

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月 5日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010 ～ 2012

課題番号：22560658

研究課題名（和文）

化学結合のエネルギー表現に基づく鉄鋼の水素脆化機構の解明と量子合金設計への展開

研究課題名（英文） Approach to the Understanding of Hydrogen Embrittlement of Steels Using Energy Expression of the Chemical Bond and Its Application to Quantum Alloy Design

研究代表者

森永 正彦 (Masahiko Morinaga)

名古屋大学・大学院工学研究科・名誉教授

研究者番号：50126950

研究成果の概要（和文）：

鉄鋼中の水素脆化機構を理解するために、化学結合をエネルギースケールで統一的に表す「原子化エネルギーの方法」を提唱した。この方法を用いれば、水素と鉄鋼中の微量元素（例：炭素）や合金元素（例：クロム）との化学結合を通して、水素のトラップ作用を評価できる。また、金属炭化物（例：VC）近傍の水素のトラップ作用も理解できる。炭化物単体を用いた水素トラップ実験の結果も、定性的には原子化エネルギーによる予想とほぼ一致している。これらの情報は、耐水素脆化・鉄鋼材料の量子材料設計の基礎データとして有用である。

研究成果の概要（英文）：

Atomization energy analysis is proposed for treating the chemical bond in steels in an energy scale in order to understand the hydrogen embrittlement in view of the chemical bond. Following this analysis, the hydrogen trapping effect is understood by estimating the nature of the chemical bond between hydrogen (H) and non-metal elements (e.g., C) or alloying elements (e.g., Cr) in steels. Also, the trend of the hydrogen trapping around metal carbides (e.g., VC) in steels is predictable approximately along this analysis. This is confirmed experimentally through the hydrogen trapping test in pure metal carbides by using the ball-milling in a hydrogen atmosphere. Such information is useful for the quantum design of steels against hydrogen embrittlement.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2012年度	800,000	240,000	1,040,000
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：①水素脆化 ②量子材料設計 ③化学結合 ④鉄鋼材料 ⑤昇温脱離

1. 研究開始当初の背景

水素エネルギー利用社会において、鉄鋼・アルミニウム合金などが水素の貯蔵・輸送のための高压容器や付属部品に用いられている。しかし、水素環境下で起こる水素脆性の原因は未だ不明である。金属の水素脆性に及

ぼす合金元素の効果も、ほとんど理解されていない。そのため材料開発も殆ど手探りの状態で行われている。

2. 研究の目的

本研究では、この未踏分野に、最新の電子

レベルの考え方を初めて導入する。すなわち、鉄中の水素と合金元素及び微量元素（炭素、酸素）の間の化学結合を、エネルギースケールで表現する。

鉄中に析出する炭化物のエネルギー表現も行い、合金元素や炭化物近傍の局所領域での水素のトラップ状態を定量的に評価する。そして、合金化学の立場から合金元素の水素脆化抑制機構を解明し、耐水素脆化・鉄鋼材料の開発のための量子合金設計の基礎を築くことを目指す。

3. 研究の方法

本研究では、合金元素—微量元素—水素の間の化学結合を、後述する「原子化エネルギー」を用いて解析する。すなわち、電子構造の計算から合金元素、微量元素が固溶状態にあるとき、および炭化物析出状態にあるときの「水素トラップ作用」を計算から評価する。

さらに、単体の炭化物および酸化物を水素雰囲気中でボール・ミリングし、その際に導入される水素を昇温脱離し、水素トラップ作用を実験から見積もる。そして、計算と併せて、鉄鋼材料の水素脆化抑制のための量子合金設計の基礎を固める。

4. 研究成果

(1) 金属炭化物の水素トラップ作用の計算

エネルギー密度解析法を用いて、電子系の全エネルギーを金属炭化物 MC の構成原子に分配し、M と C の原子化エネルギー、 ΔE_M 、 ΔE_C を求めた。それらは以下のように定義される。

$$\Delta E_C = E_H^{atom} - E_C^{MC}, \quad (1a)$$

$$\Delta E_M = E_M^{atom} - E_M^{MC}. \quad (1b)$$

ここで、 E_C^{atom} 、 E_C^{MC} は、それぞれ孤立中性原子および MC 中の C のエネルギーである。 E_M^{atom} 、 E_M^{MC} も同様の意味である。また、凝集エネルギー E_{coh} は、 $E_{coh} = \Delta E_C + \Delta E_M$ と表せる。従って、 ΔE_C 、 ΔE_M は、凝集エネルギー

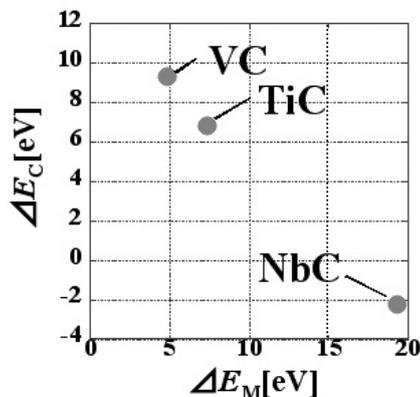


図 1. 各種水素化物の原子化エネルギー図

— E_{coh} の成分である。 ΔE_C 、 ΔE_M を通して、全エネルギー計算のみでは分からなかった構成原子の顔が見え、材料設計が可能になる。

図 1 に、NaCl 型構造をもつ金属炭化物 MC の原子化エネルギー図を示す。縦軸に C 原子の原子化エネルギー、横軸に M 原子の原子化エネルギーをとっている。図 1 より、金属炭化物 MC の C 原子の原子化エネルギー ΔE_C は、 $VC > TiC > NbC$ の順に変わる。

ΔE_C が大きいほど、C 原子は大きいエネルギーを持っているため、強い C-H 結合が形成されると考えられる。従って、水素と MC 炭化物間の相互作用は、VC で最も大きく、NbC で最も小さいと予想される。実際、鉄鋼材料において、水素は NbC 炭化物に比べて、VC、TiC 炭化物の近傍に多くトラップされている。

(2) 金属炭化物の水素トラップ作用の実験

金属炭化物 (TiC, VC, NbC) に水素をチャージし、それぞれの水素トラップ作用を調べた。水素チャージは、以下の方法で行った。

- ① 0.5 MPa 水素圧下におけるボールミルによる粉碎処理 (以下、水素中粉碎処理)、
- ② アルゴン雰囲気下での粉碎処理後の水素曝露 (以下、粉碎処理後水素曝露)、
- ③ 粉碎処理をせずに水素曝露のみ (以下、水素曝露のみ)、
- ④ アルゴン雰囲気下での粉碎処理のみ (粉碎処理のみ)、
- ⑤ 何ら処理を行っていない (以下、未処理)。

これらの処理を施し、昇温脱離試験 (以下、TDS) を行った。また、比較のために、金属酸化物 (Nb_2O_5 , NbO, Al_2O_3) も調べた。

(a) 金属炭化物

NbC では、①水素中粉碎処理を施した場合には、TDS において H_2 のピークが現れ、試料中に水素が取り込まれていることが示唆されたが、他の②、③、④、⑤のいずれの場合には、 H_2 のピークは確認されなかった。このように、NbC では、新生表面に水素をさらす場合でのみ、TDS によって水素の放出が観察される。TiC, VC においても NbC と同様に①の場合のみ H_2 ピークが現れた。

さらに、TiC および NbC について、付与する水素として重水素を用いて、試料以外に由来する水素および付与前から試料内に含まれている水素と区別して、重水素の取り込み状態を調べた。

試料に付与した重水素の放出曲線を求め、チャージした水素が放出される温度範囲を見積もった。試料からの水素放出量を計算した。BET 法により試料比表面積を測定し、試料表面における原子数を原子面密度から見積もった (表 1 参照)。その結果、水素放出量は、試料表面に原子面密度相当分だけ水素が吸着した場合の水素量よりも多いことが

表 1. 単位面積あたりの水素原子の放出量と原子面密度

	TiC	NbC
測定に用いた試料の物質質量 [mol]	3.3×10^{-4}	1.9×10^{-4}
取り込まれた水素原子の量 [mol]	1.8×10^{-5}	2.5×10^{-5}
粉碎処理後の試料の窒素BET比表面積 [m^2/mol]	370	340
単位面積あたりの水素原子の放出量 [mol/m^2]	1.5×10^{-4}	3.8×10^{-4}
原子面密度 [mol/m^2]	3.7×10^{-5}	3.3×10^{-5}

分かった。このことは、水素が試料内部にまで取り込まれていることを示唆している。

VC についても放出曲線を求め、VC、TiC、NbC の放出曲線を比較した。水素の放出量、放出温度、極大位置での放出速度のいずれもが、図 1 の計算で求めた原子化エネルギーの結果と同じであり、ほぼ NbC、TiC、VC の順に変化している。

しかし、原子化エネルギーでは TiC と VC が近く、NbC が大きく異なっているのに対し、実験結果では VC が大きく異なり、NbC と TiC とでは比較的近い傾向がある。

炭化物による水素トラップ作用を議論する際、炭化物からの H_2 放出の活性化エネルギーの検討も重要であるかもしれない。

(b) 金属酸化物

Nb_2O_5 では、①水中粉碎処理だけでなく②粉碎処理後水素曝露の場合でも TDS にピークが現れた。このピークは主に H_2O によるもので、試験後の試料の色および吸収スペクトルの形状から Nb_2O_5 が還元されて、 H_2O が生成していると考えられる。 Nb_2O_5 では、②不活性ガス中で新生表面が生成した後に水素にさらしても、水素を取り込んでいない。

NbO では、①水中粉碎処理だけでなく、②粉碎処理後水素曝露の場合にも、水素の放出があったが、 H_2O ではなく H_2 の形で放出された。

一方、 Al_2O_3 では、どの場合でも水素に関係するガスの放出は観測されなかった。 Al_2O_3 には検出可能な量の水素は取り込まれていない。

ところで、これら酸化物中の酸素の原子化エネルギー ΔE_0 は、 NbO (16eV) > Nb_2O_5 (11eV) > Al_2O_3 (0eV) の順に変わる。() 内の数字は、それぞれの ΔE_0 の値である。計算からは、O-H 相互作用はこの順番に変わると予想される。

上記の実験からは、NbO と Nb_2O_5 の差異は必ずしも明確ではないが、 Al_2O_3 の実験結果はこの予想と一致している。

このように、本実験からはボール・ミリングの粉碎効果もあり、実験結果と原子化エネルギーによる予想とは正確には比較できないが、両者の傾向はおおよそ良く対応していると結論できる。

(3) 固溶炭素原子・合金元素による水素トラップ作用の計算

(a) bcc 鉄、fcc 鉄の水素トラップ作用

固溶炭素原子が水素原子をトラップするモデルとして、図 2 に示す炭素原子および水素を含んだクラスターモデルを作成し計算した。bcc および fcc 基本格子が $2 \times 2 \times 2$ のサイズのスーパーセルを作成し周期境界条件下で平面波偽ポテンシャル法を用いて、構造最適化を行った。

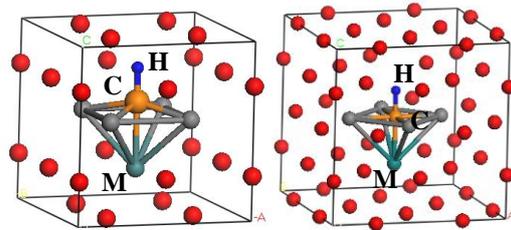


図 2. 計算に用いたクラスターモデル (左) bcc 鉄、(右) fcc 鉄

図中の M は鉄原子と置換する合金元素 (M = Cr, Ni, Mo 他) であり、炭素原子は O サイトにある。また、水素原子は結晶中の鉄原子を一つ取り除いた原子空孔の近くにある。構造最適化のために位置を緩和させる原子は、炭素原子を中心とした八面体に位置する 7 個の原子 (M, C, H, 4Fe) である。

表 2 に示すように、bcc 及び fcc 鉄のクラスターモデルにおいて各合金元素を置換したときの C-H 原子間距離と CH 二原子分子の C-H 結合距離 (1.12 Å) を比較した。

表 2. bcc 鉄、fcc 鉄中の C-H 間原子距離 (Å)

	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Mo
bcc Fe	1.783	1.934	2.054	2.114	2.249	2.225	2.222	1.778
fcc Fe	1.139	1.151	1.163	1.172	1.188	1.19	1.197	1.145

bcc 鉄中では、C-H 原子間距離は、いずれの合金元素 M においても二原子分子よりかなり長く、C-H 結合は形成しにくいことがわかった。一方、fcc 鉄では、C-H 距離は二原子分子よりも少し長い程度であり、C-H 結合が形成されていることがわかった。このように、bcc 鉄中より fcc 鉄中の方が固溶炭素原子は水素原子をトラップしやすいと考えられる。

オーステナイト系ステンレス鋼の水素吸蔵濃度は、フェライト鋼やマルテンサイト鋼に比べ、はるかに大きい。計算結果はこの実験結果と良く対応している。

計算したクラスターモデルでは、bcc、fcc 鉄ともに O サイト近傍での固溶炭素原子と水素原子の相互作用を考えており、近接した原子の環境は似ているにも関わらず、大きな違いが現れた。この原因として、固溶炭素原子周りの空間の大きさの違いが関係しているかもしれない。このため、bcc 及び fcc 鉄中での固溶炭素原子を囲む正方形を構成する 4

個の鉄原子の一辺の距離（以下、Fe-Fe 原子間距離）を調べた。この Fe-Fe 原子間距離は、fcc 鉄中では bcc 鉄中よりも 0.14 Å 程度長く、固溶炭素原子周りの空間が広い fcc 鉄では、C-H 結合を形成しやすくなっている。fcc 鉄中の各合金元素を置換したときの C-H 原子間距離、Fe-Fe 原子間距離を調べても、Fe-Fe 原子間距離が長い方が、C-H 原子間距離が短くなる傾向がある。

(b) 原子化エネルギーからのアプローチ

水素原子や炭素原子が鉄中に侵入することで、原子化エネルギーがどのように変化するかを、以下のモデルを用いて見積もった。

- ① fcc 鉄の完全結晶に水素原子が固溶しているモデル、
- ② 完全結晶に炭素原子が固溶しているモデル、
- ③ 原子空孔が存在し O サイト近くに水素原子があるモデル、
- ④ 原子空孔が存在し O サイト近くに炭素原子があるモデル、
- ⑤ 原子空孔があり炭素原子が水素原子をトラップしているモデル。

①の結果では、水素原子自身は安定であるが、周りの鉄原子を不安定にさせることがわかった。このことは、系全体としては不安定となり、鉄中への水素固溶が吸熱反応であることを裏付けている。

③の結果では、原子空孔があることで、より不安定になっており、特に、水素原子が存在することで、最近接位置の鉄の原子化エネルギーが負となり、非常に不安定になっている。

しかし、④、⑤の結果によれば、図 3(b)に示すように、炭素原子と水素原子が存在すると、炭素原子が、鉄原子から水素原子にエネルギーが流れ込むことを防ぎ、炭素原子が水素原子のエネルギー源となることで C-H 結合を形成する。つまり、水素原子をトラップした上で、全体としても安定な構造になっている。炭素原子が仲介役として鉄原子と水素原子を引き付けている。

さらに、C-H 結合を形成した fcc 鉄の各合金元素を置換したときの炭素原子、水素原子、

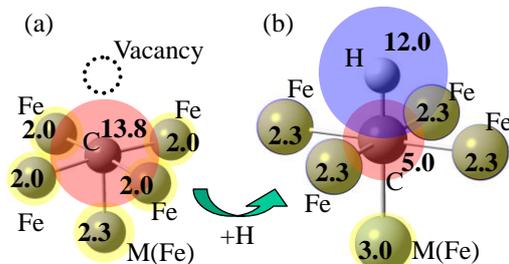


図 3. fcc 鉄中の鉄原子、炭素原子および水素原子の原子化エネルギーの値 [eV]
(a)水素トラップ前、(b)水素トラップ後

炭素原子を囲む鉄原子、合金元素のそれぞれの原子化エネルギーを求めた。その結果、図 4(a), (c)に示すように、合金元素を置換したときには、炭素原子の原子化エネルギーが置換前に比べて低くなり、不安定化する傾向があることが分かった。

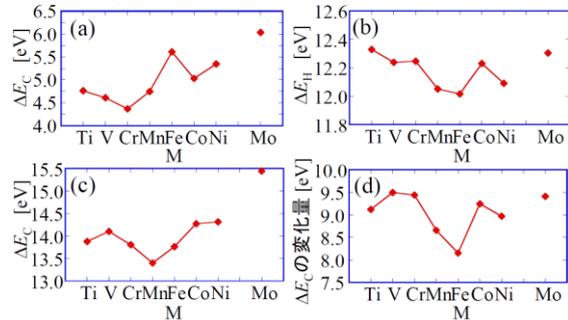


図 4. Fe サイトに合金元素 M を置換したときの原子化エネルギーの変化。水素原子トラップ後の(a) ΔE_C 、(b) ΔE_H と水素原子トラップ前の(c) ΔE_C 、および (d)水素原子トラップ前後の ΔE_C の変化量 (= ΔE_C (c 図) - ΔE_C (a 図))

さらに、水素原子がトラップされる前後での炭素原子の原子化エネルギーの変化量を調べた。合金元素が V、Cr、Mo の場合に変化量が大きく、炭素原子のエネルギーが周りに分配され、全体を安定化している。炭素原子は、鉄原子のエネルギーが水素原子に奪われるのを防ぎ、水素原子にエネルギーを与え、トラップしていると考えられる。図 4(b), (d)のように、この各合金元素に対する変化量の傾向が、Ti の場合を除き、水素の原子化エネルギーの変化と傾向が似ていることから、炭素原子のエネルギー減少分が C-H 結合の強さに関係していると思われる。

このように、原子化エネルギーからのアプローチは鋼の水素脆性を理解する上で有用である。これらの知見と従来から開発を進めてきた d 電子合金設計理論を組み合わせ、安価な耐水素脆化・鉄鋼材料の開発を目指して、研究していく予定である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 7 件)

1. 森永正彦、DV-X α 法による合金設計、DV-X α 研究協会会報, 25 (2012), 3-9. (査読無)
2. Y. Shinzato, Y.Saito, M. Yoshino, H. Yukawa, M.Morinaga, T.Baba and H.Nakai, Energy Expression of the Chemical Bond between Atoms in Metal Oxides, J. Phys. Chem. Solids, 72 (2011), 853-861. (査読有)

3. H.Hirate, H.Sawai, H.Yukawa and M.Morinaga, Role of O-H Bonding in Catalytic Activity of Nb₂O₅ during the Course of Dehydrogenation of MgH₂, International Journal of Quantum Chemistry, 111 (2011), 2251-2257. (査読有)
4. M. Morinaga, Y. Saito, K. Ito, H. Yukawa, M.Yoshino and H. Nakai, Atomization Energy Approach to the Understanding of the Chemical Bond between Atoms in 3d Transition-Metal Based Compounds, DV-X α 研究協会会報, 24 (2011), 85-91. (査読無)
5. H.Hirate, Y.Saito, I.Nakaya, I. Nakaya, H.Sawai, H.Yukawa, M.Morinaga and H.Nakai, Quantitative Evaluation of Catalytic Effect of Metal Chlorides on the Desorption Reaction of NaAlH₄, International Journal of Quantum Chemistry, 111 (2010), 950-960. (査読有)
6. H.Hirate, H.Sawai, Y.Saito, H.Yukawa, M.Morinaga and H.Nakai, Unusual Energy Balance Between Atoms in Postperovskite MgSiO₃, J. Am. Ceram. Soc., 93 (2010), 3449-3454. (査読有)
7. M. Morinaga, Electronic Approach to Alloy Design, DV-X α 研究協会会報, 23(2010), 39-45. (査読無)

[学会発表] (計5件)

1. M. Morinaga, Y. Saito, K. Ito, M.Yoshino, H. Yukawa and H. Nakai, Energy Expression of the Chemical Bond between Atoms in 3d Transition Metal-based Compounds, The 5th International Symposium on Designing, Processing and Properties of Advanced Engineering Materials (ISAEM-2012), 2012年11月6日, Loisir Hotel Toyohashi
2. (DV-X α 研究協会・協会賞受賞) 森永正彦、DV-X α 法による合金設計、DV-X α 研究会、2012年8月7日、福岡大学
3. 吉野正人、酒井智康、中嶋一重、谷本憲哉、湯川宏、森永正彦、渡邊真太、山田智明、長崎正雅、NbC および Nb₂O₅ にトラップされた水素の昇温脱離法による安定性の評価、日本金属学会、2012年3月29日、横浜国立大学
4. M. Morinaga, Y. Saito, K. Ito, H. Yukawa, M.Yoshino and H. Nakai, Atomization Energy Approach to the Understanding of the Chemical Bond between Atoms in 3d Transition-Metal Based Compounds, DV-X α 研究会, 2011年8月9日, 静岡大学
5. M. Morinaga, Electronic Approach to Alloy Design, DV-X α 法国際会議、2010年8月6日、韓国基礎科学研究支援院 (韓国)

[その他]

ホームページ等

<http://sigma.numse.nagoya-u.ac.jp>

<http://www.toyotariken.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

森永 正彦 (Masahiko Morinaga)

名古屋大学・大学院工学研究科・名誉教授

研究者番号：50126950

(2) 研究分担者

湯川 宏 (Hiroschi Yukawa)

名古屋大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：50293676

吉野 正人 (Masahito Yoshino)

名古屋大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：10397466

(3) 連携研究者

連携研究者なし