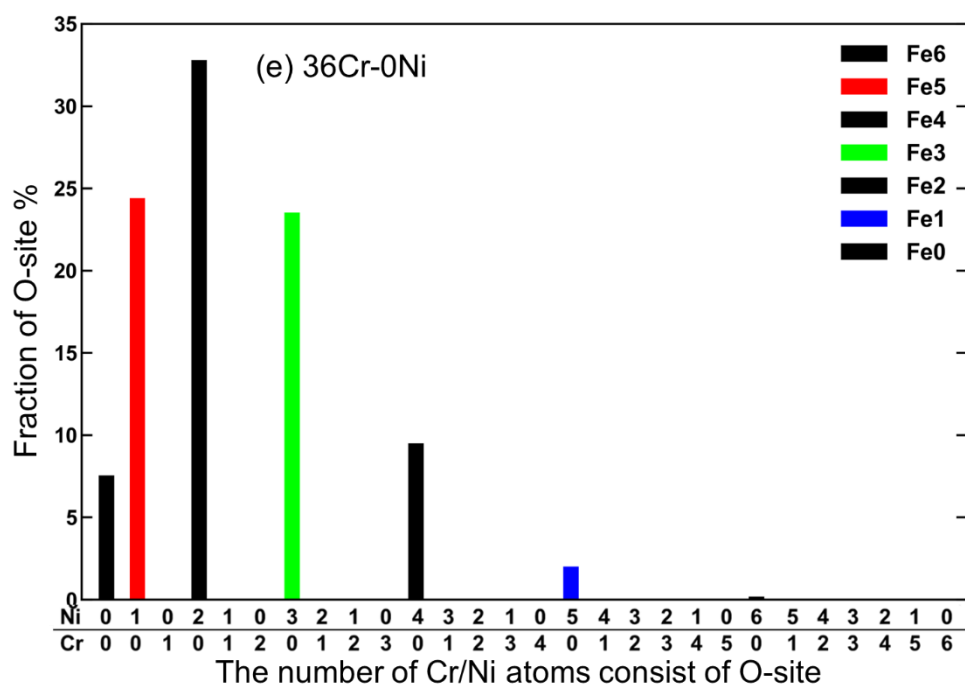
第2章で導出した八面体位置における水素溶解エネルギーから、複数の Fe-Cr-Ni オーステナイト合金のマクロな水素占有率を計算した。その結果を以下にまとめる。

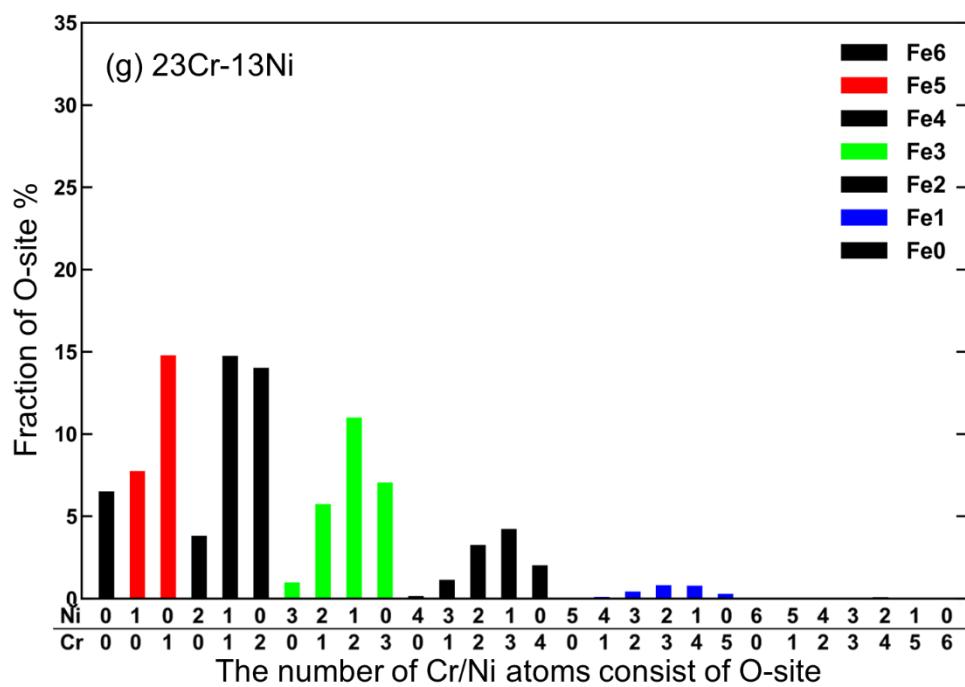
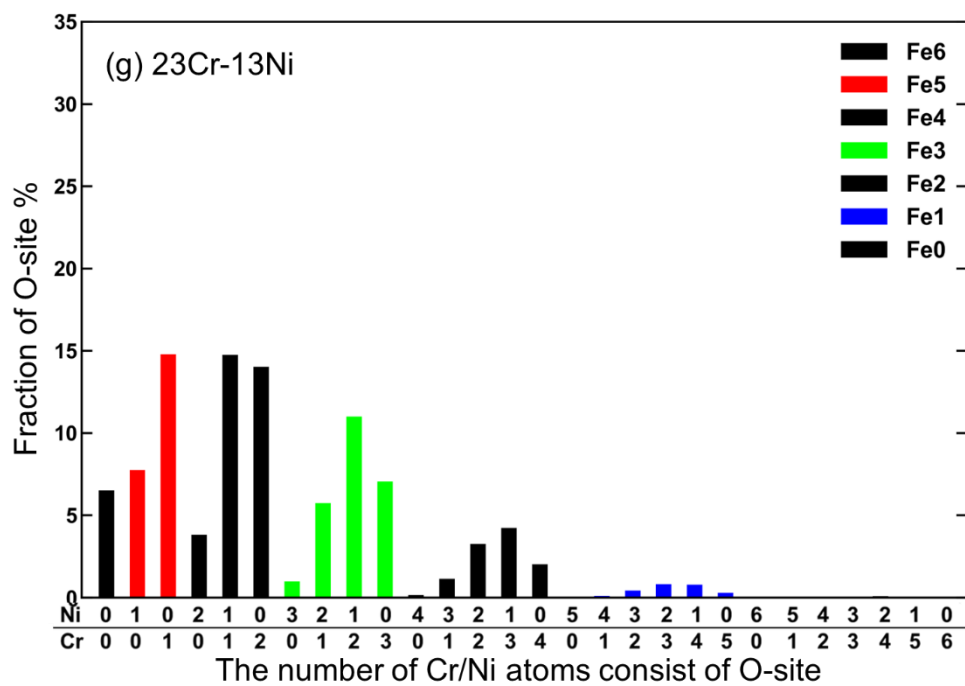
- (1) 八面体位置の水素溶解エネルギーを Cr/Ni 原子の関数として式(3.1)、式(3.2)と定義し、さらに Cr/Ni 原子がランダムに配置すると仮定して、マクロな水素占有率を導出したところ、比較的 Cr/Ni 量が小さい合金(<45 mass%)では両式から導出した水素占有率がともに実験値とよく一致した。しかし Cr/Ni 量が大きい合金(>45 mass%)では、式(3.2)を用いて導出した値のみ実験値とよく一致した。高合金材料では、Cr/Ni 原子間に働く水素溶解エネルギーを減少させる効果をお互いに抑制しあう相互作用の影響が大きくなったことが原因といえる。Fe-Cr-Ni オーステナイト合金の水素固溶特性が持つ化学組成依存性の支配因子は、Cr/Ni 原子による水素溶解エネルギーの局所的な変化であることが明らかとなった。
- (2) Fe/Cr/Ni 原子の原子配置を最適化するため、Cr/Ni 原子間の相互作用を計算した。その結果 Cr 原子同士は隣接するとエネルギー的に不安定になり、Ni 同士及び Cr/Ni 同士は隣接すると安定化することが分かった。この条件で Fe-Cr-Ni 系の Fe/Cr/Ni 原子配置を最適化し、マクロな水素占有率を導出したところ、Ni 量が大きい材料は、Ni 原子の凝集によって水素占有率が増加した。それ以外の合金では Cr 原子の分散および Cr/Ni 原子の凝集によって減少した。
- (3) Cr/Ni 原子が均一に分布する仮定を置くことで、Cr/Ni 量がマクロな水素占有率に与える影響を Cr 当量として、1つの指標にまとめた。この値により、異なる Cr/Ni 量を持つ Fe-Cr-Ni オーステナイト合金の水素占有率を一意に表現できた。Cr 当量から直接導出された水素占有率は、各オーステナイト合金で Fe/Cr/Ni 原子配置を変化させた際に達成される水素占有率の下限値であることが分かった。

Appendix A-1 Cr/Ni ランダム配置における各合金の八面体位置分布









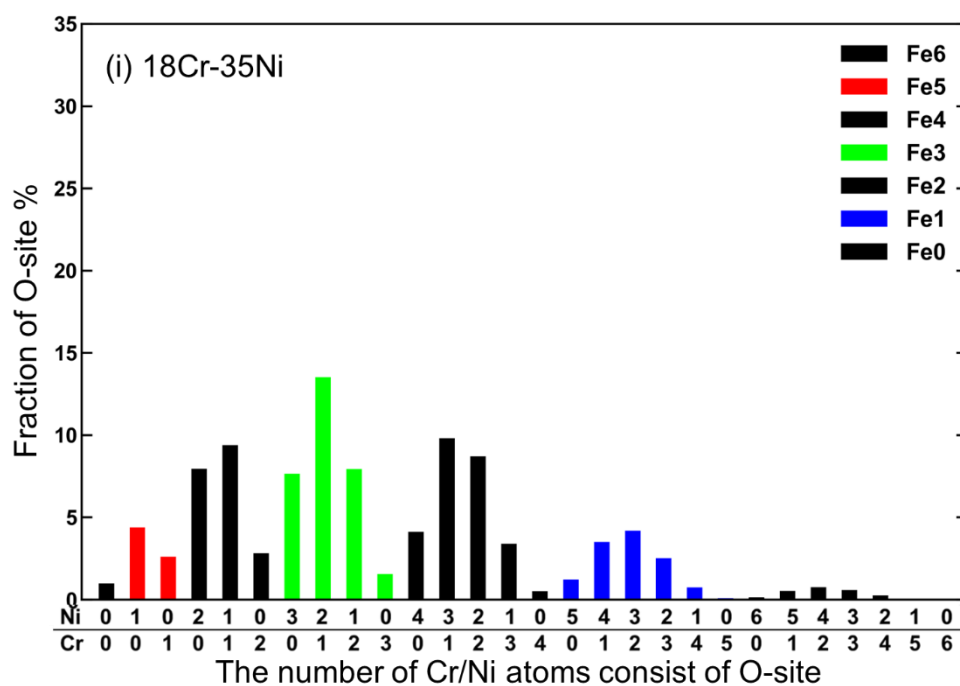
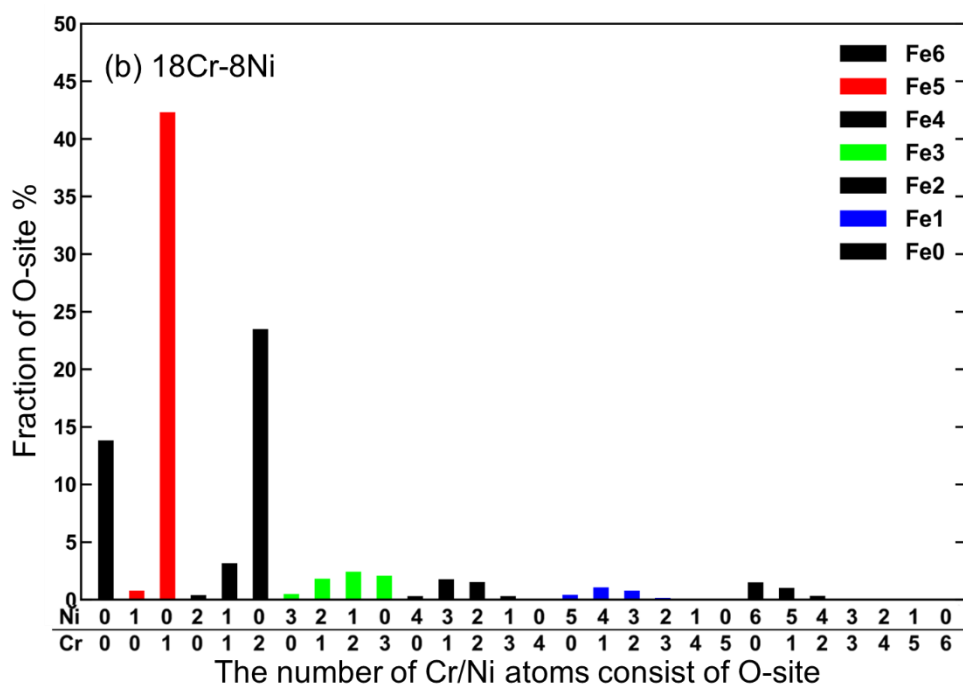
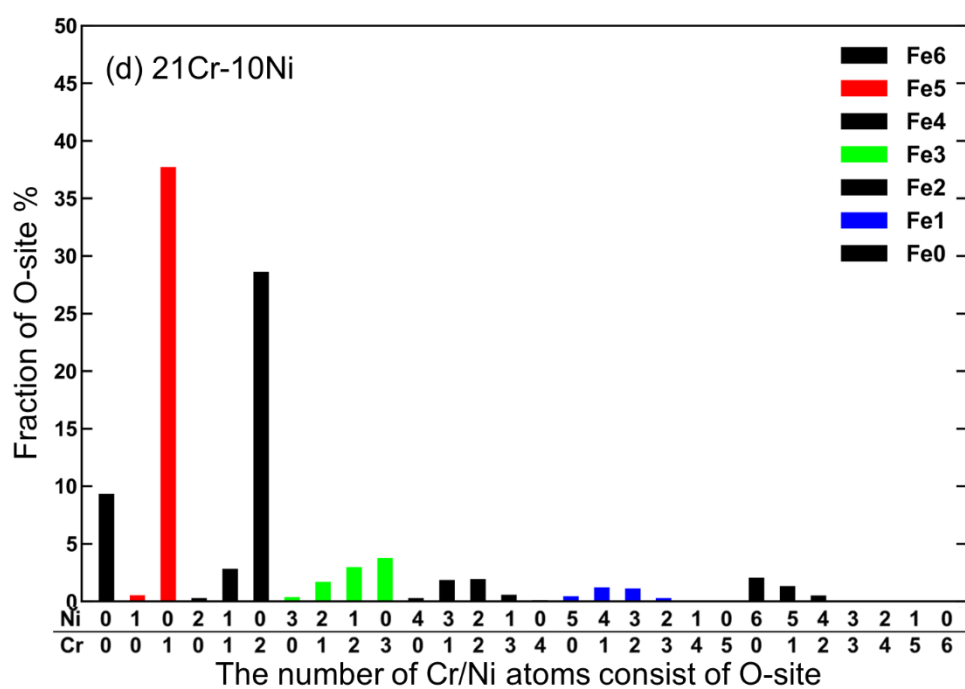
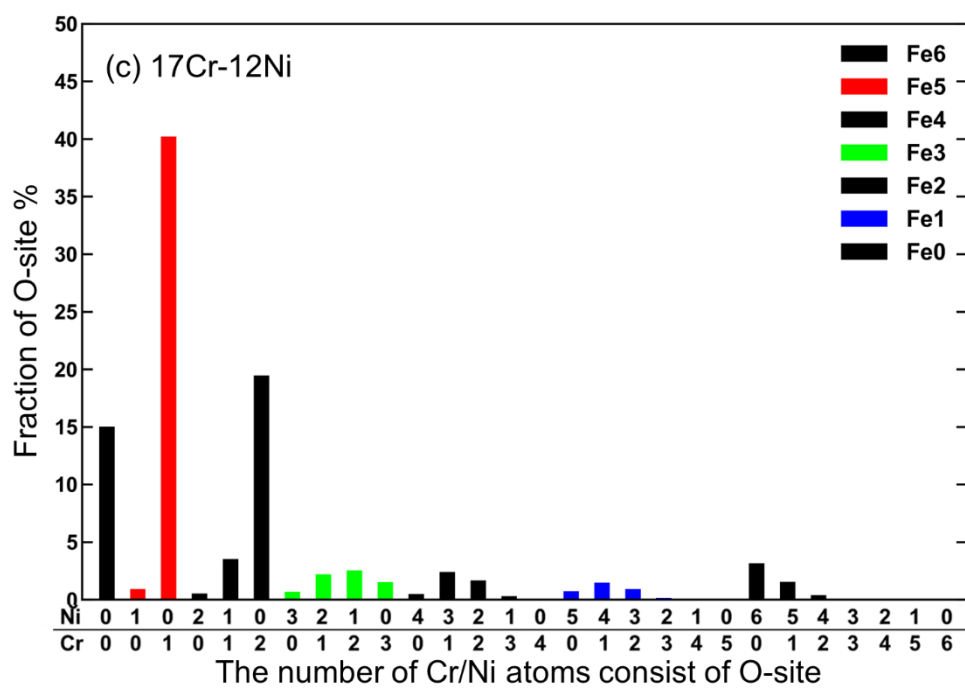
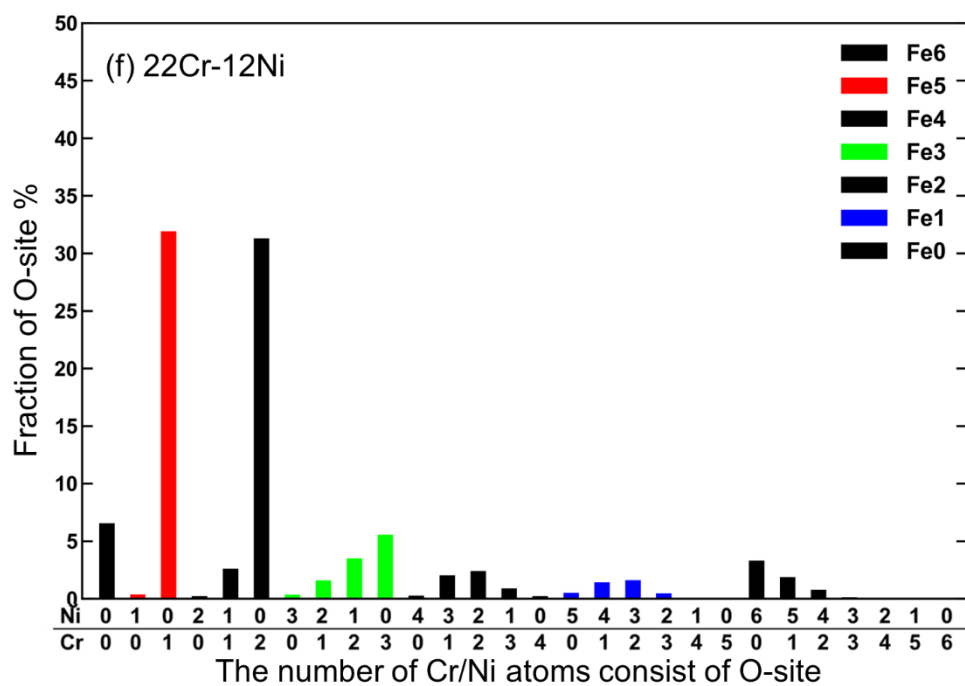
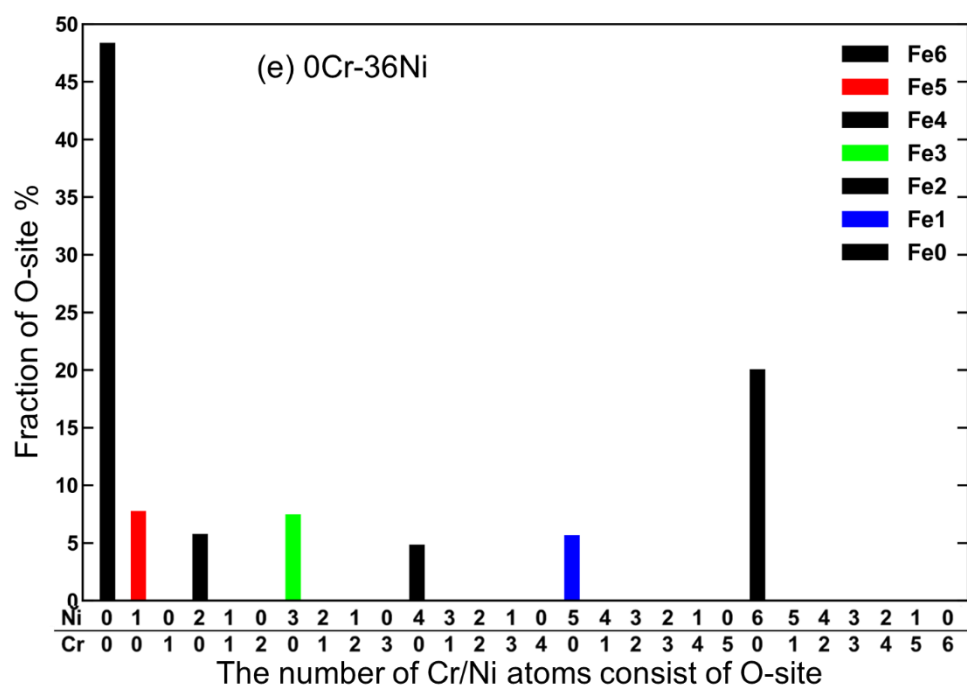


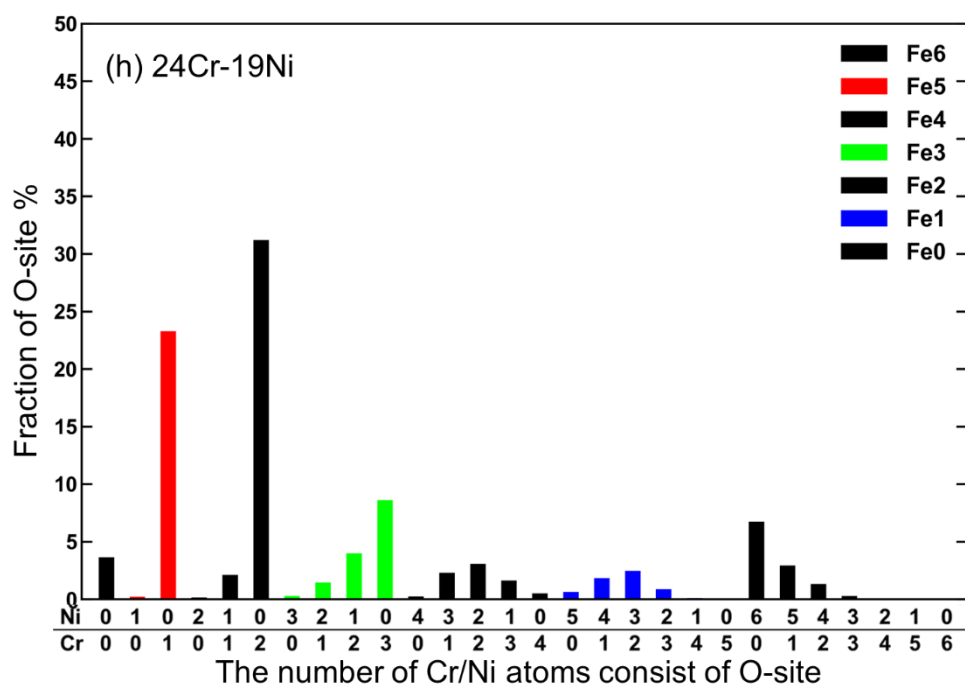
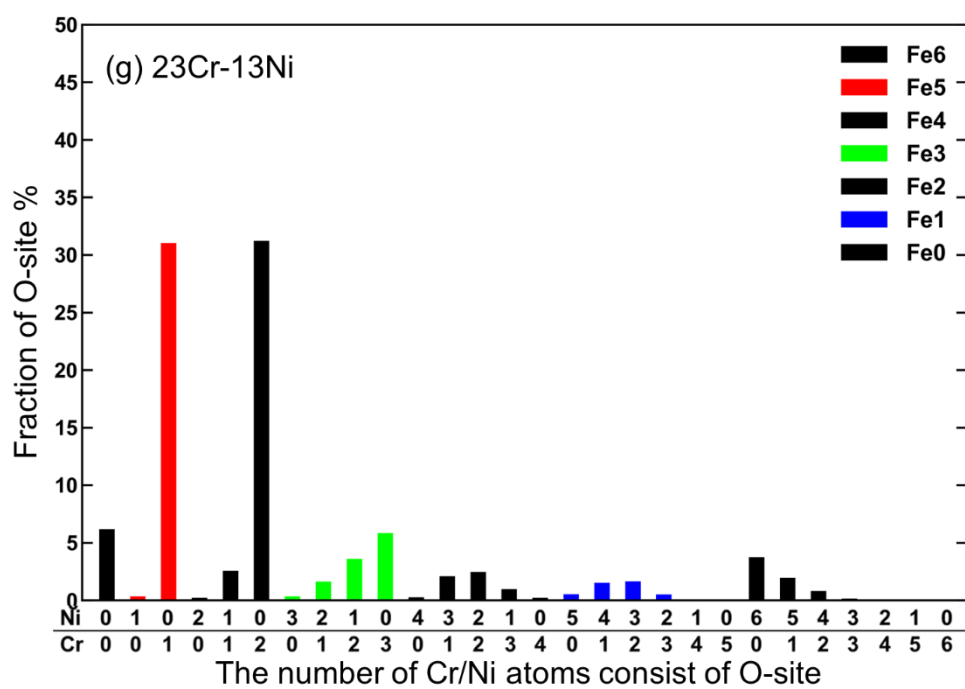
Fig.3-2 The distribution of octahedral site with different chemical composition of (a)16Cr-10Ni, (b)18Cr-8Ni, (c)17Cr-12Ni, (d)21Cr-10Ni, (e)0Cr-36Ni, (f)22Cr-12Ni, (g)23Cr-13Ni, (h)24Cr-19Ni, (i)18Cr-35Ni

Appendix A-2 Fe/Cr/Ni 原子再配列後の八面体位置分布









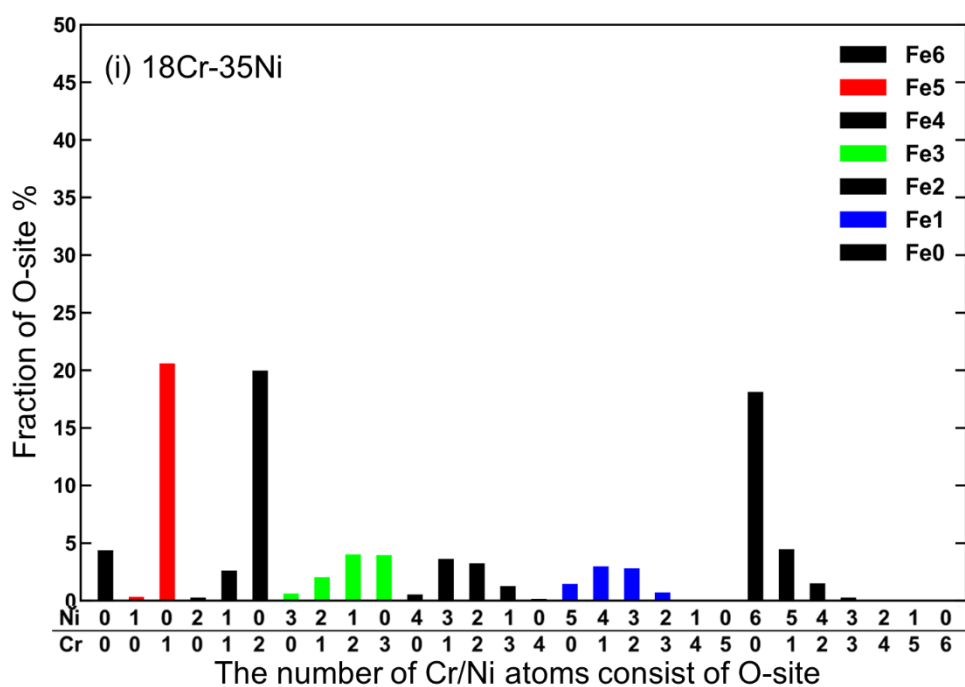


Fig.A-2 The distribution of octahedral site with different chemical composition of (a)16Cr-10Ni, (b)18Cr-8Ni, (c)17Cr-12Ni, (d)21Cr-10Ni, (e)0Cr-36Ni, (f)22Cr-12Ni, (g)23Cr-13Ni, (h)24Cr-19Ni, (i)18Cr-35Ni at optimized atomic configuration.

Appendix A-3 Fe/Cr/Ni 原子再配置による 24Cr-19Ni 系のトータルエネルギー変化

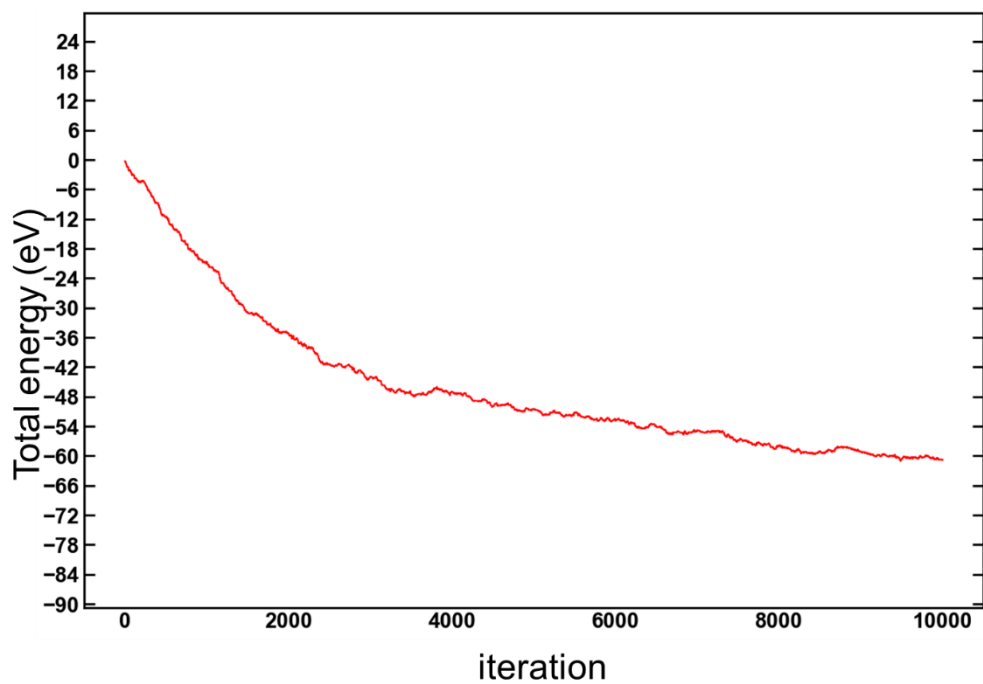


Fig. A-3 Energy convergence of the optimization of atomic configuration of 24Cr-19Ni.

参考文献

- [1] Y. Mine, T. Kimoto, Hydrogen uptake in austenitic stainless steels by exposure to gaseous hydrogen and its effect on tensile deformation, *Corros Sci* 53 (2011) 2619–2629. <https://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2011.04.022>.
- [2] J. Yamabe, O. Takakuwa, H. Matsunaga, H. Itoga, S. Matsuoka, Hydrogen diffusivity and tensile-ductility loss of solution-treated austenitic stainless steels with external and internal hydrogen, *Int J Hydrogen Energy* 42 (2017) 13289–13299. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.055>.
- [3] H. Nishida, Y. Ogawa, K. Tsuzaki, Chemical composition dependence of the strength and ductility enhancement by solute hydrogen in Fe–Cr–Ni-based austenitic alloys, *Materials Science and Engineering A* 836 (2022) 142681. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2022.142681>.
- [4] N. Ide, T. Naito, S. Asano, Internal friction peak in FCC Fe–Cr–Ni alloys hydrogen-charged by gas-equilibration method, *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers* 44 (2005). <https://doi.org/10.1143/JJAP.44.8088>.
- [5] Y. Ogawa, O. Takakuwa, K. Tsuzaki, Solid-solution hardening by hydrogen in Fe–Cr–Ni-based austenitic steel: Temperature and strain rate effects, *Materials Science and Engineering: A* 879 (2023) 145281. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2023.145281>.
- [6] X. Zhou, W.A. Curtin, First principles study of the effect of hydrogen in austenitic stainless steels and high entropy alloys, *Acta Mater* 200 (2020) 932–942. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.09.070>.
- [7] Y. Yagodzinskyy, O. Todoshchenko, S. Papula, Hydrogen solubility and diffusion in austenitic stainless steels studied with thermal desorption spectroscopy, in: *Steel Res Int*, 2011. <https://doi.org/10.1002/srin.201000227>.
- [8] H.L. Che, S. Tong, K.S. Wang, M.K. Lei, M.A.J. Somers, Co-existence of γ' N phase and γ N phase on nitrated austenitic Fe–Cr–Ni alloys- I. experiment, *Acta Mater* 177 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.07.019>.
- [9] H.L. Che, T.L. Christiansen, M.K. Lei, M.A.J. Somers, Co-existence of γ' N phase and γ N phase in nitrated austenitic Fe–Cr–Ni alloys - II: A pragmatic modeling approach, *Acta Mater* 235 (2022) 118094. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2022.118094>.
- [10] H.L. Che, X. Yang, M.K. Lei, M.A.J. Somers, Co-existence of γ' N phase and γ N phase on nitrated austenitic Fe–Cr–Ni alloys - III. An investigation of the evolution of long-range ordered domains, *Acta Mater* 253 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2023.118971>.
- [11] M. Grujicic, X.W. Zhou, W.S. Owen, Monte Carlo analysis of short-range order in nitrogen-strengthened FeNiCrN austenitic alloys, *Materials Science and Engineering A* 169 (1993) 103–110. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(93\)90604-D](https://doi.org/10.1016/0921-5093(93)90604-D).
- [12] S.J. Lee, J. Kim, S.N. Kane, B.C. De Cooman, On the origin of dynamic strain aging in

- twinning-induced plasticity steels, *Acta Mater* 59 (2011) 6809–6819. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.07.040>.
- [13] V. Appen, R. Dronskowski, A. Chakrabarty, T. Hickel, Impact of Mn on the Solution Enthalpy of Hydrogen in Austenitic Fe-Mn Alloys: A First-Principles Study, (2014) 2239–2244. <https://doi.org/10.1002/jcc.23742>.
- [14] M. Yamaguchi, T. Tsuru, K. Ebihara, M. Itakura, Surface energy reduction by dissociative hydrogen adsorption on inner surface of pore in aluminum, (2018) 588–595.
- [15] H. Sugimoto, Y. Fukai, Solubility of hydrogen in metals under high hydrogen pressures: Thermodynamical calculations, *Acta Metallurgica Et Materialia* 40 (1992) 2327–2336. [https://doi.org/10.1016/0956-7151\(92\)90151-4](https://doi.org/10.1016/0956-7151(92)90151-4).
- [16] C. San Marchi, B.P. Somerday, R.S. Larson, S.F. Rice, Solubility of hydrogen and its isotopes in metals from mixed gases, *Journal of Nuclear Materials* 372 (2008) 421–425. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.02.016>.
- [17] J.S. Wróbel, D. Nguyen-Manh, M.Yu. Lavrentiev, M. Muzyk, S.L. Dudarev, Phase stability of ternary fcc and bcc Fe-Cr-Ni alloys, *Phys Rev B* 91 (2015) 024108. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.024108>.
- [18] J.Z. Yu, Q. Sun, Q. Wang, Y. Kawa, Magnetic phase transition and hydrogen solubility in Fe, Co, and Ni, *Journal of Phase Equilibria* 22 (2001) 504–507. <https://doi.org/10.1361/105497101770333090>.
- [19] J. Yamabe, O. Takakuwa, H. Matsunaga, H. Itoga, S. Matsuoka, Hydrogen diffusivity and tensile-ductility loss of solution-treated austenitic stainless steels with external and internal hydrogen, *Int J Hydrogen Energy* 42 (2017) 13289–13299. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.055>.
- [20] K. Chu, E. Antillon, C. Stewart, K. Knippling, P. Callahan, S. Wu, D. Rowenhorst, D.L. McDowell, Investigation of chemical short range order strengthening in a model Fe–12Ni–18Cr (at. %) stainless steel alloy: A modeling and experimental study, *Acta Mater* 261 (2023) 119385. <https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2023.119385>.
- [21] G. Bonny, D. Terentyev, R.C. Pasianot, S. Poncé, A. Bakaev, Interatomic potential to study plasticity in stainless steels: The FeNiCr model alloy, *Model Simul Mat Sci Eng* 19 (2011). <https://doi.org/10.1088/0965-0393/19/8/085008>.
- [22] X.W. Zhou, M.E. Foster, R.B. Sills, An Fe-Ni-Cr embedded atom method potential for austenitic and ferritic 系s, *J Comput Chem* 39 (2018). <https://doi.org/10.1002/jcc.25573>.
- [23] R. Mohammadzadeh, M. Mohammadzadeh, Correlation between stacking fault energy and lattice parameter in nanocrystalline Fe–Cr–Ni austenitic stainless steels by atomistic simulation study, *International Journal of Modelling and Simulation* 37 (2017). <https://doi.org/10.1080/02286203.2017.1331109>.

- [24] M. Grujicic, W.S. Owen, Models of short-range order in a face-centered cubic Fe-Ni-Cr alloy with a high concentration of nitrogen, *Acta Metallurgica Et Materialia* 43 (1995). [https://doi.org/10.1016/0956-7151\(95\)00107-7](https://doi.org/10.1016/0956-7151(95)00107-7).
- [25] Y. Ogawa, M. Tanaka, T. Fujita, A. Shibata, Thermally activated dislocation motion in hydrogen-alloyed Fe–Cr–Ni austenitic steel revisited via Haasen plot, *Int J Hydrogen Energy* 74 (2024) 170–182. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2024.06.113>.
- [26] J.C. Fisher, On the strength of solid solution alloys, *Acta Metallurgica* 2 (1954) 9–10. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(54\)90087-5](https://doi.org/10.1016/0001-6160(54)90087-5).

第4章 Cr/Ni 原子による水素溶解エネルギー変化の起源

4.1 緒言

オーステナイト合金の水素固溶度に及ぼす Cr および Ni の影響を評価するために、第2章で Fe-Cr-Ni 系中の Cr/Ni 原子近傍での水素溶解エネルギーを計算した。水素溶解エネルギーは、金属内部に水素原子を侵入させるのに必要なエネルギーであり、このエネルギーの減少が水素溶解度の増加を示す。その結果、Fe-Cr-Ni 三元系では、Cr 原子と Ni 原子がそれぞれ独立に水素溶解エネルギーを減少させ[1]、それぞれの原子がお互いの効果を相互に抑制しあうことが明らかにされた[2]。この結果をベースに第3章では、Fe-Cr-Ni オーステナイト合金の固溶水素濃度に相当する水素占有率(H-occupancy)を導出することで、Cr/Ni 原子による水素溶解エネルギー減少が合金のマクロな水素固溶度に与える影響を定量的に評価した。その結果、導出された水素占有率が過去の研究で得られた実験値と一致した[2]。すなわち、Fe-Cr-Ni オーステナイト合金の水素固溶度が持つ化学組成依存性の支配的な要因は、Cr/Ni 原子による局所的な水素溶解エネルギーの変化であると結論付けた。ここで問題となるのが、Cr/Ni 原子によって水素溶解エネルギーが減少する原因がこれまでの研究ではほとんど検討されてこなかった点である。

第2章の第一原理計算の結果、非磁性状態において水素原子の安定度が上昇することが示された[1,3,4]。先行研究において Yu らは温度変化に伴う材料の磁気特性の変化と水素固溶度の関係について検討し、温度の低下に伴う磁気構造変化(常磁性→強磁性)によって、水素固溶度が低下することを確認した[5,6]。これらの結果は、材料によらず磁気特性変化が水素原子の安定度に影響を与えることを示唆する。また、水素溶解エネルギーに影響を与える磁気構造変化以外の因子として①水素原子侵入に伴う局所的な格子ひずみの変化[7]、②水素原子と金属原子の結合状態の変化、③水素原子の侵入による系の安定度の変化が提案されている。①について、水素原子は金属内部に侵入すると、局所的な格子ひずみを発生させる。先行研究より、より原子間隙間の大きな八面体位置で水素原子は安定し[8]、原子間隙間の小さな四面体位置は安定サイトではなく拡散経路として機能する[3]ことが知られている。これは水素原子侵入に伴うひずみの増大に伴い、水素原子を侵入させるのに必要な仕事が増加するためであり、原子間隙間および局所的なひずみの大きさが水素溶解エネルギーに影響する。②について、Liu らは純 Ni 中における複数の 3d 溶質原子が水素溶解エネルギーに与える影響について網羅的な計算を行った。その結果、Co や Cr 原子近傍に水素原子が存在すると、両金属原子と水素原子との間で著しく電子密度が上昇し、共有結合に近い状態になっていることを明らかにした[9]。このことから両金属原子と水素原子の結合状態の強化が水素溶解エネルギーの減少の原因と結論つけており、Fe-Cr-Ni 系中においても同様に水素溶解エネルギー減少が電子密度分布の変化から検討できる可能性がある。③について、Appen らは FCC-Fe における Mn 原子による水素溶解エネルギーの減少を水素原子侵入によると格子定数変化から考察した[10]。その結果、複数 Mn 原子を含む Fe-Mn 系へ水素原子が侵入すると、Mn-Mn 原子間及び Fe-Fe 原子間距離が純 Mn 及び純 Fe の原子間距離に近づ

くことで系の安定度が上昇し、Mn 原子近傍で水素溶解エネルギーが減少すると結論づけた。これは①と同様、水素原子侵入に伴って発生するひずみに起因する現象であるが、水素原子侵入によって系全体の安定度が上昇することで水素溶解エネルギーが減少すると考察している点において①とは異なる。

Fe-Cr-Ni オーステナイト合金における Cr, Ni 原子による水素溶解エネルギー減少について、上記 3 つの観点から検討する。まず①について、Cr 原子近傍に水素原子が固溶することにより、FCC 構造を持った金属材料では一般的には発生しない非等方的な格子ひずみが発生することが内部摩擦試験の結果から指摘されており[7,11,12]、局所的な格子ひずみの違いが水素溶解エネルギー低下の因子となる可能性がある。次に②について、第 2 章で Fe-Cr, Fe-Ni 二元系における水素溶解エネルギーを水素原子侵入に伴う格子ひずみに起因する力学的エネルギーと、電子密度変化などに起因する化学的エネルギーに分離すると、Cr, Ni 原子による水素溶解エネルギー減少が化学的エネルギーの減少に起因することが示された[1]。つまり、Ni 基合金中で確認されたような著しい電子密度上昇による共有結合化が発生し[9]、水素溶解エネルギーが減少する可能性がある。(3)について、水素原子侵入による FCC 構造安定化は、水素侵入によるマルテンサイト変態の抑制などからその可能性が指摘されている[13,14]。また、Cr メッキ中に発生する水素侵入に伴って、一般に BCC 構造をとる純 Cr が FCC 構造に変化し、水素の脱離により再び BCC 構造に戻ることを確認されている[15]。これは水素原子による純 Cr の FCC 相安定化を示唆する。

したがって本研究の目的は、オーステナイト合金の代表的な合金成分である Cr による水素溶解エネルギー減少のメカニズムを明らかにすることを目的とする。そのために水素溶解エネルギーと(1)局所的な磁気特性、(2)水素原子侵入による局所ひずみ、(3)水素原子と金属原子の結合状態、(4)Cr, Ni 量の変化に伴う水素溶解エネルギー変化と FCC 相安定度の関係を第一原理計算を用いて定量的に評価した。

4.2 計算方法

4.2.1 第一原理計算の計算条件

本研究では第一原理計算パッケージの VASP コードを用いて計算を行った[16–18]。交換相関相互作用には GGA-PBE[19]を用いた。波動関数は PAW 法[20]を使用し、平面波により展開した。各計算に用いた原子構造は FCC 構造の $2 \times 2 \times 2$ の 32 原子スーパーセルとした。ブリルアンゾーン内の積分は Monkhorst-Pack の K-point メッシュを用いて実行し[21]、K-point はすべての構造において $6 \times 6 \times 6$ とした。トータルエネルギー差が 10^{-6} eV 以下となることを収束条件とし、平面波展開のカットオフエネルギーは 360 eV、1 次の占有平滑化法[22]の smearing パラメータは 0.2 eV とした。すべてのユニットセルに対して Fig.4-1(a)に示す AFMD の磁気構造を適用し、結晶構造の描写には VESTA(Visualization for Electric and Structural Analysis)を用いた[23]。

この節における水素溶解エネルギーの計算結果は、第 2 章 2.3.6 節において計算された

Fe_{32-m-n}Cr_mNi_n 系(Fig.4-1(b))における 189 通りの水素溶解エネルギーを用いた.

4.2.2 水素原子侵入による局所的な八面体位置の格子ひずみ

格子間水素原子は八面体位置において最も安定することが知られているため, 八面体位置への水素原子侵入が発生させる局所的な格子ひずみと水素溶解エネルギーの関係を評価した. Fig.1(c)に示すように, 八面体位置を 3 つのベクトル $[r_a, r_b, r_c]$ で表現し, 水素原子侵入前後におけるベクトルをそれぞれ $H_0 = [a_0, b_0, c_0]$, $H = [a, b, c]$ とすると, 水素原子侵入前の八面体体積 V_{oct} を以下の式で定義される.

$$V_{\text{oct}} = \frac{1}{6} [(a_0 \times b_0) \cdot c_0] \quad (4.1)$$

水素原子侵入による金属原子位置の移動は, 八面体位置を構成する 6 つの第一近接位置で最大であり, 第 2 近接位置以降の移動距離は比較的小さいことから[24], 局所的な格子ひずみとして, 水素原子侵入前の V_{oct} を基準とした体積ひずみ ε を以下の式を用いて計算した[25].

$$\varepsilon = \frac{1}{2} [(H_0^{-1})^T (H^T H) H_0^{-1} - 1] \quad (4.2)$$

まず, V_{oct} と八面体位置を構成する Cr/Ni 原子数の関係を評価した. さらに水素溶解エネルギーと V_{oct} 並びに ε の関係を示すことで Cr/Ni 原子による水素溶解エネルギー減少を水素原子侵入による局所的な格子ひずみの観点から評価した.

4.2.3 水素原子と周囲の金属原子の結合状態の計算

先行研究よりその関係が指摘された[9]電子密度分布と水素溶解エネルギーの関係を示すために Fe₃₁(Cr, Ni)₁H₁ 系の水素原子近傍の電子密度とその再分布を導出した. 電子密度の再分布は以下に示す charge density difference で示される.

$$\rho_{\text{ind}} = \rho(\text{Fe}_{31}(\text{Cr, Ni})_1\text{H}_1) - \rho(\text{Fe}_{31}(\text{Cr, Ni})_1) - \rho(\text{H}) \quad (4.3)$$

$\rho(\text{Fe}_{31}(\text{Cr, Ni})_1\text{H}_1)$ は水素原子を含んだ Fe₃₁(Cr, Ni)₁ 系の電子密度分布である. $\rho(\text{Fe}_{31}(\text{Cr, Ni})_1)$ は, Fe₃₁(Cr, Ni)₁H₁ 系の金属原子位置を固定して, 水素原子を取り除いた状態で再計算した電子密度分布であり, $\rho(\text{H})$ は金属原子をすべて取り除き, 水素原子位置を固定した状態で再計算した結果である.

4.2.3 局所的な磁気特性と水素溶解エネルギーの関係

これまでの研究で, 金属材料の磁気状態が水素固溶度に影響を与え, 特に水素原子が非磁性状態を好むことが確認されている[1,26]. そこで本研究では, 水素溶解エネルギーの局所的な磁気状態に対する依存性を調査した. 各金属原子は up-spin または down-spin の磁気モーメントを持つ. 本章で適用した AFMD 磁気構造においては, Fig.4-2 に示すように水素原子が侵入した八面体位置を構成する 6 つの原子のうち, (0.5 0.5 0)に位置する原子のみが up-spin を持ち, 残り 5 つの原子は down-spin を持つ. 水素原子近傍の局所的な磁気特性と水素

溶解エネルギーの関連を明らかにするために magnetic parameter, M_{oct} を以下の式で定義した.

$$M_{\text{oct}} = \sum_{i=6} |\mu_i| \quad (4.4)$$

μ_i は構造緩和した $\text{Fe}_{32-m-n}\text{Cr}_m\text{Ni}_n$ ユニットセル中の八面体位置を構成する金属原子がそれぞれ持つ磁気モーメントである. この八面体位置を構成する金属原子の磁気モーメントの絶対値が低下することで magnetic parameter が低下するため, より小さな M_{oct} を持つ八面体位置は局所的な非磁性状態に近いこと意味する.

4.2.4 Fe-Cr-Ni 三元系中の水素溶解エネルギーとオーステナイト生成エネルギーの関係

Fe, Cr, Ni はそれぞれ単体では BCC, BCC, FCC 構造をとる. Fe-Cr-Ni オーステナイト合金は Cr, Ni 量によってオーステナイトの安定度が変わり, Cr がフェライト安定化元素, Ni がオーステナイト安定化元素とされている. Fe-Cr-Ni 系のオーステナイト相安定度と Cr, Ni 量の間を定量的に評価するため, オーステナイト生成エネルギー E_{aus} を以下の式で定義した.

$$E_{\text{aus}} = E_{\text{tot}}[\text{Fe}_{32-m-n}\text{Cr}_m\text{Ni}_n] - \frac{(32-m-n)}{16} E_{\text{tot}}[\text{Fe}_{16}] + \frac{m}{16} E_{\text{tot}}[\text{Cr}_{16}] + \frac{n}{32} E_{\text{tot}}[\text{Ni}_{32}] \quad (4.5)$$

$$E_{\text{aus-H}} = E_{\text{tot}}[\text{Fe}_{32-m-n}\text{Cr}_m\text{Ni}_n\text{H}_1] - \frac{(32-m-n)}{16} E_{\text{tot}}[\text{Fe}_{16}] + \frac{m}{16} E_{\text{tot}}[\text{Cr}_{16}] + \frac{n}{32} E_{\text{tot}}[\text{Ni}_{32}] - \frac{1}{2} E_{\text{tot}}[\text{H}_2] \quad (4.6)$$

$E_{\text{tot}}[\text{Fe}_{32-m-n}\text{Cr}_m\text{Ni}_n]$, $E_{\text{tot}}[\text{Fe}_{16}]$, $E_{\text{tot}}[\text{Cr}_{16}]$, $E_{\text{tot}}[\text{Ni}_{32}]$ はそれぞれ $\text{Fe}_{32-m-n}\text{Cr}_m\text{Ni}_n$, Fe_{16} , Cr_{16} , Ni_{32} のトータルエネルギーである. まず, $\text{Fe}_{32-m-n}\text{Cr}_m\text{Ni}_n$ の Cr, Ni 原子数を変化させた際の E_{aus} の変化と評価し, その後水素溶解エネルギー E_{ab} との関連を検討した.

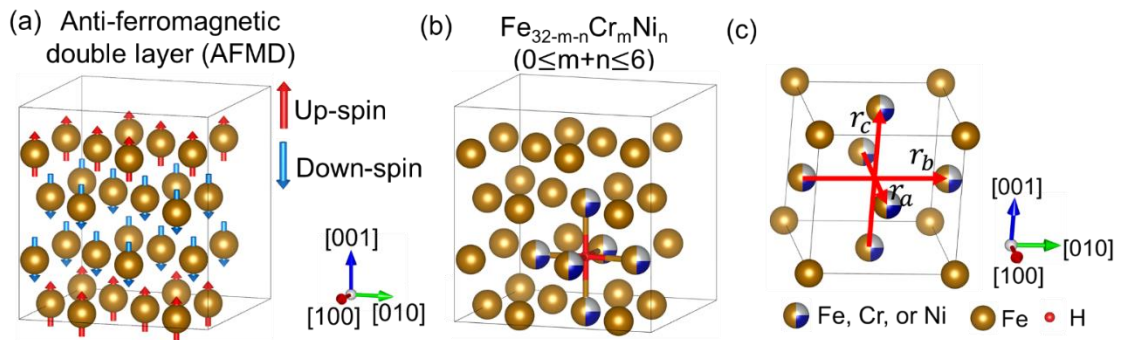


Fig. 4-1 The magnetic and atomic configuration for the unit cell and octahedral site that the H atom was incorporated. (a) The anti-ferromagnetic double layer (AFMD) state of the unit cell with 32 atoms. The up and down arrows represent the up and down spin, respectively. (b) The atomic configuration of $\text{Fe}_{32-m-n}\text{Cr}_m\text{Ni}_n$ and the location of the H atom. m and n are the number of Cr and Ni atoms in the unit cell. The brown and red spheres represent Fe and H atoms, respectively. the brown, blue, and silver spheres mean Fe, Cr, or Ni atoms. (c) The octahedral site in the unit cell characterized by r_a ,

r_b , and r_c vectors.

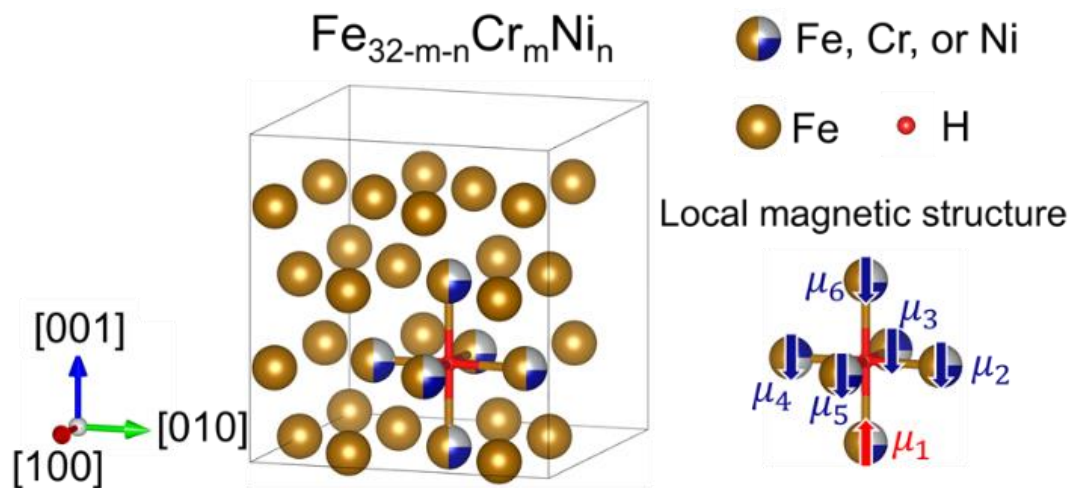


Fig.4-2 The structure of $\text{Fe}_{32-m-n}\text{Cr}_m\text{Ni}_n$, the location of the H atom, and the local magnetic condition around the H atom. The brown and red spheres represent Fe and H atoms, respectively. The brown, blue, and silver spheres do the Fe, Cr, or Ni atoms. The red and blue arrows in the local magnetic condition represent the up- and down-spin, respectively.

4.3 計算結果

4.3.1 八面体体積/ひずみと水素溶解エネルギーの関係

Figures 4-3 に水素溶解エネルギーと八面体体積および八面体ひずみの関係を示す。Fig.4-3(a), (b)はそれぞれ水素溶解エネルギーと八面体体積ひずみ ϵ 、及び八面体体積 V_{oct} の関係を示し、(c), (d)はそれぞれ Fe-Cr, Fe-N 二元系における Cr, Ni 原子数変化に伴う八面体体積変化を示す。Fig. 4-3(a)が示すように、八面体体積ひずみと水素溶解エネルギーの間に明確な相関は見られず、Fe-Cr 系, Fe-Ni 系, Fe-Cr-Ni 系における決定係数 R^2 もそれぞれ 0.16, 0.10, 0.13 と低い値となった。一般的に、より小さな原子間隙間(e.g. 四面体位置)に水素原子が侵入すると、それに伴って発生する局所的な格子ひずみが大きくなり水素溶解エネルギーが高くなる傾向がある[1,8,27]。しかし本研究においては、Cr/Ni 原子による水素溶解エネルギー変化は格子ひずみの変化と相関を持たなかった。そのことから、Cr/Ni 原子による水素溶解エネルギー変化は、Cr/Ni 原子近傍における水素原子侵入に伴う格子ひずみの変化からは説明できないと結論付けられる。一方で Fig. 4-3(b)では、全体的な傾向として、大きな体積を持つ八面体位置において水素溶解エネルギーが小さくなる傾向がみられた。水素溶解エネルギーが 0 より小さい範囲ではその傾向が顕著であったが、0 より大きい範囲では両者の間に明確な相関は見られなかった。Fe-Cr 系においても同様に、水素溶解エネルギーが 0 より小さい範囲で八面体体積と水素溶解エネルギー間の負の相関が確認された。これは、水素溶解エネルギーが Cr 原子の増加に伴って線形に減少するのに対して、八面体体積は Cr=3 まではほとんど変化せず Cr=4 から顕著に増加し始めることに起因する(Fig.4-3(c))。このこ

とから Cr 原子による水素溶解エネルギー減少は、少なくとも水素溶解エネルギーが 0 よりも大きな範囲では、Cr 原子による八面体体積の増加から説明できない。

次に Ni による八面体体積変化と水素溶解エネルギー変化の間には、程度が小さいものの正の相関がみられた。Ni 原子の増加が水素溶解エネルギーを減少させつつ、八面体体積を減少させるからである。しかしその体積変化は Cr 原子による変化と比較して極めて小さいことから(Fig.4-3(d)), Ni 原子による水素溶解エネルギー減少について、原子間隙間が広がったことで水素原子が固溶しやすくなったという説明は的確ではない。Fe-Cr-Ni 三元系では、八面体位置体積がおおよそ $7.2 \text{ \AA}^3$ から $7.8 \text{ \AA}^3$ の狭い範囲に分布が集中しており、水素溶解エネルギーとの相関は見られなかった。ここまでの結果は、第 2 章において、水素溶解エネルギーを水素原子侵入に伴う格子ひずみに由来する弾性エネルギーと、電子密度分布の違いに起因する化学的エネルギーへ分離した結果、弾性エネルギーが変化せず、水素溶解エネルギー減少が化学的エネルギーの減少に起因したことも整合する[1]。これらの結果から、Cr/Ni 原子による八面体体積変化は両原子による水素溶解エネルギー変化の原因にはならないと結論付けられる。

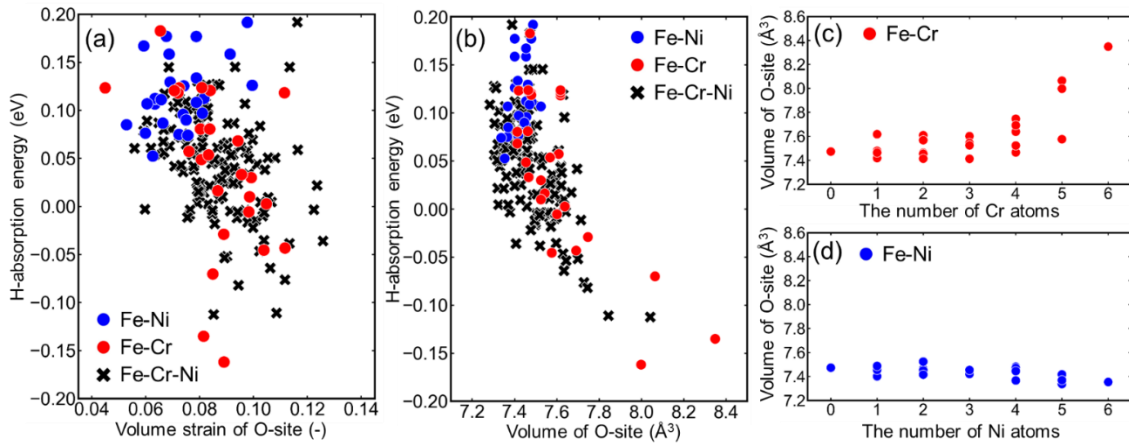


Fig. 4-3 Change in the H-absorption energy and the volume and the volume strain of the O-sites due to the Cr and Ni atoms. (a) The volume of the O-site without the H atom on the number of Cr atoms and (b) on Ni atoms constituting O-sites, respectively. (c) The H-absorption energy versus the volume of O-site. The red and blue points represent the Fe-Cr and Fe-Ni system results, respectively. The black cross represents that of the Fe-Cr-Ni ternary system.

4.3.2 水素溶解エネルギーに対する水素原子周辺の局所磁気状態の影響

Fig.4-4(a)に Fe-Cr/Fe-Ni 二元系における八面体位置を構成する Cr/Ni 原子数に対する磁気パラメータ M_{oct} を示し、(b)は Fe-Cr/Fe-Ni 二元系および Fe-Cr-Ni 三元系における水素溶解エネルギーと磁気パラメータの関係を示す。Fig.4-4(a)より、Fe-Cr 系、Fe-Ni 系ともに、Cr/Ni 原子数の増加に伴い、 M_{oct} は線形に減少した。Fe-Ni 系においては Ni=6 まで磁気パラメータ

が連続的に減少した一方で、Fe-Cr 系においては、Cr=4 までは磁気パラメータが減少し、それ以降は変化せず一定の値となった。この結果は Cr または Ni 原子が同じ八面体位置に偏析することにより、局所的な磁気構造が非磁性状態に近づくことを意味する。次に Fig.4-3 (b)より、全体的な傾向として磁気パラメータの減少に伴って水素溶解エネルギーが減少する傾向が示された。Fig.4-4(a)と第 2 章の結果より、磁気パラメータと水素溶解エネルギーが共に Ni 原子数の増加に伴って線形に減少することから、Fe-Ni 系では両者に明確な相関がみられた。Fe-Cr 系では、水素溶解エネルギーと磁気パラメータは Cr 原子数が 4 個以下では相関を示した一方で、Cr>4 の領域においては、磁気パラメータが一定の値を示すにもかかわらず水素溶解エネルギーが減少することから、両者の相関関係が破綻した。第 2 章や先行研究において、金属材料の種類にかかわらず非磁性環境において水素原子は安定し、水素溶解エネルギーが著しく低下することが分かっている[3,4]。したがって、Ni 原子による水素溶解エネルギーの減少は Ni 原子の偏析による局所的な非磁性化に起因すると考えられる。一方で、Cr 原子による水素溶解エネルギー減少は Cr>4 の領域における相関関係の破綻から、Cr 原子による局所的な磁性変化からは説明できない。また、Fe-Cr-Ni 三元系の結果の大部分は Fe-Ni 系と Fe-Cr 系の最小二乗直線の間に分布しており、明確な相関がみられなかった。Cr 原子と Ni 原子が相互に水素溶解エネルギーの減少を抑制していることによりこのような分布を示すと考えられる。

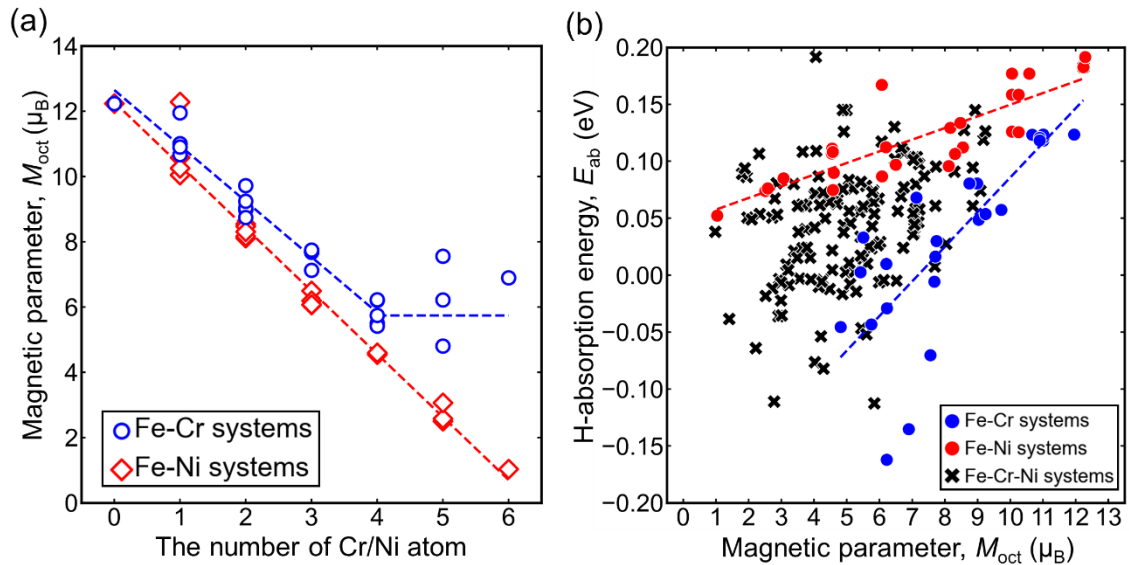


Fig. 4-4 The change in the magnetic parameter, M_{oct} and the H-absorption energy in Fe-Cr-Ni systems with the number of Cr and Ni atoms. (a) represented the magnetic parameter, M_{oct} defined as Eq. (4.4) as a function of the number of Cr and Ni atoms in Fe-Cr-Ni systems. The blue rounds and red diamonds represent the Fe-Ni and Fe-Cr results, respectively. (b) The magnetic parameter, M_{oct} and the H-absorption energy in the Fe-Ni, Fe-Cr, and Fe-Cr-Ni ternary systems. The blue and red rounds and the black cross represent the results in the Fe-Ni, Fe-Cr, and Fe-Cr-Ni systems, respectively.

4.3.3 水素原子近傍の電子密度分布

水素原子近傍の電子密度分布と水素溶解エネルギーの関係を評価するために、Fig.4-5 に $\text{Fe}_{31}(\text{Cr}, \text{Ni})_1\text{H}_1$ 系の電子密度と水素原子侵入に伴う電子密度差分を示す。Fig.4-5(a-1)から(a-3)がそれぞれ Fe_{32}H_1 系における電子密度の 2 次元図、電子密度差分の 2 次元、3 次元図を示す。同様に、Fig.4-5(b-1)~(b-3)と(c-1)~(c-3)に $\text{Fe}_{31}\text{Ni}_1\text{H}_1$ 、 $\text{Fe}_{31}\text{Cr}_1\text{H}_1$ 系での結果を示す。(a-1)から(a-2)より、(001)面の電子密度分布及び電子密度差分が対称性を持つのに対して、(a-3)より[001]方向の電子密度差分は非対称性を示した。これは座標(0.5 0.5 0)の Fe 原子の磁気モーメントが up-spin なのに対して残り 5 つの Fe 原子の磁気モーメントが down-spin であることに起因する。この局所的な磁気モーメントの非対称性により、水素原子の位置が八面体位置中央から[001]方向へずれることで、座標(0.5 0.5 0)の Fe 原子と水素原子の間に電子密度が減少する領域が広く分布した。この水素原子位置のずれは先行研究においても確認されており[3,4]、水素原子自体が down-spin を持つことで座標(0.5 0.5 0)Fe 原子と反発することが原因とされている。 $\text{Fe}_{31}(\text{Cr}, \text{Ni})_1\text{H}_1$ 系においては、(001)面の電子密度分布・電子密度差分の対称性が崩れ(Fig.3(b-1), (c-1))、Cr-H 間の電子密度が Fe-H 間の電子密度と比較して低下した一方で、Ni-H 間では上昇した。水素原子近傍への電子の凝集領域を比較すると、 Fe_{32}H_1 系と定性的には大きな違いはないものの、水素原子近傍における電子凝集領域が Cr-H 間において収縮する一方で Ni-H 間で拡張した。

電子密度分布と水素溶解エネルギーについて、Ni 中で確認された Cr・Co 原子による水素溶解エネルギー減少では、Cr/Co-H 原子間に著しい電子凝集が発生した[9]。また Mn 原子による C の溶解エネルギーの低下においては Mn 原子の存在により C 原子近傍への電子凝集の領域が大幅に増加することが確認されている[24]。原子間や水素原子近傍への電子凝集が促進されると、水素原子の安定度を上昇させるが、少なくとも Cr 原子によってはどちらも発生しなかった。したがって Cr 原子による水素溶解エネルギー減少は、水素原子近傍の局所的な電子密度分布の変化による結合状態の変化では説明できないといえる。一方で Ni 原子による水素溶解エネルギーについては、Ni-H 原子間における電子密度上昇が確認されたためその可能性は否定できない。しかし、Ni 原子と水素原子間の結合状態の強化は Hirata らによる COHP 解析を用いた結果においては、Fe-H 間の結合性とほとんど変わらず[28]、Ni 原子による水素溶解エネルギー減少における影響は比較的小さいと考えられる。

Ni 原子近傍における水素原子周辺の電子密度変化について特に注目すべきは、水素原子と(0.5 0.5 0)の位置に存在する Fe 原子間の電子分布である。 Fe_{32}H_1 および $\text{Fe}_{31}\text{Cr}_1\text{H}_1$ 系において確認された金属原子が持つ磁気モーメントの偏りに起因する、八面体位置中心からの水素原子位置の[001]方向へのずれが、 $\text{Fe}_{31}\text{Ni}_1\text{H}_1$ 系においては緩和され、座標(0.5 0.5 0)の Fe 原子と水素原子間の電子密度が枯渇する領域が大幅に縮小した。ここで 4.3.2 節より、Ni 原子による水素溶解エネルギー減少が局所的な非磁性化に起因すること、第 2 章で確認された NM 磁気構造においては、AFMD 構造と比較して水素溶解エネルギーが著しく低下することを考慮すると、さらに局所的な非磁性環境では水素原子位置の八面体位置中央から

のずれが発生しないことを考慮すると、Ni 原子による水素溶解エネルギーは局所的な非磁性化によって水素原子が八面体位置中央で安定することで、極端な電子密度分布の偏りがなくなったことが原因であると考えられる。Hirata らは COHP 解析より Fe-Ni 系中では Ni-H 間および Fe-H 間の結合状態の強度はほとんど等しいのに対して、八面体位を構成する 6 つの金属原子と水素原子の結合状態の強度は Fe-Ni 系において明らかに増大すると結論付けている。これは Ni 原子近傍の水素原子位置が八面体位置中央で安定化し周囲の金属原子との結合状態が安定化したと解釈できる。したがって、Ni 原子による水素溶解エネルギー減少は、局所的な非磁性化によって水素原子位置が八面体位置中央で安定化し、周囲の 6 つの金属原子との結合状態が安定化したことに起因するといえる。

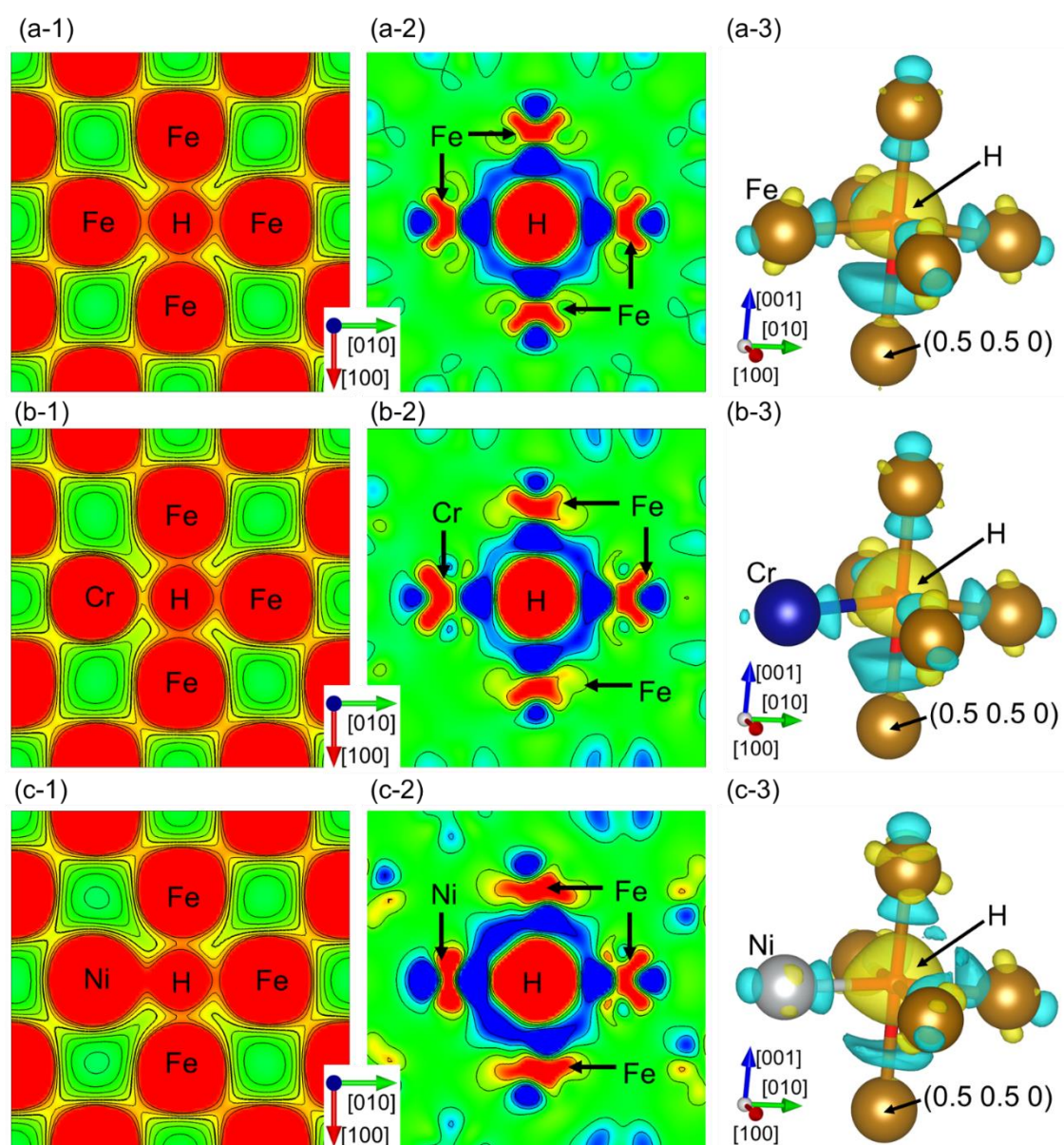


Fig. 4-5 The charge density (electron/Bohr³) of the O-site with H atoms: (a) Fe₃₂H₁, (b) Fe₃₁Ni₁H₁, (c)

$\text{Fe}_{31}\text{Cr}_1\text{H}_1$. (d), (e), and (f) are the charge density difference (electron/Bohr³) of the Fe_{32}H_1 , $\text{Fe}_{31}\text{Ni}_1\text{H}_1$, and $\text{Fe}_{31}\text{Cr}_1\text{H}_1$ systems, respectively.

4.3.4 Fe-Cr-Ni 系のオーステナイト生成エネルギーに対する Cr, Ni 原子の影響

Figures 4-6, 4-7 それぞれに Cr/Ni 原子数増加に伴う Fe-Cr-Ni 系のオーステナイト生成エネルギー E_{aus} の変化を示す. すべての Fe-Cr-Ni 系を Ni/Cr 原子数でグループ分けし, Fig.4-5 (a)~(f) はそれぞれ Ni 原子数が 0-5 個の系における Cr 原子数とオーステナイト生成エネルギーの関係を示し, Fig.4-6 (a)~(f) にはその逆を示す. 全体的な傾向として, オーステナイト生成エネルギーは Cr 原子の増加に伴って増加し, 逆に Ni 原子の増加に伴って減少した. Fig.4-5 において, 最小二乗法を用いて近似直線を引くと, Cr 原子によるオーステナイト生成エネルギー増加の傾きが Ni 原子数増加に伴って緩やかになった. Cr 原子増加によるオーステナイト生成エネルギー増加が Ni 原子により抑制されることが分かる. 一方で Fig.4-7 では Ni 原子によるオーステナイト生成エネルギー減少の傾きは Cr=5 を除いてほとんど変化がなく, Ni 原子によるオーステナイト生成エネルギー減少が隣接する Cr 原子から受ける影響は比較的小さいといえる.

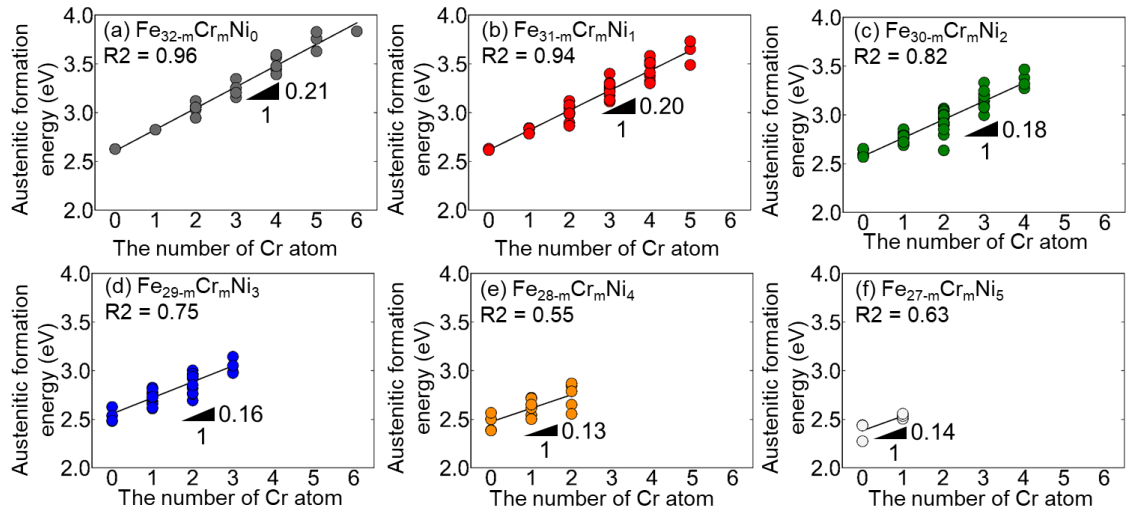


Fig. 4-6 The austenitic formation energy of the Fe-Cr-Ni systems in (a) $\text{Fe}_{32}\text{Cr}_m\text{Ni}_0$ ($m=0\sim6$), (b) $\text{Fe}_{31}\text{Cr}_m\text{Ni}_1$ ($m=0\sim5$), (c) $\text{Fe}_{30}\text{Cr}_m\text{Ni}_2$ ($m=0\sim4$), (d) $\text{Fe}_{29}\text{Cr}_m\text{Ni}_3$ ($m=0\sim3$), (e) $\text{Fe}_{28}\text{Cr}_m\text{Ni}_4$ ($m=0\sim2$), (f) $\text{Fe}_{27}\text{Cr}_m\text{Ni}_5$ ($m=0, 1$). The rounds represent austenitic formation energies and each line shows the least square line of the austenitic formation energy, and R2 is the coefficient of determination. (g) The magnitude of the slope of the formation energy in (a)~(f).

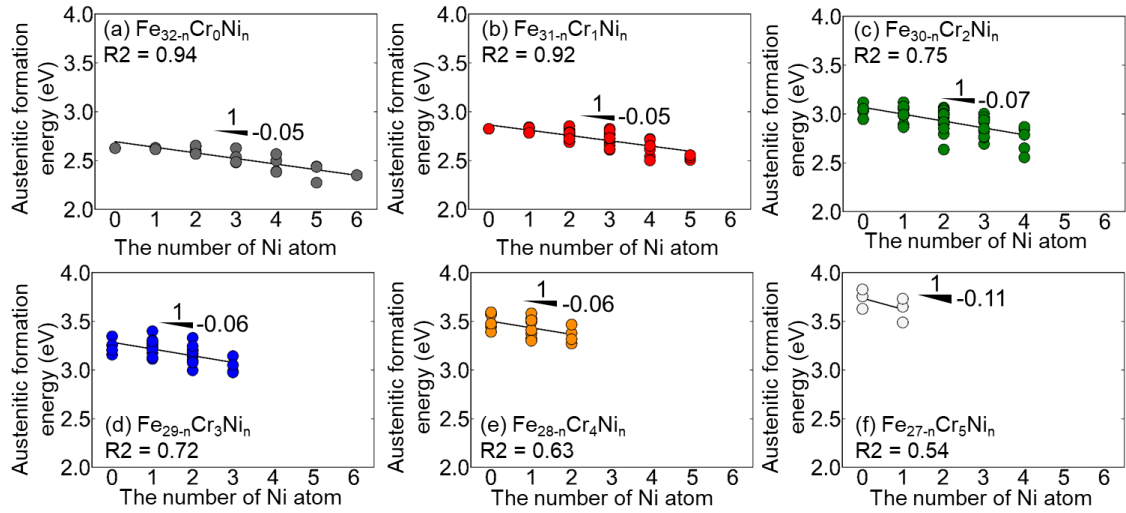


Fig.4-7 The austenitic formation energy of the Fe-Cr-Ni systems in (a) $\text{Fe}_{32}\text{Cr}_0\text{Ni}_n$ ($n=0\sim6$), (b) $\text{Fe}_{31}\text{Cr}_1\text{Ni}_n$ ($n=0\sim5$), (c) $\text{Fe}_{30}\text{Cr}_2\text{Ni}_n$ ($n=0\sim4$), (d) $\text{Fe}_{29}\text{Cr}_3\text{Ni}_n$ ($n=0\sim3$), (e) $\text{Fe}_{28}\text{Cr}_4\text{Ni}_n$ ($n=0\sim2$), and (f) $\text{Fe}_{27}\text{Cr}_5\text{Ni}_n$ ($n=0, 1$). The rounds represent the austenitic formation energy and each line shows the least square line of the austenitic formation energy, and R2 is the coefficient of determination. (g) The magnitude of the slope of the formation energy in (a)~(f).

4.3.5 Fe-Cr-Ni 系のオーステナイト生成エネルギーに対する水素原子の影響

Figures 4-8,4-9 にはそれぞれ, Ni/Cr 原子数でグループ分けした Fe-Cr-Ni 系及び Fe-Cr-Ni-H 系のオーステナイト生成エネルギー E_{aus} , $E_{\text{aus-H}}$ 変化の関係を示す. これらのグラフでは Fe_{32} 及び Fe_{32}H_1 系におけるオーステナイト生成エネルギー ($E_{\text{aus}} = 0.01$ eV, $E_{\text{aus-H}} = 0.05$ eV) を 0 とした値を示している. まず Fig.4-8 のすべての場合において, Cr 原子の増加に伴って $E_{\text{aus-H}}$ および E_{aus} がともに増加した. ただし, $E_{\text{aus-H}}$ の増加が E_{aus} の増加と比較して緩やかであるため, 傾きが 1 よりも小さくなった. また, (b)~(f) において Ni 原子の増加に伴い E_{aus} , $E_{\text{aus-H}}$ 自身の値が共に減少し, さらに傾きが 1 に近づいたことで $E_{\text{aus-H}}$, E_{aus} の分布が傾き 1 の直線に近づく傾向がみられた. これらの結果から, 水素原子が Cr 原子数増加に伴うオーステナイト生成エネルギー増加を抑制し, Ni 原子増加によりこの影響が発現しにくくなったと考えられる. 次に Fig.4-9 に示す Ni 原子数変化に伴う両オーステナイト生成エネルギー変化について, Ni 原子数増加に伴って両エネルギーが減少した. (a) の Cr=0 のグループのみ, $E_{\text{aus-H}}$ の減少が促進された結果, 傾きの大きさが 1 よりも大きかった (Fig.4-9(a)). これは Ni 原子増加に伴うオーステナイト生成エネルギー減少が水素原子によって促進されることを意味する. 一方で Cr=1~5 のグループにおいては傾きが 1 よりも小さくなり, Ni 原子によるオーステナイト生成エネルギー低下を水素原子がむしろ抑制し, Cr 原子の有無により水素原子による影響が逆転した.

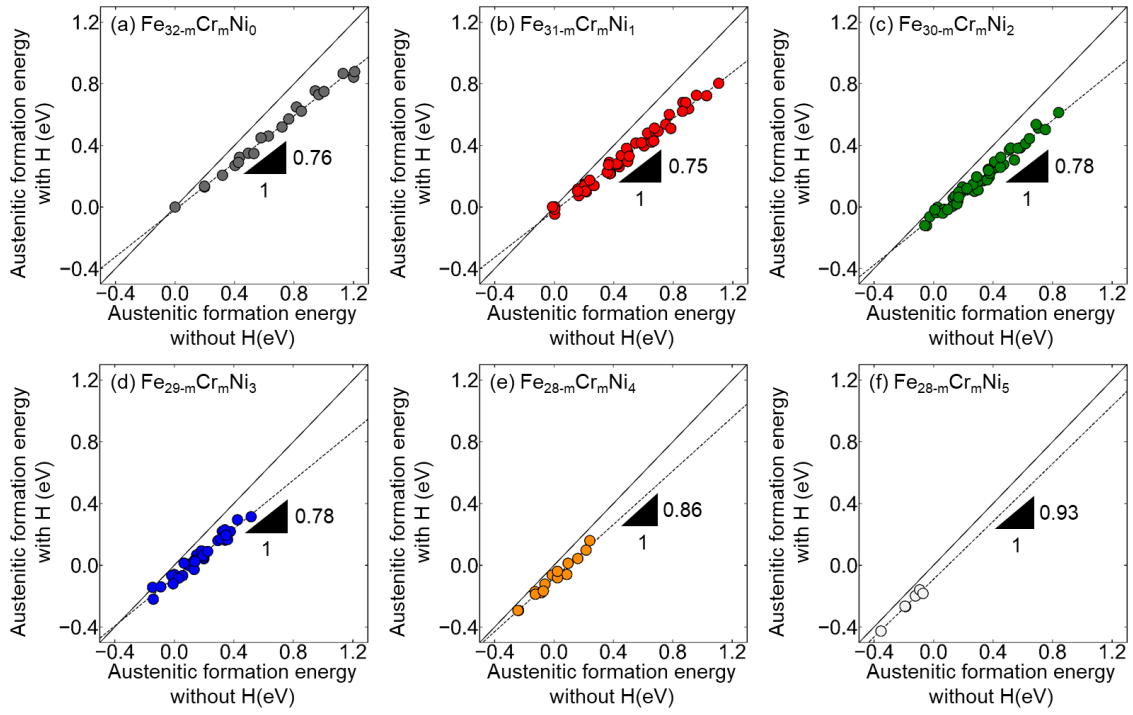


Fig.4-8 The H-absorption energy on the austenitic formation energy in the Fe-Cr-Ni systems. (a) The relationship between the H-absorption energy and the austenitic formation energy. (b) The coefficient of determination value (R²) between the H-absorption and the formation energy in Fe-Cr-Ni systems. The gray, red green, blue, orange, and white bar graphs represent R² value of $\text{Fe}_{32}\text{Cr}_m\text{Ni}_0$ ($m=0\sim6$), $\text{Fe}_{31}\text{Cr}_m\text{Ni}_1$ ($m=0\sim5$), $\text{Fe}_{30}\text{Cr}_m\text{Ni}_2$ ($m=0\sim4$), $\text{Fe}_{29}\text{Cr}_m\text{Ni}_3$ ($m=0\sim3$), $\text{Fe}_{28}\text{Cr}_m\text{Ni}_4$ ($m=0\sim2$), and $\text{Fe}_{27}\text{Cr}_m\text{Ni}_5$ ($m=0, 1$) systems, respectively.

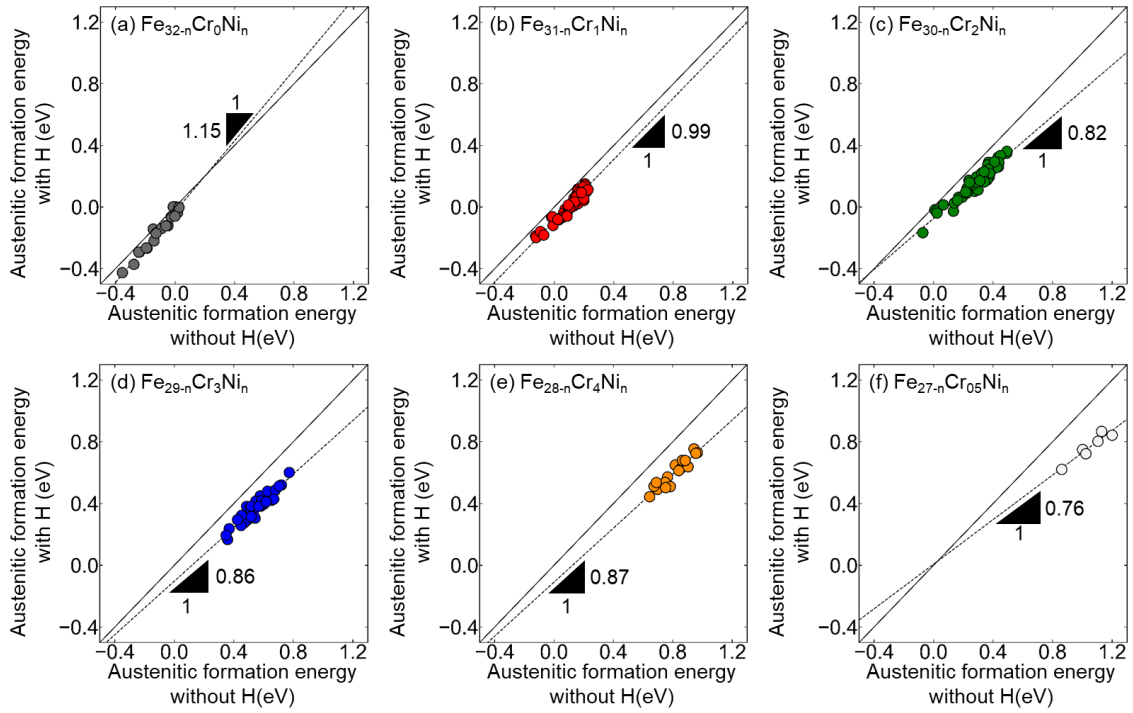


Fig.4-9 The H-absorption energy on the austenitic formation energy in the Fe-Cr-Ni systems. (a) The relationship between the H-absorption energy and the austenitic formation energy. (b) The coefficient of determination value (R2) between the H-absorption and the formation energy in Fe-Cr-Ni systems. The gray, red green, blue, orange, and white bar graphs represent R2 value of $\text{Fe}_{32}\text{Cr}_0\text{Ni}_n$ ($n=0\sim6$), $\text{Fe}_{31}\text{Cr}_1\text{Ni}_n$ ($n=0\sim5$), $\text{Fe}_{30}\text{Cr}_2\text{Ni}_n$ ($n=0\sim4$), $\text{Fe}_{29}\text{Cr}_3\text{Ni}_n$ ($n=0\sim3$), $\text{Fe}_{28}\text{Cr}_4\text{Ni}_n$ ($n=0\sim2$), and $\text{Fe}_{27}\text{Cr}_5\text{Ni}_n$ ($n=0, 1$) systems, respectively.

4.3.6 水素溶解エネルギーとオーステナイト生成エネルギーの関係

Figures 4-10 と 4-11 にオーステナイト生成エネルギーに対する水素溶解エネルギーを示す. Figs.4-10(a)は Cr 原子数($\text{Cr}=0\sim5$)ごとに Fe-Cr-Ni 系におけるオーステナイト生成エネルギーをグループ分けして示し, Fig.4-10(b)には各グループの水素溶解エネルギーに対するオーステナイト生成エネルギーの決定係数 R2 を示す. Fig.4-11 には Ni 原子数でグループ分けした結果を同様に示している. Fig.4-10(a)より, Cr 原子数が等しい各グループがクラスターを形成し, Cr 原子数が多いグループほど右下に分布することで, 全体として水素溶解エネルギーとオーステナイト生成エネルギーの間に負の相関が現れた. 一方で, Fig.4-10(b)より各クラスター内の決定係数 R2 は $\text{Cr}=5$ のグループを除いて, 一般的に相関があると考えられる 0.5 よりも小さかった. これは, 各クラスター内における Ni 原子数変化に伴う水素溶解エネルギー変化とオーステナイト生成エネルギー変化の間に相関がないことを意味する. また Fig.4-11(a)においては, 異なる Ni 原子数を持ったグループ内において, Cr 原子数変化に伴う両エネルギー変化が負の相関を持った. 特に $\text{Ni}=0\sim3$ のグループでは決定係数が 0.5 を超え(Fig.4-11(b)), Cr 原子によるオーステナイト生成エネルギー変化と水素溶解エネルギー

一の変化が強い相関を持った。

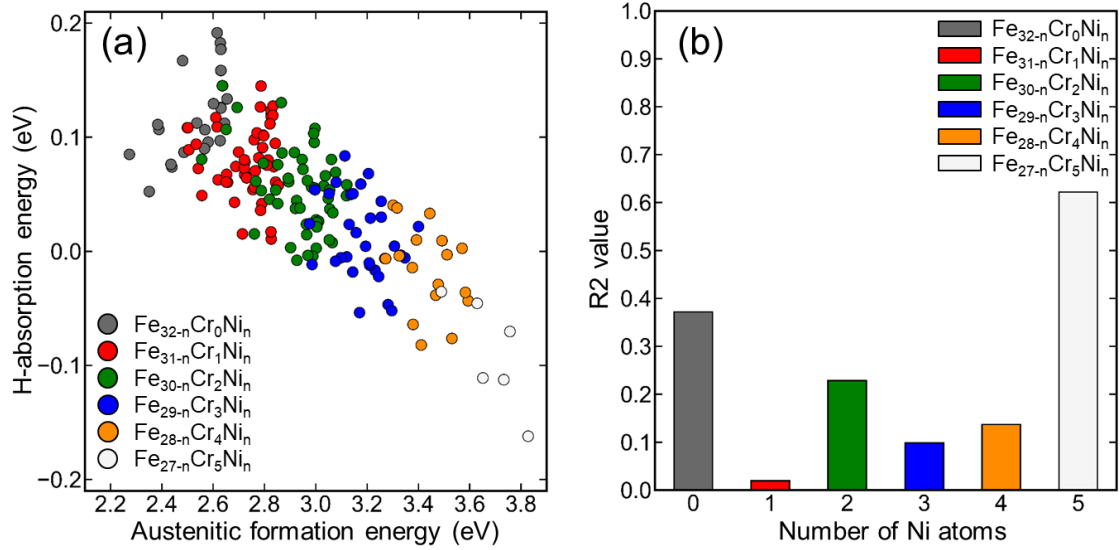


Fig.4-10 The H-absorption energy on the austenitic formation energy in the Fe-Cr-Ni systems. (a) The relationship between the H-absorption energy and the austenitic formation energy. (b) The coefficient of determination value (R²) between the H-absorption and the formation energy in Fe-Cr-Ni systems. The gray, red, green, blue, orange, and white bar graphs represent R² value of Fe₃₂Cr₀Ni_n (n=0~6), Fe₃₁Cr₁Ni_n (n=0~5), Fe₃₀Cr₂Ni_n (n=0~4), Fe₂₉Cr₃Ni_n (n=0~3), Fe₂₈Cr₄Ni_n (n=0~2), and Fe₂₇Cr₅Ni_n (n=0, 1) systems, respectively.

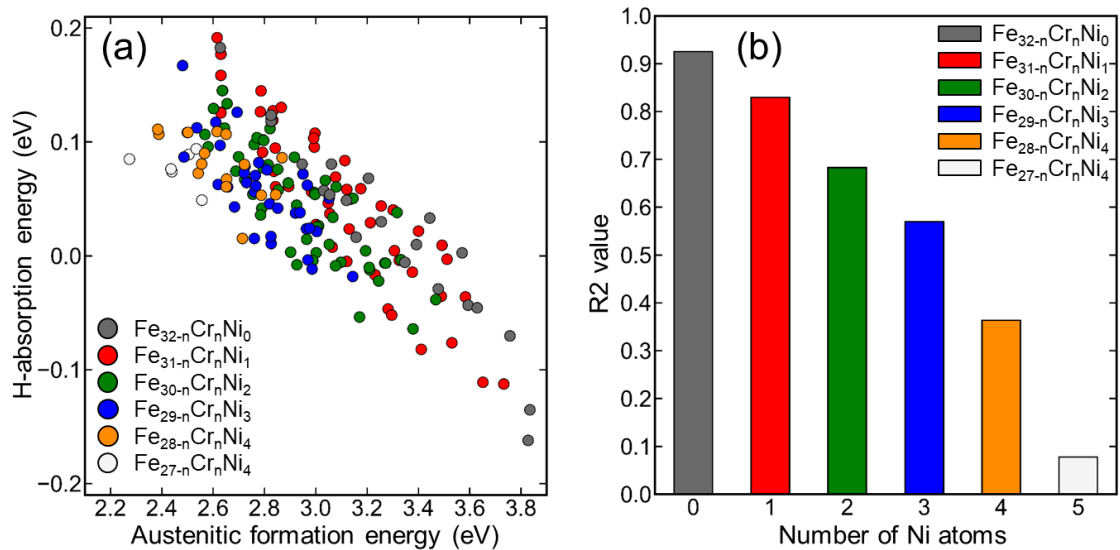


Fig.4-11 The H-absorption energy on the austenitic formation energy in the Fe-Cr-Ni systems. (a) The relationship between the H-absorption energy and the austenitic formation energy. (b) The coefficient of determination value (R²) between the H-absorption and the formation energy in Fe-Cr-Ni systems.

The gray, red green, blue, orange, and white bar graphs represent R2 value of $\text{Fe}_{32}\text{Cr}_m\text{Ni}_0$ ($m=0\sim6$), $\text{Fe}_{31}\text{Cr}_m\text{Ni}_1$ ($m=0\sim5$), $\text{Fe}_{30}\text{Cr}_m\text{Ni}_2$ ($m=0\sim4$), $\text{Fe}_{29}\text{Cr}_m\text{Ni}_3$ ($m=0\sim3$), $\text{Fe}_{28}\text{Cr}_m\text{Ni}_4$ ($m=0\sim2$), and $\text{Fe}_{27}\text{Cr}_m\text{Ni}_5$ ($m=0, 1$) systems, respectively.

4.4 考察

4.3.1 節及び 4.3.3 節の結果より, 水素原子侵入に伴う格子ひずみと水素原子近傍の電子密度分布の変化からは, 特に Cr 原子による水素溶解エネルギーの変化が説明できないことが分かった. この節では特にオーステナイト生成エネルギーと水素溶解エネルギーの関係から Cr/Ni 原子による水素溶解エネルギー変化について考察する.

本章で明らかにされた Cr 原子によるオーステナイト生成エネルギー上昇と, Ni 原子による減少から, Cr はオーステナイト相安定度を低下させ, Ni は逆に上昇させると考えられる. このことは, ステンレス鋼において Cr/Ni 原子がそれぞれフェライト生成元素及びオーステナイト生成元素として機能することと整合する[29]. また Fig.4-8 で確認された, Cr 原子増加に伴うオーステナイト生成エネルギー増加の水素原子による抑制は, Cr 原子近傍への水素原子の固溶によって, オーステナイト相が安定化することを示唆する. 同様に Fig.4-9(a) における, Ni 原子の増加に伴うオーステナイト生成エネルギー減少の水素による促進も, Ni 原子近傍の水素原子によってオーステナイト相が安定化することを意味する.

Fig.4-11 で示された Cr 原子によるオーステナイト生成エネルギー変化と水素溶解エネルギー変化の間の相関は, Cr 原子による両エネルギー変化が強い関連を持つことを示唆する. ここで水素溶解エネルギーとオーステナイト生成エネルギーの関係について, 以下の式が成り立つ.

$$E_{ab} = E_{\text{aus-H}} - E_{\text{aus}} \quad (4.7)$$

この関係より, Fig.4-8 で示された Cr 原子によるオーステナイト生成エネルギー増加が水素によって抑制されること ($E_{\text{aus-H}}$ 増加の抑制) は, Cr 原子による水素溶解エネルギー減少と同じ現象であることが分かる. つまり Cr 原子数の増加によってオーステナイト生成エネルギーが増加し, その近傍へ水素原子が侵入することでオーステナイト生成エネルギー $E_{\text{aus-H}}$ を減少させ, オーステナイト相を安定化させる現象を, 第 2 章においては Cr 原子近傍における水素溶解エネルギーの減少として観察していたことになる. このように考察すると, Cr 原子による水素溶解エネルギー減少が Ni 原子によって抑制されることは, Fig.4-9(b)~(f) に示すように, Ni によって両オーステナイト生成エネルギー $E_{\text{aus-H}}$, E_{aus} の値が減少し, 2 つのエネルギーの差分が小さくなることと対応する. つまり Ni 量の増加に伴って Fe-Cr-Ni 系のオーステナイト相安定度が上昇し, 水素原子侵入によるオーステナイト相安定化が十分に機能しなくなることがその原因と結論付けられる.

固溶水素によるオーステナイト相安定度の上昇は, Koyama らにより実験的に確認されている. 彼らは, 一部の準安定オーステナイト鋼における熱誘起マルテンサイト変態が, 水素固溶により抑制されることを示した[30]. マルテンサイト変態は, γ 相 $\rightarrow$ ϵ マルテンサイト相

→ α' マルテンサイトの順番で進行し、 ε マルテンサイト相の発生量が水素固溶によって著しく減少した。その原因として、水素が γ 相安定度の上昇を引き起こしマルテンサイト変態の駆動力を低下させる可能性を指摘している。さらに水素の侵入による γ 相安定度の上昇は、Cr メッキにおける水素の多量の侵入に伴う FCC-Cr の発現と水素脱離による BCC-Cr への変化や[15]、3GPa 中の高圧水素ガス中における純 Fe の FCC 構造安定化[14]などにおいても確認されていることから、Cr 原子近傍への水素原子の固溶はオーステナイト相安定度を上昇させると考えられる。したがって、Cr 原子による水素溶解エネルギー減少は、Cr 原子近傍への水素の固溶によるオーステナイト相安定化と同等の減少と結論付けられる。

一方で Ni 原子近傍への水素の侵入について、Fig.4-9(a)より、Fe-Ni 二元系においても水素原子によりオーステナイト生成エネルギーの減少が確認された。つまり、Ni 原子による水素溶解エネルギー減少もまた、水素原子によるオーステナイト相安定度の上昇に起因すると考えられる。しかし、Fig.4-9(b)~(f)の Fe-Cr-Ni 三元系においては $E_{\text{aus-H}}$ 、 E_{aus} の傾きが 1 よりも小さく、むしろ水素が Ni 原子によるオーステナイト生成エネルギー減少を抑制する傾向を示した。これは Ni 原子近傍の水素によってオーステナイト生成エネルギーが増加したことを意味し、Fe-Ni 二元系と傾向が一致しない。また Fig.4-10 において、Ni 原子によるオーステナイト生成エネルギー変化が水素溶解エネルギー変化と相関を持たないことから、少なくとも Fe-Cr-Ni 三元系においては、Ni 原子による水素溶解エネルギー減少を水素原子によるオーステナイト生成エネルギー変化からは説明できないといえる。このことは、4.3.2 節及び 4.3.3 節に示したように、Ni 原子による水素溶解エネルギー減少が局所的な磁気構造変化に伴う、水素原子と周囲の金属原子との結合状態の変化に起因することが原因と考えられる。Ni 原子による水素溶解エネルギー減少(=オーステナイト生成エネルギー減少)は、水素原子と周囲の金属原子の結合状態の変化に起因し、これは Cr 原子による水素溶解エネルギー減少とは異なる要因で発生している。そのため Fe-Cr-Ni 三元系では Ni 原子による局所的な非磁性化と Cr 原子近傍におけるオーステナイト相安定化が同時に発生するため、Fe-Ni 二元系とは大きく異なる傾向を示すと考えられる。

4.5 結言

本研究では、Fe-Cr-Ni オーステナイト合金の水素固溶特性が持つ化学組成に対する依存性の主要因である Cr/Ni 原子による水素溶解エネルギー変化の発生メカニズムを明らかにすることを目的とした。第一原理計算を用いて、Cr, Ni 原子による水素溶解エネルギー変化と (1)八面体体積及び体積ひずみ、(2)電子密度分布の変化、(3)局所的な磁気構造変化、(4)オーステナイト生成エネルギー変化の関係を調査した。得られた結果を以下に示す。

- (1) 八面体位置を構成する Cr 原子数の変化に伴い、八面体位置の体積が変化した。特に Cr 原子数が 4 を超えてからその傾向が顕著となった。Ni 原子の増加に伴う八面体位置の体積変化は Cr 原子によるものと比較して無視できるレベルであった。全体的な

傾向として、水素原子侵入前の八面体体積の増大に伴って、水素溶解エネルギーが減少したものの、Cr, Ni 原子による水素溶解エネルギー変化と八面体体積の間に明確な相関は現れなかった。水素原子侵入に伴う八面体位置の体積ひずみも、水素溶解エネルギー変化と相関を示さなかった。

- (2) Ni 原子の増加に伴い八面体位置が局所的に非磁性状態に近づき、磁気パラメータの変化が水素溶解エネルギー変化と強い相関をもった。一方で Cr 原子による磁気パラメータの変化は $Cr > 4$ の領域では発生しなかった。しかしこの領域においても水素溶解エネルギーが減少したことから、Cr 原子による水素溶解エネルギー変化は局所的な磁気特性の変化からは説明できないことが分かった。
- (3) Fe-Cr 系において、Cr 原子と水素原子間への電子の凝集は発生しなかったことから、水素原子近傍の局所的な電子密度分布に由来する結合状態の変化では、Cr 原子による水素溶解エネルギー減少は説明できないことが示された。一方で Fe-Ni 系においては、Ni 原子と水素原子と間に電子の凝集が発生した。また、水素原子位置の八面体位置中心からのずれが緩和することで、座標(0.5 0.5 0)の Fe 原子と水素原子間の電子密度が低下する領域が大幅に縮小した。したがって、Ni 原子増加に伴う非磁性化とそれによる八面体位置中での水素原子位置の変化によって、水素原子と周囲の金属原子の結合状態が変化することが Ni 原子による水素溶解エネルギー低下に寄与する可能性が示された。
- (4) Cr/Ni 原子の増加に伴いオーステナイト生成エネルギーが増加及び減少した。この結果は、Cr/Ni がそれぞれフェライト安定化元素及びオーステナイト安定化元素であることと矛盾しない。また Cr 原子近傍の水素原子によりオーステナイト生成エネルギーが減少し、水素原子がオーステナイト相安定度を上昇させることが分かった。同様の減少が Fe-Ni 系においても発現したが、Fe-Cr-Ni 三元系中では、Ni 原子近傍の水素原子によってむしろオーステナイト生成エネルギーは上昇し、Fe-Cr-Ni 三元系中での Ni 原子における水素溶解エネルギー減少は、オーステナイト生成エネルギーからは説明できないといえる。
- (5) Cr 原子近傍での水素原子によるオーステナイト生成エネルギー減少が、Cr 原子による水素溶解エネルギーの減少と同一の現象であることが分かった。一方で Fe-Ni 二元系における Ni 原子による水素溶解エネルギー減少も同様に水素によるオーステナイト生成エネルギー減少と同じ現象であったが、Fe-Cr-Ni 三元系においてはオーステナイト相安定度に対する水素原子の影響と Ni による水素溶解エネルギー減少に相関は見られなかった。

参考文献

- [1] J. Moriyama, O. Takakuwa, M. Yamaguchi, Y. Ogawa, K. Tsuzaki, The contribution of Cr and Ni to hydrogen absorption energy in Fe-Cr-Ni austenitic 系s: A first-principles study, *Comput Mater Sci* 232 (2024) 112650. <https://doi.org/10.1016/J.COMMATSCI.2023.112650>.
- [2] J. Moriyama, M. Yamaguchi, O. Takakuwa, Effects of antagonistic interaction between Cr and Ni on hydrogen solubility in a Fe-Cr-Ni ternary austenitic 系: A first-principles calculation, *Mater Today Commun* 40 (2024) 110059. <https://doi.org/10.1016/J.MTCOMM.2024.110059>.
- [3] L. Ismer, T. Hickel, J. Neugebauer, Ab initio study of the solubility and kinetics of hydrogen in austenitic high Mn steels, *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* 81 (2010) 20–23. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.094111>.
- [4] R. Nazarov, T. Hickel, J. Neugebauer, First-principles study of the thermodynamics of hydrogen-vacancy interaction in fcc iron, *Phys Rev B* 82 (2010) 224104. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.224104>.
- [5] J.-Z. Yu, Q. Sun, Q. Wang, U. Onose, Y. Akiyama, Y. Kawazoe, Effect of Magnetic Transition on Hydrogen Solubility in Ni, *Materials Transactions, JIM* 41 (2000) 621–623. <https://doi.org/10.2320/matertrans1989.41.621>.
- [6] J.Z. Yu, Q. Sun, Q. Wang, Y. Kawa, Magnetic phase transition and hydrogen solubility in Fe, Co, and Ni, *Journal of Phase Equilibria* 22 (2001) 504–507. <https://doi.org/10.1361/105497101770333090>.
- [7] N. Ide, T. Naito, S. Asano, Internal friction peak in FCC Fe-Cr-Ni alloys hydrogen-charged by gas-equilibration method, *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers* 44 (2005). <https://doi.org/10.1143/JJAP.44.8088>.
- [8] A. Machida, H. Saitoh, H. Sugimoto, T. Hattori, A. Sano-Furukawa, N. Endo, Y. Katayama, R. Iizuka, T. Sato, M. Matsuo, S.I. Orimo, K. Aoki, Site occupancy of interstitial deuterium atoms in face-centred cubic iron, *Nat Commun* 5 (2014) 2–5. <https://doi.org/10.1038/ncomms6063>.
- [9] W. Liu, Y. Qian, D. Zhang, W. Liu, H. Han, First-principles calculations of the interaction between hydrogen and 3d alloying atom in nickel, *Journal of Nuclear Materials* 465 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.06.001>.
- [10] V. Appen, R. Dronskowski, A. Chakrabarty, T. Hickel, Impact of Mn on the Solution Enthalpy of Hydrogen in Austenitic Fe-Mn Alloys: A First-Principles Study, (2014) 2239–2244. <https://doi.org/10.1002/jcc.23742>.
- [11] S. Asano, M. Shibata, R. Tsunoda, Internal friction due to hydrogen in austenitic stainless steels, *Scripta Metallurgica* 14 (1980). [https://doi.org/10.1016/0036-9748\(80\)90330-0](https://doi.org/10.1016/0036-9748(80)90330-0).
- [12] S. Asano, R. Otsuka, The lattice hardening due to dissolved hydrogen in iron and steel, *Scripta Metallurgica* 10 (1976). [https://doi.org/10.1016/0036-9748\(76\)90119-8](https://doi.org/10.1016/0036-9748(76)90119-8).
- [13] P. Garg, M.A. Bhatia, K.N. Solanki, Uncovering the influence of metallic and non-metallic

- impurities on the ideal shear strength and ductility of Ti : An ab-initio study, *J Alloys Compd* 788 (2019) 413–421. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.02.231>.
- [14] Y. Fukai, A. Fukizawa, K. Watanabe, M. Amano, Hydrogen in iron—its enhanced dissolution under pressure and stabilization of the γ phase, *Jpn J Appl Phys* 21 (1982). <https://doi.org/10.1143/JJAP.21.L318>.
 - [15] Y. Miura, S. Yokota, Y. Fukai, T. Watanabe, Hydrogen dissolution and structural changes in electrodeposited Cr films, *Mater Trans* 46 (2005). <https://doi.org/10.2320/matertrans.46.963>.
 - [16] G. Kresse, J. Hafner, Ab initio molecular dynamics for open-shell transition metals, *Phys Rev B* 48 (1993) 13115–13118. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.13115>.
 - [17] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* 54 (1996) 11169–11186. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>.
 - [18] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, *Comput Mater Sci* 6 (1996) 15–50. [https://doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0).
 - [19] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys Rev Lett* 77 (1996) 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
 - [20] P.E. Blöchl, Projector augmented-wave method, *Phys Rev B* 50 (1994) 17953–17979. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953>.
 - [21] K. Hu, M. Wu, S. Hinokuma, T. Ohto, M. Wakisaka, J.I. Fujita, Y. Ito, Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys Rev B* 13 (1976) 5189–5192. <https://doi.org/10.1039/c8ta11250a>.
 - [22] M. Methfessel, A.T. Paxton, High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals, *Phys Rev B* 40 (1989) 3616–3621. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.40.3616>.
 - [23] Momma, K., Izumi, F. (2011) *J. Appl. Crystallogr*, 44, p. 1272-1276., (2011) 2011.
 - [24] A. V. Ponomareva, B.O. Mukhamedov, I.A. Abrikosov, Theoretical modeling of interstitial carbon impurities in paramagnetic Fe-Mn alloys, *Phys Rev Mater* 4 (2020) 024401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.4.024401>.
 - [25] E. Hernández, Metric-tensor flexible-cell algorithm for isothermal-isobaric molecular dynamics simulations, *Journal of Chemical Physics* 115 (2001) 10282–10290. <https://doi.org/10.1063/1.1416867>.
 - [26] H. Sugimoto, Y. Fukai, Solubility of hydrogen in metals under high hydrogen pressures: Thermodynamical calculations, *Acta Metallurgica et Materialia* 40 (1992) 2327–2336. [https://doi.org/10.1016/0956-7151\(92\)90151-4](https://doi.org/10.1016/0956-7151(92)90151-4).
 - [27] H. Numakura, K. Kashiwazaki, H. Yokoyama, M. Koiwa, Anelastic relaxation due to interstitial solute atoms in face-centred cubic metals, *J Alloys Compd* 310 (2000) 344–350.

[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)00949-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)00949-X).

- [28] K. Hirata, S. Iikubo, H. Ohtani, First-principles Calculations of the Effects of Mn, Cr, and Ni on Hydrogen Diffusion in BCC, FCC, and HCP Fe, *Tetsu-to-Hagane* 105 (2019) 231–239. <https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.TETSU-2018-070>.
- [29] N. Suutala, T. Takalo, T. Moisio, Ferritic-austenitic solidification mode in austenitic stainless steel welds, *Metallurgical Transactions A* 11 (1980). <https://doi.org/10.1007/BF02661201>.
- [30] M. Koyama, K. Hirata, Y. Abe, A. Mitsuda, S. Iikubo, K. Tsuzaki, An unconventional hydrogen effect that suppresses thermal formation of the hcp phase in fcc steels, *Sci Rep* 8 (2018). <https://doi.org/10.1038/s41598-018-34542-0>.

第5章 総括

本研究では、Fe-Cr-Ni オーステナイト合金の水素固溶特性が持つ化学組成依存性の支配因子を明らかにするために、第一原理計算を用いた水素溶解エネルギーに対する Cr/Ni 原子の影響の評価を行い、Cr/Ni の水素固溶度に対する影響を検討した。

1 章では、金属材料に水素が与える影響として、水素による材料特性の劣化(水素脆化)とその基本的なメカニズムについて述べた。BCC 材料および FCC 材料における水素脆化の発生の様子についてその詳細を述べた。また主に FCC 材料、特に Fe-Cr-Ni オーステナイト合金における水素による特異な力学特性の向上(強度・延性の上昇)についてその詳細をまとめた。さらにオーステナイト合金中の水素について、特に格子間水素の濃度とその分布に対して化学組成が与える影響の観点から整理し、本研究の論点を整理した。

2 章では、第一原理計算を用いて、FCC 構造を持った Fe-Cr-Ni 系の格子間(四面体位置、八面体位置)における水素溶解エネルギーに対して Cr, Ni 原子が与える影響を検討した。その結果、水素原子は八面体位置において最も安定した。また八面体位置を構成する 6 つの金属原子中の Cr, Ni 原子数の増加に対して水素溶解エネルギーがおおよそ線形に低下した。水素溶解エネルギーを弾性的エネルギーと化学的エネルギーに分離して評価したところ、Cr/Ni 原子による水素溶解エネルギー減少は電子密度分布変化に起因する化学的エネルギーの減少によるものであることが明らかになった。さらに Fe-Cr-Ni 三元系においては Cr/Ni 原子の水素溶解エネルギーに対する影響が相互に抑制しあうことを明らかにした。つまり、Cr/Ni 原子によって局所的な水素溶解エネルギーが変化することが分かった。

3 章では、2 章で明らかにした Cr/Ni 原子による水素溶解エネルギー変化が Fe-Cr-Ni 系のマクロな水素固溶特性に対して与える影響を評価した。まず、Fe-Cr-Ni 系における八面体位置の水素溶解エネルギーを Cr/Ni 原子数の関数として定義することで、各八面体位置における水素占有率を導出した。次に Fe-Cr-Ni 系において完全にランダムな原子配置を仮定して異なる原子の組み合わせをもった八面体位置の分布を導出し、水素占有率と合わせることで、Fe-Cr-Ni オーステナイト合金の水素固溶度を導出し実験値と比較した。その結果、Cr/Ni 量が合わせて 50 at.%を超えても導出された値と実験値が一致した。さらに Cr/Ni が水素固溶特性に与える影響を 1 つの指標としてまとめ(Cr 当量)、Fe/Cr/Ni 原子の配列が水素固溶度に与える影響を評価した。その結果、Cr/Ni 原子の均一な分散に伴って水素固溶特性が低下することが分かった。また水素原子分布の温度依存性を定量的に評価し、水素による固溶強化において重要となる Cr-H 対の発生頻度について検証した。特に低温域で、水素原子のおおよそ半数が、Cr 原子が凝集した八面体位置にトラップされることを示した。ここまでの結果から、Fe-Cr-Ni オーステナイト合金の水素固溶度が持つ化学組成依存性は、Cr/Ni 原子による局所的な水素溶解エネルギー減少に起因することを明らかにした。

4 章では、Cr/Ni 原子による八面体位置の水素溶解エネルギー減少について、八面体位置の隙間体積、水素原子周辺の電子密度変化、オーステナイト相に対する水素の影響から評価した。Cr/Ni 原子による水素溶解エネルギー変化が八面体位置の隙間体積や水素原子近傍の電子密度変化からは説明できないことが分かった。Ni 原子による水素溶解エネルギーが局所的な磁気構造の変化に相関したのに対して、Cr 原子による水素溶解エネルギー減少は局所的な磁気特性からは説明できなかった。マクロな水素占有率に最も強く影響する Cr 原子による水素溶解エネルギー減少は、水素によるオーステナイト生成エネルギーの減少と同等な現象であることが分かった。

これらの結果から、第 1 章で示したように、従来研究では明らかにされてこなかった Fe-Cr-Ni オーステナイト合金の水素固溶度が持つ化学組成依存性の起源は、Cr/Ni 原子による局所的な水素溶解エネルギー変化であることが分かった。特に、Cr 原子による水素溶解エネルギー減少は、Cr 原子近傍への水素原子固溶によるオーステナイト相安定化と同じ現象であり、これらは電子密度変化などに起因する化学的エネルギー変化に由来することが明らかにされた。Ni 原子による水素溶解エネルギー減少は Ni 原子の凝集による局所的な非磁性化に起因することが示され、その背景には水素原子周辺の電子密度の再分布があることが分かった。水素原子侵入による電子密度の再分布に対して Cr/Ni 原子が与える影響が、マクロな水素固溶度が持つ化学組成依存性の原因であると結論付けられる。

また、第 3 章で、水素による固溶強化が持つ特異性、特に低温域においてひずみ速度依存性を持たないことについて Fe-Cr-Ni 系中の水素原子分布から考察した。ここで重要だったのは 150~200K の温度域では水素原子のおよそ半数が、Cr 原子を 5 個以上含んだ八面体位置に強くトラップされているという状況であった。このような状況であるからこそ、水素原子が転位の熱活性化過程では乗り越えられない短範囲障害物として機能することが明らかとなった。これまでの研究では、Fe-Cr-Ni 系中に Cr-H 対が発生しやすいことまでは示されていたものの、具体的にどの程度の水素が Cr 原子にトラップされうるかを定量的に評価できなかった。本研究において Cr-H 対発生頻度の定量的な評価が行えるようになったことは、今後水素による固溶強化の詳細な理解につながるといえる。

今後の展望

本研究では、Cr/Ni 原子による水素溶解エネルギー変化が、Fe-Cr-Ni オーステナイト合金の水素固溶度が持つ化学組成依存性の起源であることを明らかにした。今後の研究として、Cr/Ni 原子以外の主要な合金成分が水素占有率に与える影響の検討がある。先行研究で Mn などが水素溶解エネルギーを減少させることは明らかになっているものの、これら原子と他合金成分との相互作用について研究された例はない。また、マクロな水素固溶度に与える影響を評価した研究も存在しない。そのため、本研究を複数合金種へ拡張していくことが今後求められる。

また、3 章で水素による固溶強化が持つ特異性について水素原子分布から評価した。水素原子が安定する八面体位置の局所的な化学組成と水素原子分布を導出した。その結果、Cr-H 対の発生頻度を定量的に導出し、水素による固溶強化が持つ特異性との関連を考察できた。この結果をさらに定量的に評価するには、八面体位置に固溶した水素原子が形成する Cr-H 対や、異なる原子配置の Cr-H 短範囲規則が転位運動をどの程度妨げるかをそれぞれ定量的に評価する必要がある。この定量的な評価から得られる知見は水素以外にも、炭素や窒素、酸素などの他の侵入型溶質原子による固溶強化メカニズムにも応用でき、現在も未解明である、侵入型溶質原子による固溶強化メカニズムを解明することが求められる。

謝辞

本研究の遂行及び本論文の作成にあたり、終始丁寧なご指導、ご鞭撻を賜りました九州大学大学院工学研究院 戸田裕之教授に心からの感謝の意を表します。定期的な打ち合わせや発表練習など細やかに気をかけてくださり、先生のご助言によって研究の幅が大幅に広がりました。

また、本論文の審査過程において数々のご助言とご指導を賜りました、九州大学大学院工学研究院 濱田繁教授、田中將己教授に厚く御礼申し上げます。

本研究の遂行及び本論文の作成に当たって、多大なご指導を賜りました、九州大学大学院工学研究院 高桑脩准教授に心からの感謝の意を表します。修士課程進学タイミングで他研究室から構造材料評価研究室に移り、右も左も何もわからないところから本当に多くをご指導していただきました。また国内外の学会への参加や他研究者と議論する機会を数多く与えていただき、至らぬところも辛抱強く指摘してくださいました。高桑先生との研究を通して、研究の楽しさや、研究者としてのあるべき姿を教えてくださいました。改めて御礼申し上げます。

本研究を遂行するにあたり、多大なるご助言とご指導を頂きました、日本原子力研究開発機構システム計算科学センター 山口正剛先生に心からの感謝の意を示します。本研究を始めるまで、全く経験のなかった第一原理計算の運用の仕方やデータの読み取り方など、最も基礎的なところから丁寧に指導いただきました。山口先生の助けがなければ、この研究は全く成り立ちませんでした。

研究の遂行にあたり、数々のご助言とご激励を賜りました国立研究開発法人物質・材料研究機構 小川祐平先生 津崎兼彰先生に厚く御礼申し上げます。小川先生は、九州大学大学院工学研究院に在籍されていた時から、本研究について様々なご助言を下されました。その後も学会参加時など様々なタイミングで細やか研究を見ていただき、研究者としての見本を多く見せていただきました。津崎先生にも、本研究について様々な助言と多くのご激励を頂きました。津崎先生のご激励は研究を進めていく上で大きな力になりました。

また、同じ研究室で博士課程を修了した直接の先輩として常に気をかけてくださった、九州大学大学院工学研究院 藤原比呂助教に厚く御礼申し上げます。研究を進めるうえで精神的に本当に助けになりました。

最後に構造材料評価研究室の諸先輩方、同輩、後輩諸君、そして長きにわたり学生生活を支えて下さった両親に深く感謝いたします。ありがとうございました。

令和7年2月

森山潤一郎