

技術資料

UDC 669.14.019.249. : 669.788

水素脆化機構に関する最近の進歩*

大谷 南海男**

Recent Advances in the Mechanism of Hydrogen Embrittlement

Namio OHTANI

1. ま え が き

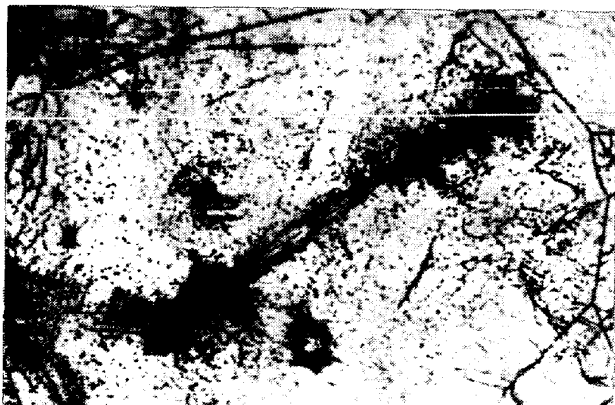
さきに環境脆化に関する重要問題の一つとして、応力腐食割れの機構について述べた¹⁾。もう一つの重要問題は水素脆化である。

高張力鋼、ニッケル鋼などが水素を吸収して脆化することはよく知られている。とくに最近では汚染された環境や、硫化水素などによる鋼の脆化が問題になつてきた。このような、いわゆる水素脆性に関する論文の数は、すでに 3 000 を越すといわれるが^{2)~13)}、その脆化機構、防止法については現在なお十分の理解に達していない。そこで、本稿では、鉄鋼中の水素の挙動、水素脆化の機構について、従来提出された仮説の比較、検討を行なうことにする。

2. 水 素 脆 性

2.1 水素脆性の特徴

Fe-3%Si 合金は水素を添加すると脆化して割れる。その様子を写真 1 に示した。この合金では {100} 面に割れを生じやすいが、鋼では一般にすべり面、すなわち、{110}、{112} 面に生ずる。割れの経路は鋼の組成や熱



×500 (5/9)

写真 1 Fe-3%Si 合金の粒内割れ (羽木)
700°C×7 hr 焼鈍,
100 mA/cm²×10 hr 水素添加

処理に敏感である。

鋼の水素脆性と重要な実験的因子との関係を表 1 に示した。すなわち水素脆性は鋼に引張り強さ以下の応力を作用させると、ある時間たつたのちに破壊する、おくれ破壊 (delayed fracture) である。鋼に水素をカソード添加すると、カソード電流が増加するとともに破壊時間が短くなる。この点が SCC と異なる。

おくれ破壊の応力-破壊時間曲線を図 1 に示した。これは、(1) 上限応力 (正常の速度で引張つたとき得られる破壊応力)、(2) 下限応力 (これ以下では、おくれ破壊を起こさない応力)、(3) 潜伏期間、(4) 破壊時間によつて特徴づけられる。

TROIANO³⁾ は水素脆性について詳細な研究を行なつた。図 2 はノッチをつけた鋼に水素をカソード添加した後、ある時間加熱して水素を放出させたときの応力-破壊時間曲線である。長時間加熱するほど脆性の傾向が少なくなることから、この現象には水素の拡散が関係していることが暗示される。図 3 にみるとおり、水素の効果はとくに破壊応力と延性の低下によくあらわれる。後述するように、水素が局所へ集積して限界濃度に達すると、そこに最初の割れが発生する。したがつて水素含有量が増加すると、下限応力、潜伏期間、破壊時間が減少す

表 1 鉄鋼の水素脆性の特徴

因 子	水素脆性に対する影響
時 間	おくれ破壊である。
水 素 濃 度	水素濃度が増大すると、破壊応力と伸びは減少する (図 2)。
機 械 的 性 質	弾性的性質は不変のまま、破壊強さが低下する (図 3)。
材 質	強さに依存し、降伏強さの大きいものほど脆化が著しい。
温 度	-100°C と 100°C との間で脆化しやすい。
ひずみ速度	一般におそいほど脆化が著しい。
外 的 環 境	低圧水素ガスによつても起こりうる。酸素を加えると水素の効果が減少する。
応 力	圧縮応力では脆化しない。

* 昭和48年7月24日受付

** 九州大学工学部鉄鋼冶金学科 工博

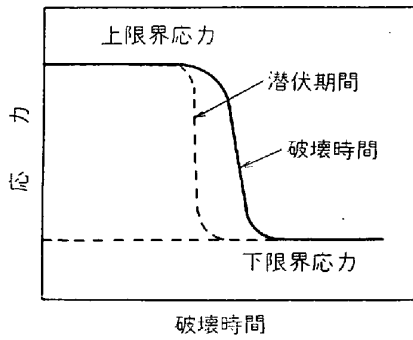


図1 おくれ破壊の応力--破壊時間曲線

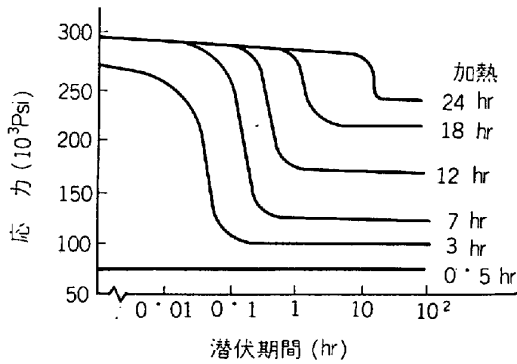


図2 潜伏期間と応力、水素濃度との関係 (A. R. TROIANO)

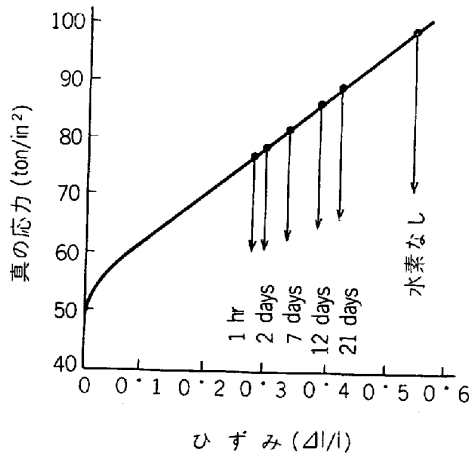


図3 水素を添加した Cr-Mo 鋼を空气中に種々の時間放置したときの応力/ひずみ曲線 (J. D. HOBSON and C. SYKES)

る。

2.1.1 冶金学的因子の効果

降伏強さの大きい鋼ほど脆化が激しい。つまり鋼の水素脆性は鋼の組成、構造、機械的強さなどに左右されやすい。一般には前処理の影響を受けやすく、予ひずみ、冷間加工、硬化処理をすれば脆化しやすい¹⁴⁾¹⁵⁾。合金組織によっても脆化の傾向が異なる。一般にオーステナイト、パーライト組織よりマルテンサイト組織が脆化しやすい¹⁶⁾。また同じマルテンサイト組織でも高炭素のほうが低炭素よりも脆化しやすい。つまり弾性限が高くて、

表2 Cr-Mo 鋼の組織、弾性限と脆化指数との関係

組 織	弾性限 σ_Y (kg/mm ²)	脆化指数 I (%)
球状パーライト	54.0	31
層状パーライト	51.0	39
粗粒パーライト	35.5	42
マルテンサイト	122.0	100
〃 (500°C 焼きもどし)	103.0	94

(a) 水素なし

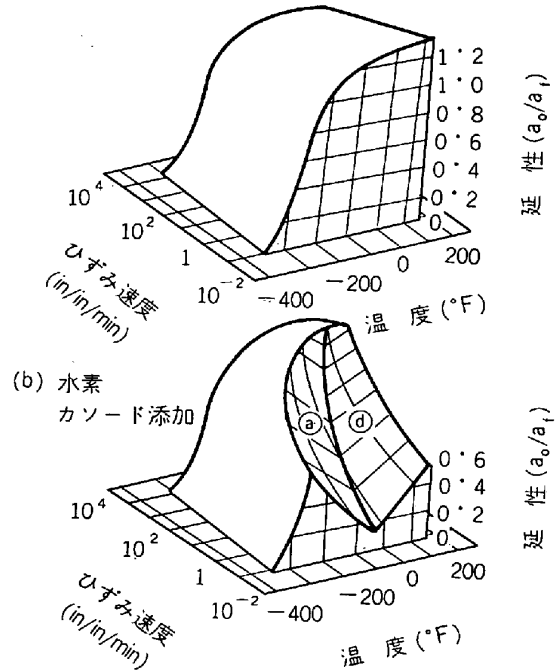


図4 SAF 1020 鋼の延性とひずみ速度、温度の関係 (T. TOH and W. M. BALDWIN Jr.)

熱力学的に不安定な組織ほど脆化する¹⁷⁾。またパーライト組織では Fe_3C の形状が重要である。表2に Cr-Mo 鋼の例を示した¹⁷⁾。表中の I は次式であらわされる。

$$I = \frac{\Sigma UC - \Sigma C}{\Sigma UC} \times 100 \dots \dots \dots (1)$$

ここに ΣUC , ΣC : それぞれ水素を添加しないとき、としたときの断面積の減少。

なお、鋼の γ - α 変態は水素によつて促進されてマルテンサイト相を生ずる。この効果は C% によつても異なる^{18)~20)}。

2.1.2 変形(ひずみ)速度の効果

図4にひずみ速度 ($\dot{\epsilon}$) と水素脆性との関係を示した²¹⁾²²⁾。図の(b)の③領域では、低温ほど、 $\dot{\epsilon}$ が大きいほど脆性は減少する。④領域では、高温ほど、 $\dot{\epsilon}$ が大きいほど脆性が減少する。このように③、④領域が存在することは、後述するように水素の拡散と塑性変形との間に競合的過程が存在することを暗示している。一般に塑性変形すると転位、空孔を増して、水素の吸収能力も増大する。しかし変形速度があまり大きいとかえつて水素の拡散速度は低下する。したがつて水素含有量が少ないと

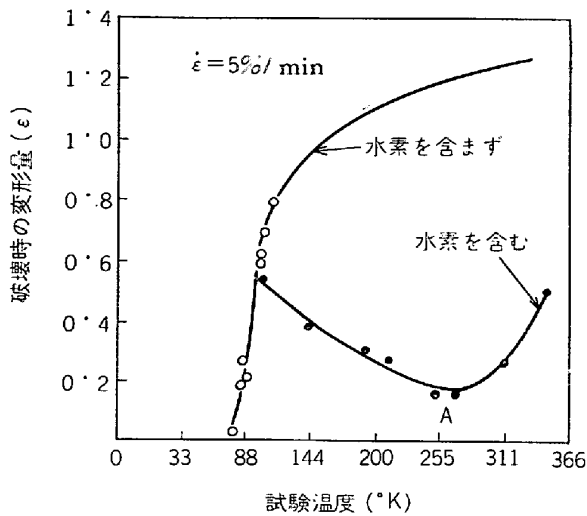


図 5 0.2% C, 0.7% Mn を含む鋼に水素をチャージした場合の塑性変形量と温度, 変形速度の関係 (H. G. VAUGHAN and M. E. de MORTON)

きは, $\dot{\epsilon}$ の小さい範囲で脆性が大きい²³⁾²⁴⁾. また少量の酸素は割れの成長を抑制する.

2.1.3 温度の影響

温度が低下すれば水素の拡散速度も急減するから, 変形速度を大きくした場合と同じである²⁴⁾. したがって変形速度を大きくすれば図 5 の A 点は高温側へ移る. これは後で述べるように, 鋼中の欠陥に水素が捕えられることに関係している. このように水素脆性は複雑な現象であるから, その脆化機構を解明するためには, まず鋼中での水素の拡散や一般的挙動を明らかにしなければならない.

2.2 水素の拡散機構

鋼中への水素の侵入速度は, (1) 鋼表面への H_2 ガスの物理吸着, (2) H_2 の H 原子への解離と化学吸着, (3) 鋼内部への H 原子の溶解, 拡散の各過程のうち, 最も遅い過程に律速される. 鋼中への水素の溶解度 c (cm^3/cm^3Fe) は, (1) 鋼の幾何学的因子, (2) 金属原子 不純物原子と水素原子との化学的相互作用の大きさに左右される. 水素圧を p とすれば,

$$c = c_0 p^{1/2} = c_0' p^{1/2} \exp(-\Delta H_c / RT) \dots\dots\dots (2)$$

(2) 式は SIEVERTS の法則と呼ばれ, c_0' は水素の溶解反応にあずかる活性点数に関係する. ΔH_c は水素の溶解熱である.

水素の透過係数を P ($cm^3H_2 \cdot cm^{-1} \cdot sec^{-1} \cdot atm^{1/2}$), 拡散係数を D ($cm^2 \cdot sec^{-1}$) とすれば,

$$P = cD \dots\dots\dots (3)$$

すなわち, P は鋼板の両側の水素圧の平方根の差が $(1 atm)^{1/2}$ に等しいとき, 単位面積を単位時間に透過する水素量である. 透過, 拡散ともに活性化過程であるから, 活性化エネルギーをそれぞれ ΔH_p , ΔH_D とすれば

$$P = P_0 \exp(-\Delta H_p / RT) \dots\dots\dots (4)$$

$$D = D_0 \exp(-\Delta H_D / RT) \dots\dots\dots (5)$$

(2), (4), (5) 式を (3) 式に代入すると,

$$\Delta H_p = \Delta H_c + \Delta H_D \dots\dots\dots (6)$$

この関係を図 6 に示した²⁵⁾. 図の点 (a), (b) はそれぞれ鋼表面から無限遠における水素原子のエネルギー位置と水素原子が吸着したときのエネルギー位置, (c), (d) はそれぞれ鋼中での水素原子の遷移状態と正常な侵入位置をあらわしている. ΔH_{ad} は水素の吸着熱である. GONZALEZ²⁶⁾ は鉄-水素系に対して次式を与えた.

$$P = 2.9 \times 10^{-3} \exp(-8400 / RT) \dots\dots\dots (7)$$

そこで $\Delta H_p = 8.4 kcal/mol$, $\Delta H_c = 6.5 kcal/mol$ ²⁶⁾ から $\Delta H_D = 1.9 \pm 0.5 kcal/mol$ を得る. したがって,

$$D = 0.79 \times 10^{-3} \exp(-1900 / RT) \dots\dots\dots (8)$$

(8) 式から, 室温では $D = 10^{-5} cm^2 \cdot sec^{-1}$ となる.

鋼中への水素の侵入, 拡散に関する因子で最も重要なことは, (1) 鋼表面における吸着水素の被覆率, (2) 吸着水素が表面から内部へ移行する際のエネルギー変化や不純物との関係である.

図 7 に示すように, 鋼に水素をカソード添加する場合²⁷⁾にはカソード面での水素の被覆率 θ_H , アノード面

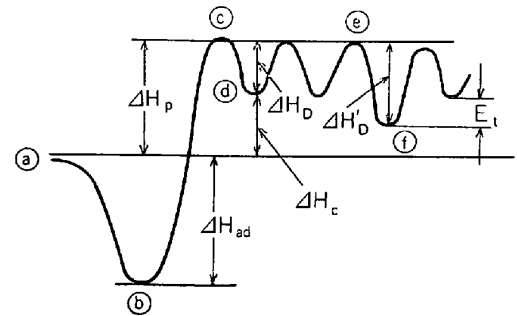


図 6 金属内の水素原子の位置とエネルギー (M. L. HILL)

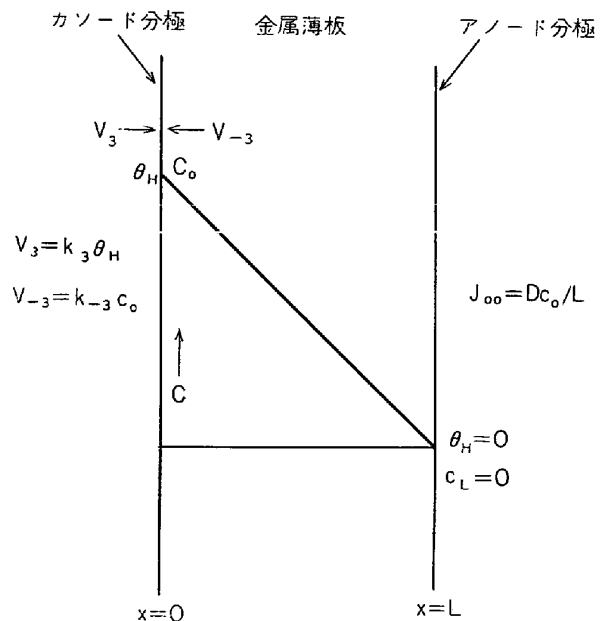


図 7 電解による水素拡散の境界条件

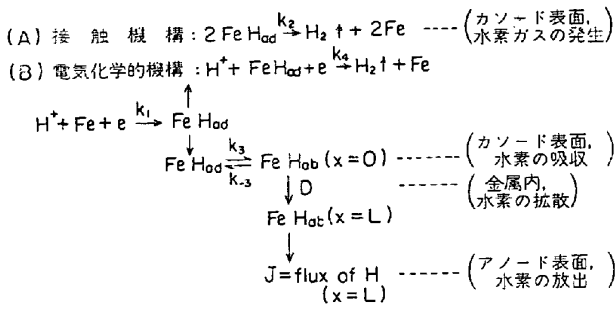


図8 水素の発生, 吸収, 拡散と放出の模式図

では常に $\theta_H=0$ である. 定常状態で水素の流量 J は, c_0 を $x=0$ (カソード面) における水素濃度とすれば,

$$J = \frac{Dc_0}{L} \text{ (9)}$$

このときの水素の発生, 吸収, 拡散の過程は図8のようになる. FeH_{ad} を鋼表面に吸着した水素, FeH_{ab} を鋼表面直下に吸収された水素とする. $k_1, k_2, k_3, k_{-3}, k_4$ をそれぞれ図示の過程の速度定数とすれば, 薄膜内の拡散が律速する場合には, カソード面では反応は平衡しているから,

$$k_3\theta[1 - X_0/X_s] = k_{-3}c_0(1 - \theta) \text{ (10)}$$

ここに X_0, X_s : それぞれカソード表面直下で占めている 1cm^3 当たりの侵入位置の数と, 水素が飽和したときの侵入位置の数.

θ が小さければ,

$$k_3\theta = k_{-3}c_0 \text{ (11)}$$

したがって鋼中を透過する水素量 J は,

$$J = \frac{D}{L} \left(\frac{k_3}{k_{-3}} \right) \theta \text{ (12)}$$

水素電極反応が放電律速で, それに続く再結合がはやい場合には, カソード電流 i_c は

$$i_c = k_1 c_{\text{H}^+} (1 - \theta) e^{-\beta V F / RT} = k_2 \theta^2 \text{ (13)}$$

$$\therefore \theta = \left(\frac{1}{k_2} \right)^{1/2} i_c^{1/2} \text{ (14)}$$

したがって,

$$c_0 = \frac{k_3}{k_{-3}} \left(\frac{1}{k_2} \right)^{1/2} i_c^{1/2} \text{ (15)}$$

$$J = \frac{D}{L} \frac{k_3}{k_{-3}} \left(\frac{1}{k_2} \right)^{1/2} i_c^{1/2} \text{ (16)}$$

McBREEN と GENSHAW²⁷⁾ は $0.1\text{NH}_2\text{SO}_4 + \text{KI}$ 溶液中の鉄で (16) 式の関係性を認めた. しかし, $J-i_c$ の関係性は水素発生反応の律速過程によつて変化する⁵⁾.

溶液中に $\text{As}, \text{CN}^-, \text{S}^{2-}, \text{Cl}^-$ などの不純物を添加すると, 鋼中への水素の透過量が増加することはよく知られている. これは上記の不純物イオンの吸着によつて, (1) 水素の被覆率 θ が増大するか, (2) MH_{ad} が図9に示すとおり ΔW だけ低下 (曲線 $\text{DEF} \rightarrow \text{GHI}$ へ変化) するためと考えられる. この図で明らかのように W が低下すれば放電律速 ($\text{H}^+ + \text{A} \rightarrow \text{H}$) の場合には, 不純

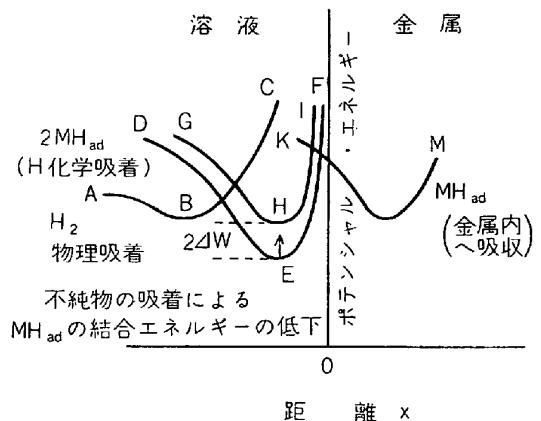


図9 H_2 の物理吸着, H の化学吸着と金属内へのポテンシャルエネルギー曲線 (J. McBREEN and M. A. GENSHAW)

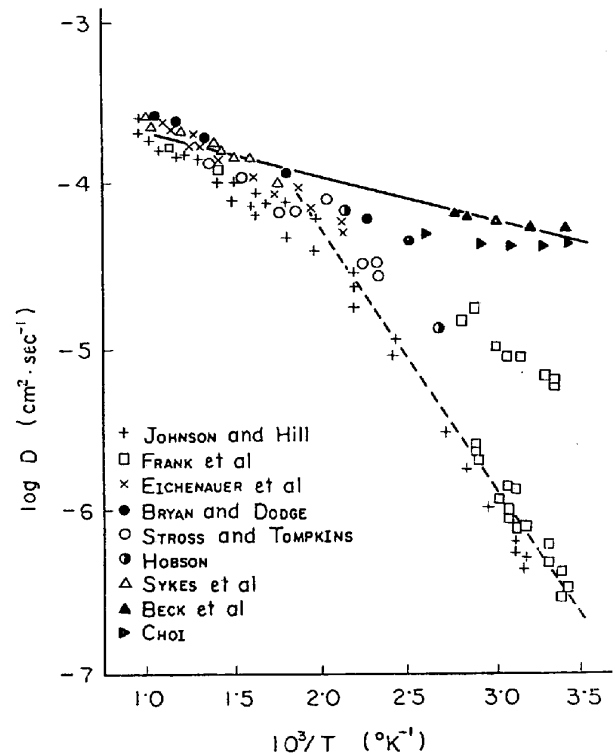


図10 αFe 中の水素の拡散係数と $1/T$ との関係 (K. ONO and L. A. ROSALES)

物を添加すると水素過電圧は増大する. また電気化学的機構 ($\text{FeH}_{ad} + \text{H}^+ + e \rightarrow \text{H}_2$) の場合には, W の低下によつて逆に水素過電圧は低下する.

鋼中での水素の拡散速度を調べると, 図10にみるように拡散係数 $D-1/T$ の関係は $150 \sim 200^\circ\text{C}$ 付近を境にしてクニックを生ずる²⁸⁾. 高温側では $\Delta H_D = 2 \sim 3 \text{kcal/mol}$, 低温側では $\Delta H'_D = 6 \sim 8 \text{kcal/mol}$ と相違が大きい. どちらの側でも実測値は図にみるように, 鋼の機械的性質, 不純物, 製造方法などによつてバラツキが激しい.

2-3 鋼中の水素の挙動

2.3.1 水素の存在状態

すでに述べたように、鋼中の水素の挙動は内部構造、欠陥の有無に強く依存する。その存在状態にはつぎの場合が考えられる：(1) Hとして格子間に固溶する、(2) 不純物などと化合して水素化物になる。(3) H₂として大きな欠陥(空隙、亀裂など)へ析出する、(4) H⁺ または H⁻ として存在する。(4)の H⁺ については存在説²⁹⁾³⁰⁾と否定説³¹⁾があるが、多くのデータから水素の一部は H⁺ として存在しているものと思われる。結局、水素の形は鋼中の欠陥の大きさに依存し、最も小さい欠陥(空孔、転位)では H⁺、中程度の欠陥(集積転位、粒界)では H、大きな欠陥(空隙、blister、割れ目)では H₂の形であろう³²⁾³³⁾。

上で述べた $\Delta H_D = 2 \sim 3 \text{ kcal/mol}$ に対応する水素の格子位置はどこであろうか。αFe(bcc) 中での水素原子の安定な位置については、図 11 の四面体位置(T)とされているが³²⁾³⁴⁾、八面体位置(O)説³⁵⁾もある。一般に αFe 中の少量の水素による格子の膨張はX線でも認めにくい。p_{H₂} = 1 気圧のとき、水素の平衡溶解度は室温で c_H = 5 × 10⁻⁴ ppm = 3 × 10⁻⁸ atoms/atom of Fe である。つまり Fe 10⁸ 原子ごとに H 3 原子が均一に分布する程度に少量だからである。実際には水素濃度の不均一や過剰水素(過飽和状態では、室温でも c_H = 10 ppm)によつて水素脆性を生ずるものと思われる。

γFe(fcc)での水素原子は八面体位置とされているが³⁶⁾、これにも四面体位置説³⁷⁾がある。このように鉄中の水素の位置は正確にはわかつていない。しかし αFe 中では四面体位置、γFe 中では八面体位置という推察が有力のようである。

2.3.2 水素と欠陥との相互作用

すでに述べたとおり、水素の拡散は結晶格子の状態

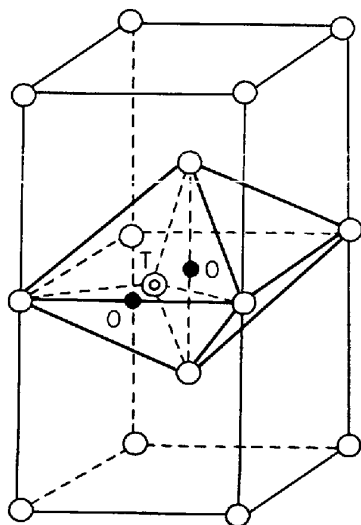


図11 αFe 中における水素の位置 (P. G. BASTIEN)
T : 四面体位置 ⊙, O : 八面体位置 ●

(転位欠陥の性質や数など)に大きく依存する。したがつて鋼を塑性変形すると欠陥が増加するので、水素の吸収能力は増大する。しかし水素は欠陥に捕そくされるので拡散速度は減少する。図 10 の測定値のバラツキも鋼中の trap site の性質や数の相違に帰せられる³⁸⁾³⁹⁾。この trap site としては転位、void(空洞)、空孔、粒界、析出物などがあげられる。これら水素との相互作用は後述するが、溶解水素は欠陥のもつ応力場と相互に作用しあつて、欠陥付近に集まる。重要なのは void、析出物であるが、さきに述べたように void 中には H₂ として存在するであろう。ORIANI³⁵⁾によれば、焼きなました鋼の trap site の数は約 10¹⁹/cm³、H と trap site との間の相互作用エネルギーは約 8kcal/mol と評価される。

このように金属内には trap site が存在するので、正常な拡散係数は trap site が水素で飽和された定常状態で求められる。GONZALEZ によれば、このときの $\Delta H_D = 1.9 \pm 0.5 \text{ kcal/mol}$ であつて、図 10 にみるように、この値は高温側の値に対応する。多くの測定値は $\Delta H_D = 2 \sim 3 \text{ kcal/mol}$ であるが、浅野ら⁴⁰⁾は多くの実測値を再検討して 2 kcal/mol 以下と推定した。したがつて図10の2種類の ΔH_D はつぎのように説明される。図6で正規の格子位置④の水素原子がつぎの正規の格子位置へ拡散するための活性化エネルギーは $\Delta H_D \leq 2 \sim 3 \text{ kcal/mol}$ である。また転位、その他の欠陥(図6の①)に捕そくされた水素原子が正規の格子位置へ拡散するための活性化エネルギーは $\Delta H_D = 6 \sim 8 \text{ kcal/mol}$ と考えられる。

このような水素と欠陥、とくに転位との相互作用については、主として内部摩擦の peak から検討された。たとえば GIBALA⁴¹⁾は Ferro-vac E 鉄を用いて、水素を添加すると Snoek ピークが 80 kc で 48°K にあらわれ、これより高温では加工ピークがあらわれることを認めた(図12)。加工ピークを生ずることは、水素と欠陥と

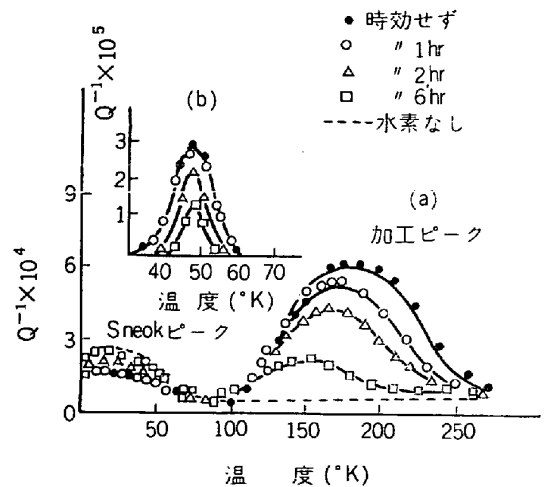


図12 90% 加工後、水素添加した純鉄の内容摩擦 (a) 80 kc/s, 真空中 60°C で時効, (2) back ground を差し引いた Snoek ピーク (R. GIBALA)

表 3 内部摩擦法による鉄中の ΔH_D の測定値

ピーク	研究者	方法	ΔH_D (または $\Delta H'_D$) (kcal/mol)
Snoek ピーク	GIBALA,	{ ピーク・シフト (80kc, 240kc) ピーク幅	~2.0 1.6~0.7
	GIBALA, CHANG and GENSAMER, WEINER and GENSAMER, HELLER, HEWITT	{ ピーク・シフト (異なる試料や方法の組み合わせ)	2.0±0.9
Köster ピーク (加工ピーク)	HERMANT	{ $\tau_0=10^{-14}$ として $\tau=\tau_0 \exp(\Delta H_D/RT)$ より	7.3±1.0
	GIBALA	ピーク・シフト (80kc, 240kc)	6.4±1.6
	GIBALA, et al. STURGERS and MIODOWNIK	" (組合わせ) "	8.4±1.4 7.0±1.0

の間、とくに転位との相互作用があることを示している。Snoek ピークのピーク・シフトとピークの幅から、 $\Delta H_D=2$ kcal/mol, $D_0=8 \times 10^{-3}$ cm²·sec⁻¹を得た。(浅野ら⁴²⁾によれば $D_0=0.65 \times 10^{-3}$ cm²·sec⁻¹となる)。またピークの高さ $\delta_P \propto c_H$ から $c_H=0.1 \sim 1.0$ ppm と評価した。この c_H はさきに述べた水素1気圧と平衡する格子内の水素量よりはるかに大きい。また GIBALA⁴¹⁾は加工ピークから $\Delta H'_D=6.0 \pm 1.6$ kcal/mol, $\delta_P \propto \rho_D$ (転位密度)· c_H (転位に trap されている水素)から $c_H=0.01 \sim 0.4$ ppm を得た。彼はまたFe-Cr-Ni鋼でも Snoek ピークと加工ピークを認めたが、加工によつて後者は高くなり、前者は低くなる。Li ら⁴³⁾も水素の挙動に対する弾性応力の効果を検討した。それによれば 300°K で過剰水素が転位の芯から相当離れた距離においても存在していることが推察される。すなわち転位の芯から25Å離れた点でも、水素は応力のない点における濃度の5倍程度溶解していることになる。

内部摩擦法によつて得られた鉄中の ΔH_D の測定値³³⁾ 44)~47)を表3に示した。

2.3.3 水素の捕そく説 (trapping theory)

McNABB と FOSTER⁴⁸⁾は水素の拡散に対する欠陥の trapping の効果を検討した。欠陥に trap された水素は格子内の水素と局所的平衡を保つものとして、trap 間の平均距離を τ_0 , trap は1個の水素を捕そくするものとする。捕そくされた水素を解放するための活性化エネルギー $\Delta H'_D$ は図6にみるように、

$$\Delta H'_D = E_t + \Delta H_D \dots\dots\dots (17)$$

水素によるアノード電流 J_t-t 曲線の直線部分が t 軸を切る長さを t_{lag} (time lag) とする。 t_{lag} は真の格子拡散係数 D , 試料の長さ L のほか、 c_0 や N_t (trap site の数/cm³) にも関係する。

$$t_{lag} = \frac{L^2}{6D} (1 + N_t S_t) \left[1 - \frac{c_0 N_t S_t^2}{2(1 + N_t S_t)} + \dots\dots \right] \dots\dots\dots (18)$$

表 4 Cr-Ni 鋼における水素のみかけの拡散係数 D

熱処理	D (cm ² ·sec ⁻¹)	降伏強さ (ksi)
A	6.3×10^{-7}	150
B	9.3×10^{-7}	138
C	17×10^{-7}	103
D	30×10^{-7}	95

$$S_t = 4\pi\tau_0\lambda^2 \exp(E_t/RT) \dots\dots\dots (19)$$

ここに λ : 拡散水素の飛躍距離。 S_t は水素が trap site へ捕そくされる速度 (k) と、そこから脱出する速度 (p) の比 (k/p) である。もし trapping の効果がなければ $N_t=0$ で $t_{lag}=L^2/6D$ である。この効果があれば、 $t_{lag}=L^2/6D$ から D を求めると、(18) 式から求められる D の値よりも、この式の右辺の $L^2/2D$ の係数の逆数だけ D が小さくなる。実測によれば表4のように純鉄の拡散係数 $D=10^{-5}$ cm²·sec⁻¹ より2桁小さい。また D の実測値は鋼の降伏強さが大きくなるほど小さくなることから、鋼中には多数の trap site があり、その数は降伏強さとともに増加するものと判断される。

同様に t_{lag} の温度依存性から求めた活性化エネルギー $\Delta H'_D$ は大きくなる。 T が大きいと、 E_t や N_t が小さい場合には、みかけの $\Delta H'_D \approx \Delta H_D$ となり、 T が小さいと、 E_t や N_t が大きい場合には、みかけの $\Delta H'_D \approx E_t + \Delta H_D$ となる。このような解析から $\Delta H'_D=7.9$ kcal/mol⁴⁹⁾ ~ 7.8 kcal/mol⁵⁰⁾ を得る。

しかし、従来の捕そく説³⁹⁾⁴⁸⁾⁵¹⁾では、その理論に物理的意味の不明りようなパラメータを含み、実測値との比較が困難な場合がある。最近、浅野⁵²⁾は trap site の数の割合を示すパラメータ K を用いて、みかけの拡散係数 D を次式であらわした。

$$D = \frac{D_0 \exp(-\Delta H_D/RT)}{1 + K \exp(E_t/RT)} \dots\dots\dots (20)$$

(20) 式は、高温または低欠陥密度で、 $K \exp(E_t/RT) \ll 1$ の場合には、 $D \approx D_0 \exp(-\Delta H_D/RT)$ となる。低

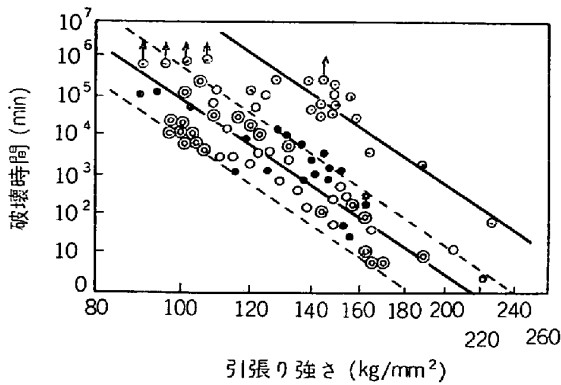


図13 鋼の水素脆化による破壊時間と引張り強さとの関係 (F. K. NAUMAN und W. CARIUS) (H₂S 飽和硫酸水溶液, 表面における付加応力 $\sigma = 60 \text{ kg/mm}^2$)
 ● 非合金鋼, ○ 1~5%Cr 鋼
 ◎ >12%Cr 鋼, ⊙ Pb 張り鋼

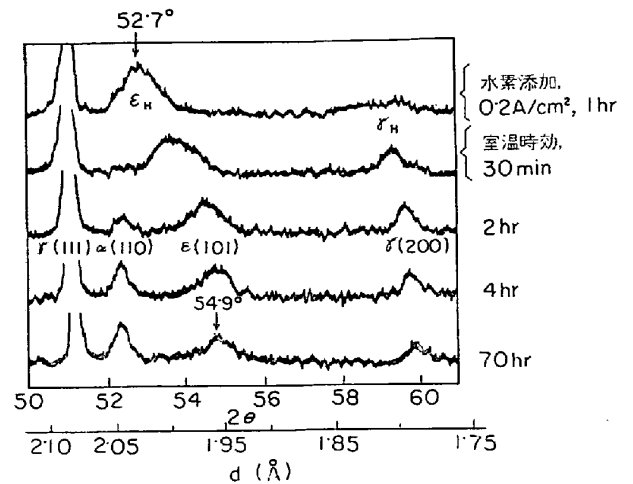


図14 水素添加した 18-8 ステンレス鋼の誘起変態相に対する時効の効果 (大谷, 浅野, 藤嶋, 山柗)

温, または高欠陥密度で, $K \exp(E_t/RT) \gg 1$ の場合には, $D \approx (D_0 K) \exp[-(E_t + \Delta H_D)/RT]$ となる. これを実測値に適用することによつて, 低温では $K = 7 \times 10^{-3}$, $E_t = 6.1 \text{ kcal/mol}$ を得る. 後者の値は従来測定された水素-転位間の相互作用エネルギーの値にほぼ一致する.

2.4 高張力鋼の水素脆化

さきにも述べたが, 水素脆性は合金の引張り強さに依存する⁵³⁾(図13). これは, この現象が水素の吸収, 拡散過程に関係しており, 吸収量は降伏強さの上昇に対応するからである. このために格子欠陥や炭化物と鋼素地との境界における転位と水素との相互作用が強められる⁵⁴⁾. したがつて高張力鋼の硫化水素割れでは, 降伏点, 引張り強さ, かたさが増すほど割れの感受性も大きい⁵⁵⁾⁵⁶⁾. また Ni を増すと感受性を増すが, これは Ni と水素との親和力に基づくニッケル水素化物, または硫化ニッケルの生成に関係する可能性がある⁵⁷⁾. 組織としてはマルテンサイト相の感受性が大きく, Snape も Ni の悪影響よりは, むしろ熱処理によるマルテンサイト相の存在の影響を重視する. また含ニッケル鋼の水素割れは水素過電圧の低下によるという意見もある⁵⁸⁾.

2.5 オーステナイト鋼の水素脆化

最近, fcc 金属, とくにオーステナイト系ステンレス鋼の水素脆化と SCC との関係が問題になつてきた⁵⁹⁾⁶⁰⁾. 一般に水素脆化は水素の格子内拡散に関係するから, 拡散速度の遅い fcc 金属では起こりにくい⁶¹⁾⁶²⁾. しかし $\gamma \rightarrow \alpha$ またはマルテンサイト変態を起こす場合には, 水素脆化することがある⁶⁰⁾⁶⁴⁾⁶⁵⁾. また高温, 高圧では水素量が多くなる(水素量は bcc 金属より 1~2 桁多い) と, オーステナイト鋼でも水素脆化する. この場合の脆性のひずみ速度や温度に対する依存性, および延性の回復の様子は bcc 金属に似ている. 蒲地ら²⁰⁾⁶⁶⁾⁶⁷⁾は 18-8 鋼の水素による誘起変態相の挙動を X 線, 電顕で詳細に検討

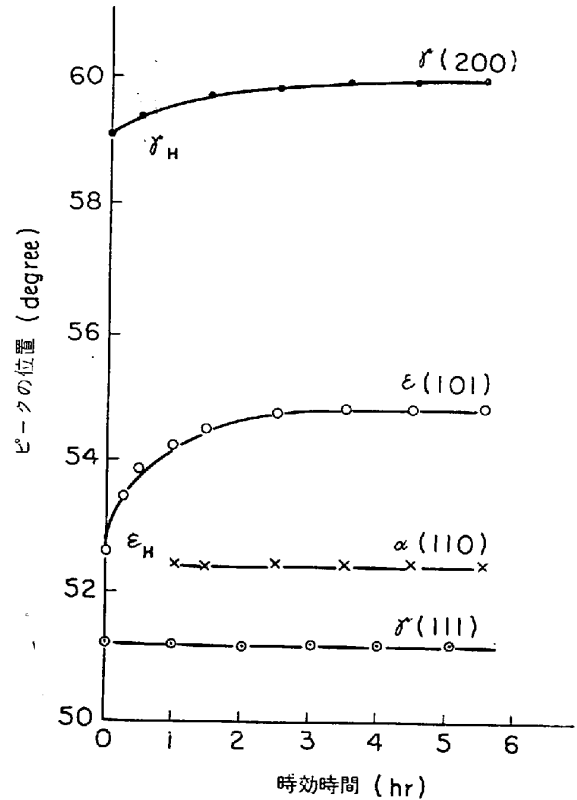


図15 18-8 ステンレス鋼の水素誘起変態相のピーク位置の時効による変化 (大谷, 浅野, 藤嶋, 山柗)

した. その結果, 水素を含む雰囲気の影響で, 鋼中に多数の転位を発生して割れやすくなることを認めた. 大谷ら⁶⁸⁾も同様の観察を行ない, 図 14 にみるように, はじめ水素を含む不安定な ϵ マルテンサイト相 (ϵ_H) や γ 相 (γ_H) を生ずることを認めた. この不安定相は時効処理によつて $\epsilon_H \rightarrow \epsilon$, $\gamma_H \rightarrow \gamma$ と安定相へ変化するとともに, α マルテンサイト相を生ずる. 不安定な ϵ_H は 200°C

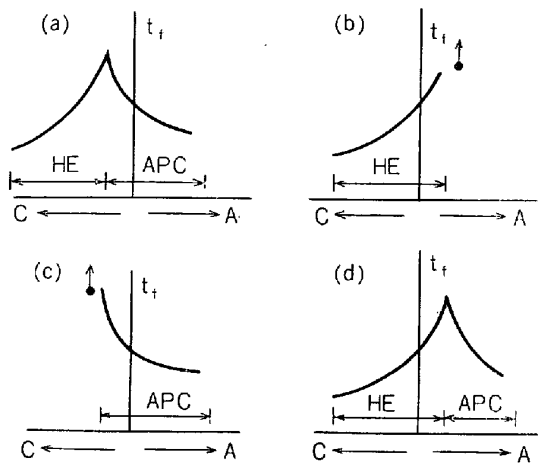


図16 破断時間に対するアノード、カソード分極の効果 (B. E. WILDE and C. D. KIM)
 t_f : 破断時間, A: アノード分極
 C: カソード分極, HE: 水素脆性
 APC: Active Path Corrosion, \uparrow : 破断せず

では数秒で消滅する。この経過を図 15 に示した。割れの発生は α マルテンサイトを生ずるころには認められるが正確なことはわからない。これは従来の研究結果⁶⁰⁾ともほぼ一致する。また図 14 の 13-8 鋼での ϵ_H のピークが $2\theta = 54^\circ$ の位置へ shift するまでの時間と時効温度との関係から求めた活性化エネルギー $Q = 13.3 \text{ kcal/mol}$ は、水素の拡散に要する活性化エネルギー $Q = 13 \text{ kcal/mol}$ ⁶⁰⁾に近い。

このような研究を通して、さきにも述べたが最近ではオーステナイト系ステンレス鋼の SCC と水素脆性との関係、水素のはたす役割について注目されてきた^{70)~72)}。詳細については未解決であるが、WILDEら⁷⁰⁾は図 16 に示すように水素脆性 (HE) と応力腐食割れ (Active Path Corrosion, APC) を区別して、18-3 鋼/LiCl 沸騰水溶液系では、自然腐食電位での割れは水素の関与しない APC 機構によるものと結論した。

UHLIG ら⁷¹⁾は水素脆性と SCC とを、つぎのように区別した。すなわち前者は室温でも起こり、カソード分極によつて促進され、圧延方向にとくに敏感である。後者は普通は高温で起こり、特定アニオンを必要とするが、臨界電位 (ステンレス鋼-MgCl₂ 系^{73,74)}、炭素鋼-アルカリ性水溶液系⁷⁵⁾) が存在して、カソード分極によつて割れを防止できる。

2.6 水素脆化機構

これまでは鋼中の水素の挙動について述べたが、鋼が水素によつて脆化する理由については触れなかつた。この脆性が遅れ破壊とされることから、水素が鋼中を拡散して、ある時間を経たとき破壊する過渡を暗示しているが、現在なお定説はない。

水素脆性を説明する仮説はさまざまであるが、つぎの 4 つのグループに分けられる⁷⁶⁾。

- (1) 水素ガス圧説, (2) 転位説, (3) 水素吸着説, (4) 格子脆化説.

2.6.1 水素ガス圧説

鋼中に先在する void や非金属介在物と素地との界面、あるいは転位の集積による Stroh 型のクラックなどへ水素が拡散して、水素ガス (H₂) となる。このガス圧が高くなるために void 先端から割れが成長すると考える。

この仮説は最初に ZAPFFE と SIMS⁷⁷⁾ によつて提唱されたが、de KAZINCZY⁷⁸⁾、GAROFALO⁷⁹⁾、TETELMAN ら⁸⁰⁾の説はこの系統に属している。たとえば de KAZINCZY によれば、割れには 2 段階ある: (1) 第 1 段階: 水素が微小なクラックへ拡散することによつて、クラックはゆつくり伝播する、(2) 第 2 段階: クラックがある臨界大きさに達すると、水素は断熱膨張して割れが急速に伝播する。

いま水素を含む半径 r の皿状クラックが外部応力 σ に垂直に存在するとき、このクラックが拡大して半径が dr だけ増大すると、割れに伴う全エネルギー W の変化は負でなければならない。

$$W = 2\pi r^2 \gamma + 2\pi r^2 \omega - (4\pi r^3 / 3) \cdot \sigma^2 / E - Pf\pi r^3 \dots (21)$$

$$dW/dr \leq 0 \dots \dots \dots (22)$$

ここに γ : 単位面積当たりの表面エネルギー、 ω : クラックの長さが増大するとき塑性変形に費される仕事、 f : 無次元の形状係数、 P : クラック内部の圧力、 E : ヤング率。

(21) 式の右辺の第 1 項は割れの拡大に伴う表面エネルギーの増加分、第 2 項に割れの表面付近の塑性変形によるエネルギーの増加分、第 3 項は割れによるひずみエネルギーの減少分、第 4 項はクラック内部のガスの膨張に伴うエネルギーの減少分である。

最小エネルギー条件 ($dW/dr = 0$) から、クラックが拡張するときの臨界応力を求めると、

$$\sigma_f = \{ [E(\gamma + \omega) / r] - 3fEP/4 \}^{1/2} \dots \dots \dots (23)$$

つまり $\sigma_f < \sigma_k = [E(\gamma + \omega) / r]^{1/2}$ で、 P が増すと σ_f は小さくやつて、それだけ割れやすくなる。

これに対して GAROFALO ら⁷⁹⁾は転位の集積による Stroh 型クラック内部での水素ガス圧の破壊応力に対する効果を考えた。すなわち長さ $2c$ のこのようなクラックのもつ全エネルギー W は、

$$W = \frac{Gn^2b^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{2R}{c} + 4c\gamma - \frac{\pi(1-\nu)c^2(\sigma^2 + P^2)}{G} \dots \dots \dots (24)$$

(24) 式に最小エネルギー条件を適用すれば、上述の場合と同様に扱うことができる。この解析によれば、外部応力のない場合でも、図 17 にみるように $\rho = 0$ ($P = 0$) では、安定なクラック長さ c_s は $W-c$ 曲線の最小位置にある。 $\rho > 0$ ($P > 0$) では、 W は最大値、最小値をとり、 $\rho = 1$ ($P = P_{Cr}$) ではクラックは不安定になり、

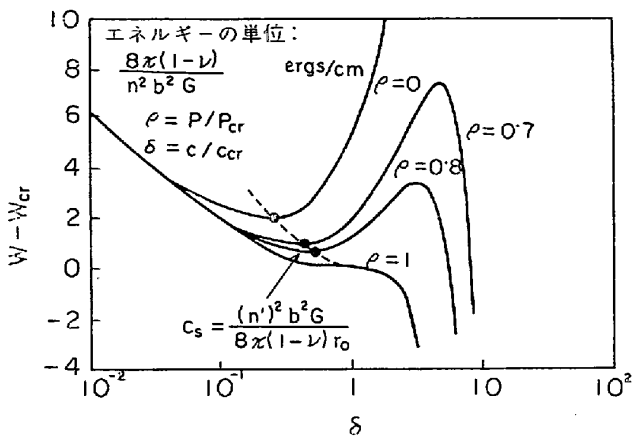


図17 内部圧力下における微小クラックに対するエネルギーとクラック長さとの関係 (F. GAROFARO et al)

Wはcが大きくなるにつれて連続的に減少する。つまり自然に割れが拡張することになる。

これに対して TETLMAN ら⁸⁰⁾は Fe-3%Si 合金の割れの挙動を検討して、応力のない場合でも、水素濃度が固溶限以上に高いと微小クラックを生ずることを認めた。これは水素の膨張によつて生ずる内部ガス圧がさきに述べた破壊応力 $\sigma_k = [E(\gamma + \omega)/r]^{1/2}$ 以上になるためと考えるほうがすなおである*。そこで彼らはつぎのような破壊機構を提唱した。

すなわち脆性破壊過程はつぎの3段階にわけられる。

(1) 第1段階(割れの核の発生) 図18(b)の①の段階であつて、欠陥の少ない材料でも粒界、介在物付近での転位の集合によつて、微小な void が形成される。応力が増大すると、この void が合一して微小クラックに発達する(図19)。これがひずみの集中部になる。

(2) 第2段階(遅い割れの成長) 割れの成長をはじめ図18(b)の②にみるように、不連続である。この割れの伝播では、まず図19(c)の微小な void の合一による短い急速な前進が起こる。続いて微小クラックの先端に塑性ひずみと void が発生する。

(3) 第3段階(急速な破壊) クラックが拡大すると、その先端の応力 σ も大きくなり $\sigma > \sigma_f$ で急速に破壊する(図18(b)の③)。欠陥の多い金属では、図18(a)のように第2段階がないこともありうる。

このように考えて $\sigma = 0$ の場合でも、格子内水素が void 内へ拡散するために水素ガス圧が変化して破壊しうることを示した。

また一定応力を加えたノッチ付きの高張力鋼の遅れ破壊時の電気抵抗の測定結果から、割れの潜伏期間 t_i を認めた³⁾⁸¹⁾。この t_i と T の間には $\log(1/t_i) \propto 1/T$ の関係があり、その勾配から活性化エネルギー $\Delta H = 8.9$

* 後述する結合エネルギー低下説のように、水素が金属格子の原子結合の強さに影響を与えると考えることもできる。しかし TETELMANはこの考え方に対して否定的である。

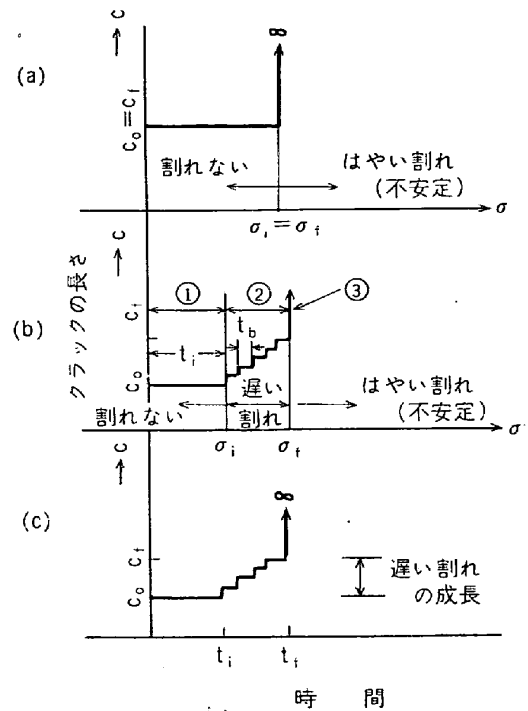


図18 応力によるクラックの長さの変化 (A. S. TETELMAN)

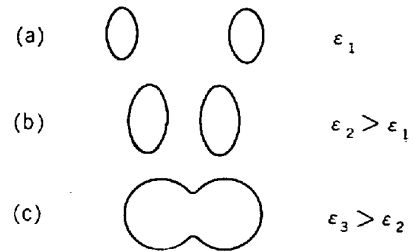
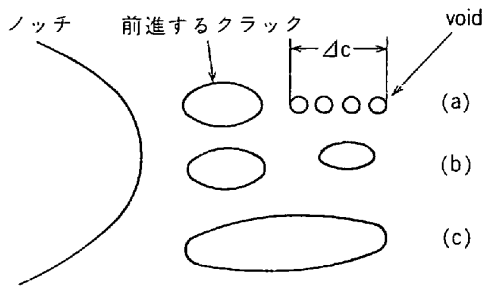


図19 ひずみの大きさと void の形状の変化 (A. S. TETELMAN)

kcal/mol の値を得る。これはすでに述べてきたように水素の拡散に要する活性化エネルギーの値に近い。したがって電気抵抗の不連続的变化の原因の一部は、弾性、塑性変形によるものとしても、ある部分はノッチ先端における void の集合によるクラックの形成に関係しているとも考えることもできる。

また図18(b)の不連続的な遅い過程において、ある割れに続いて次の割れを生ずるまでの時間を t_b とすると、 $t_b < t_i$ である。これは t_b 時間内の水素の拡散距離が、潜伏期間 t_i の拡散距離より短いことを意味する。あとで述べるように、TROIANO らは t_b の期間に水素原子が前進するクラックから、その先端の三軸応力場へ拡散して、原子結合を弱めると仮定した。しかし TETELMAN らは、その確証がないとして、水素は三軸応力場に生ずる微小クラックや void の核へ析出して水素ガス圧を高めると考えた。このため図20(a)の void は互いに集合して微小クラックとなり、(b)ついに開口して前



- (a) クラック先端での void の形成
- (b) void の合一
- (c) 前進するクラックと void の合一によって、クラックはさらに Δc 前進する

図20 ノッチ付き引張り試料における遅いクラックの成長過程 (A. S. TETELMAN)

進むクラックに合一する、(c)この過程を繰り返して、ついにクラックがある臨界大きになれば、割れは急速に伝播するものとした。このような遅い割れの成長速度はクラック先端から Δc の距離にある void への水素の拡散に律速されると考えられる。簡単のために、voidへはいる水素はすべて前進するクラックから供給されるとすれば、

$$\Delta c_{\max} = \sqrt{D t_b} \dots\dots\dots (25)$$

室温で $t_b = 1 \text{ min}^{(82)}$ 、trap site が多い場合に $D = 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ とすれば、 $\Delta c_{\max} = 2.5 \times 10^{-3} \text{ cm}$ となり、これは前進するクラックと合一する個々の微小クラックの大きさ (10^{-3} cm) と桁が一致する。このときの遅い割れの成長速度 $= \Delta c / t_b = 4 \times 10^{-5} \text{ cm/sec}$ で、実測値 $1.4 \times 10^{-5} \text{ cm/sec}$ に近い。また t_b を各温度で測定して求めた遅いクラックの成長に必要な活性化エネルギーは、 7.5 kcal/mol で、これも trap された水素の拡散に必要な活性化エネルギーに近い。

このように水素ガス圧説は一般的にわかりやすいが、なぜ水素脆性はあつても、ヘリウム脆性がないのかも問題である。これは後で述べる吸着または格子脆化説に有利な反証となりうる。

2.6.2 転位説

先在的なクラックではなくて、転位の集積に基づくクラックを考えて、その内部の水素ガス圧が高められるとする前述の GAROFARO の仮説、TROIANO の仮説⁽⁸³⁾も転位説である。後者は前者と同じ取り扱いをするが、水素によるエネルギーの増加分 f の物理的意味は必ずしも明りようではない (詳細については文献参照のこと)。

また水素と転位との相互作用で生ずる雰囲気によって、転位の移動が妨害されるために鋼が脆化するという主張も多い⁽⁸⁴⁾。BASTIEN⁽³²⁾の (112) 面偏析説によれば、鋼の水素脆性はすべり面 (112) 上を運動する転位に水素が捕そくされて、すべりが阻止されることによるものである。この根拠として、つぎの事柄があげられる：

- (1) (112) 面がすべり面でない金属は脆化しないこと、
- (2) αFe でも低温になつて、(112) 面が活性なすべり面でなくなると、脆性もなくなること、
- (3) $\epsilon > 8\%$ の低応力で内部摩擦が増加する。この8%は (112) 面に沿うすべりを起こさせるに必要なひずみと考えられること。

2.6.3 水素吸着説

すでに (23) 式でみたように、破壊に対する表面エネルギー γ の寄与はきわめて大きい。PETCH⁽⁸⁵⁾は水素が破壊面に吸着して γ の値を低下することを水素脆性の原因と考えた。水素が拡散して γ が低下すると、クラック面は拡大して外力と平衡する。この水素の拡散には時間がかかるので、割れは最初はゆっくり進行するが、臨界値になれば急速に破壊が起こる。こうして水素脆性が遅れ破壊であることを説明した。鋼の水素脆性が粒界で起こりやすいことも、水素の拡散が粒内よりも粒界で起こりやすいことで説明できる。

もし水素ガス圧 P 、温度 T とすれば、吸着による表面エネルギー変化 $d\gamma$ は次式であらわされる。

$$d\gamma = -\Gamma_s RT \ln P \dots\dots\dots (26)$$

ここに Γ_s は表面過剰である。鉄に対して計算した水素吸着による $d\gamma$ の値はきわめて大きい。したがって、水素が鉄の γ を低下させるという考え方は、かなり広い支持がある。しかし実際に水素がこの機構によつて鋼を脆化させる微視的な証明に乏しいうらみがある。

2.6.4 格子脆化説

(1) TROIANO の仮説

TROIANOによれば、鋼に引張り応力を加えると、void 先端に塑性変形域を生じて三軸応力場を形成する。水素はこの応力場へ拡散して臨界濃度に達すると、「鉄格子の原子間結合力が低下して脆化する」と考えた。これの最も有力な根拠は、つぎの予ひずみ時効の第1段階をよく説明できる点である：すなわち高張力鋼に水素をカソード添加した後、Cd めつきして 150°C で 1 hr 加熱して水素分布を均一にする。これを -196°C (水素は動かない) で予ひずみを与えて、 71°C で時効させつつ延性の回復状態を調べた。その結果は図 21 に示すとおり、つぎの3段階を経過する (図中の㉑~㉓は図 22 に対応

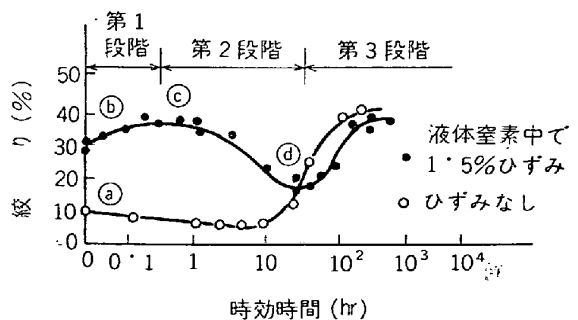


図21 4340 鋼のひずみなしと、1.5% ひずみ試料を 71°C で時効したときの延性の変化 (A. R. TROIANO, et al)

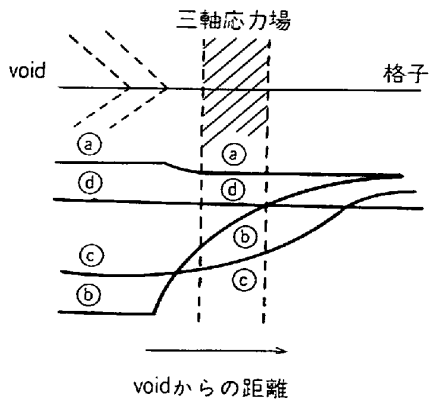


図22 ひずみを与えて時効させた場合の void と三軸応力場での水素濃度の変化 (A. R. TROIANO, et al)

する)。

(1) 第1段階：延性の回復，(2) 第2段階：延性の低下，(3) 第3段階：延性の回復。TROIANOら⁶⁶⁾はこの理由を図22で説明した。詳細は省略するが、このとき、三軸応力場の水素は②→①→③→④と変化する。その濃度は②>①>③>④の順序に少ない。これは図21の脆化の程度(②>①>③>④)と一致する。このような延性回復過程は void は内の水素ではなくて、三軸応力場の水素濃度変化から説明され、脆化の原因として三軸応力場の水素量が重要であることが暗示される。

また(1)第1，第2段階の活性化エネルギーはそれぞれ8.5，9.6 kcal/molで、水素の拡散の活性化エネルギーに近いこと、(2) -196°Cでの引張り試験では、延性が急減する水素の臨界値がある。これも脆化の原因として水素量が重要なことを暗示する、(3)青熱脆性つまり侵入型溶質原子(C，Nなど)による鋼の脆化と水素脆性とは類似性があることが知られている⁶⁷⁾。

このような事実から、TROIANOは鉄格子間の原子結合力が水素の侵入によつて低下することを水素脆性の原因と考えた。この格子間結合力の低下を直接証明することは困難であるが、すでに述べた応力場での相互作用からみた水素の挙動は、この仮説に支持を与える。

またTROIANOの電子配電説によれば、3d電子殻が電子で満たされていない遷移金属では脆化するが、満たされている金属(例：Cu)は脆化しない。さきに述べた吸着説と格子脆化説とは、前者が割れの核における水素の吸着による表面エネルギーの低下を重視するのに対して、後者では格子内での原子間結合力の低下を重視する点が相違する。しかし両仮説がともに化学吸着(3d電子殻と水素との相互作用)を含むものとすれば、両仮説には本質的な相違はなくなる。この点で電子配置説は両仮説をつなぐ掛け橋とも考えられる。

(2) 板状集合体形成説

これに対して藤田¹²⁾は鉄母格子の結合が弱化するのは

侵入水素がひずみエネルギーを解消しようとして、板状集合体を形成するためと仮定した。水素は固溶状態から吸着状態へと変化しやすく、Fe-H共鳴結合を形成することによつてFe-Fe厚子間の結合を弱化すると考えられる。このような水素の集合体は確認されていないが蒲地¹²⁾は18-8鋼で板状集合体らしい構造を認めた。すでに述べたとおり、大谷ら⁶⁸⁾も同じ鋼で水素吸収の初期に、εマルテンサイト相析出の初期段階(ε_H)が水素によつて変化することを認めた。このε_Hは水素の関与するγからεへの過渡的構造ではないかと思われる。このような不安定な誘起変態相の生成後に割れが認められることは、藤田の仮説にいう水素の集合と関係するかも知れない。

2-6-5 各仮説の批判

これまで解説した仮説の多くは、GRIFFITH, STROHまたはCOTTRELLの破壊理論を基本としたものである。すなわち、割れの平衡条件(全エネルギーが最小)から、クラックの平衡長さを決定するという思想はまったく同じである。ただ水素の作用をどう考えて、破壊の理論式を補正するかについて意見が分かれているだけである。

TROIANOの転位説ではf(水素によるエネルギーの増加分)によつて補正するが、fの物理的な意味は明らかでない。また転位と水素の相互作用の詳細もわからない。吸着説では、破壊応力 $\sigma_f = [2E\gamma^d / \pi c(1-\nu^2)]^{1/2}$ が、水素によつて表面エネルギーの低下分だけ減少するとみる。一方、水素ガス圧説では、水素圧Pを想定してρ_fを補正する。この点では、両者とも物理的な意味は明らかである。しかし各仮説には、つぎのような弱点がある。

(1) 水素ガス圧説

(a) TROIANOらによれば、水素ガス圧説では(23)式が満足されれば、急速な破壊を生ずるはずであるが、実際には割れの成長は遅くて不連続である。彼らによれば、水素ガス圧説では、これを説明できないとした。

しかし転位論を導入したTETELMANの水素ガス圧説では矛盾はないように思われる。つまり塑性変形によつて、void、欠陥の容積が増すので、その中の水素圧はσ_f以下に低下する。このため格子中の水素がvoidへ拡散して、水素圧を高めるので脆化が進行する(割れの潜伏期間の解釈)。ひずみ速度が大きいとき、つまり変形が急速なときには、上述のようなvoidへの水素の補給が間に合わないで脆化しにくい。これは水素脆性の重要な特徴の1つを説明することになる。このように水素ガス圧説に関するZAPFFEの根本思想は、その後の修正、発展を経た現在でも、本質的には変わっていない。

(b) 水素の役割が単に微小クラック内での内部圧Pをつくるだけとすれば、脆化はガスの種類には無関係であつて、アルゴン脆性があるはずである。しかし、このような例はない。これは逆に水素の吸着による表面エネ

ルギー低下説の有力な証拠とされてきた。

(c) 圧縮応力でも引張り応力でも、金属の内部構造の変化—void, クラックの発生—は同じである。しかし圧縮応力では水素脆性は認められない。これは水素ガス圧説に不利である。

(2) 吸着説と格子脆化説

金属格子に水素が近づいたときの結合の第1段階は吸着である。このときの水素の動きを巨視的な物理量で表現すれば、「表面エネルギー」の低下ということになる。これを微視的にみれば、水素の吸着に基づく「金属原子間の結合力」の低下と表現できるかも知れない。こう考えれば、両仮説は観点が少し異なるだけである。

とくに吸着が void や割れの核の先端における水素の3d電子殻との相互作用—化学吸着—を含む場合には、さきにも述べたとおり、この吸着モデルは TROIANO の格子脆化モデルと本質的な相違はなくなる。それだけに両仮説は区別できないうらみがある。

しかし上記の水素ガス圧説の弱点から考えると、吸着の効果は最も注目すべきものかも知れない。とくに水素脆性とは別に、吸着、溶解、結合に3d電子空孔が関与する事例の多いことから、吸着、格子脆化機構は最も重視される。この点からも、最近の藤田の板状集合体による格子脆化はきわめて興味深い仮説であつて、そのような水素集合体の実証が期待される。

要するに、水素が多量に添加される場合には、void中の水素量も多いので水素圧の効果を生ずる可能性がある。水素量が少ない場合には、吸着や格子脆化機構が働くことが考えられる。

3. あとがき

環境脆化の重要問題である鉄鋼の水素脆性について、鋼中での水素の挙動から、脆化機構に関する仮説のあらましまでを紹介した。最近わが国でも、この方面の研究が質、量ともに充実する気運にあるので、世界の研究陣に伍して飛躍的な成果をあげる日も近いものと思われる。

文 献

- 1) 大谷: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 121
- 2) Ohio State Univ.: Proc. of Conf., Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, (1967), [NACE]
- 3) A. R. TROIANO: Trans. ASM, 52 (1960), p. 54
- 4) P. COTTERILL: Prog. Metal Phys., 9 (1961), p. 205
- 5) M. SMIALOWSKI: Hydrogen in Steel, (1962), Pergamon Press.
- 6) 田村, 石原: 溶接学会誌, 33 (1964), p. 413
- 7) L. S. モローズ, B. B. チェチュエリン: 金属の水素脆性 (和訳), (1967) モスクワ冶金出版
- 8) E. A. COMMISSARIAT: L'Hydrogene dans Les Metaux, (1967), Centre de Valduc.
- 9) 大西: 日本金属学会会報, 8 (1969), p. 576
- 10) 大谷: " " 8 (1969), p. 663
- 11) I. M. BERNSTEIN: Met. Sci. Eng., 6 (1970), p. 1
- 12) 日本金属学会第II, III総合分科会シンポジウム: 金属材料と水素 (1971)
- 13) 鉄鋼基礎共同研究会遅れ破壊部会: 鋼における水素の挙動 (1972)
- 14) P. G. BASTEIN: Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture ed., by T. N. RHODIN (1959), p. 311, [Interscience]
- 15) R. M. HUDSON, J. RIEDY, and G. L. STRAGAND: Corrosion, 16 (1960), p. 97
- 16) M. F. BALDY and R. C. BOWDEN: ibid., 11 (1955), p. 19
- 17) P. G. BASTIEN: Brit. Welding J., 7 (1960), p. 546
- 18) C. L. M. COTTRELL: ibid., 1 (1954), p. 409
- 19) R. KUMAR and A. G. QUARRELL: J. Iron Steel Inst., 187 (1957), p. 195
- 20) 蒲地: 防蝕技術, 20 (1971), p. 107
- 21) T. TOH and W. M. BALDWIN, Jr.: Stress Corrosion Cracking and Embrittlement, ed. by W. D. ROBERTSON (1956), p. 176, [John Wiley]
- 22) J. T. BROWN and W. M. BALDWIN: Trans. AIME, 200 (1954), p. 298
- 23) P. G. BASTIEN and P. ASOU: Proc. 1st World Met. ASM, (1951), p. 535
- 24) J. T. BROWN and W. M. BALDWIN: J. Metals, 6 (1954), p. 298
- 25) M. L. HILL: Hydrogen Embrittlement in Metal Finishing, ed. by H. J. Read, (1961), Reinhold
- 26) O. D. GONZALEZ: Trans. AIME, 245 (1969), p. 607
- 27) J. MCBREEN and M. A. GENSHAW: 文献 (2), p. 51
- 28) K. ONO and L. A. ROSALES: Trans. Met. Soc. AIME, 242 (1968), p. 244
- 29) D. A. ROBINS: Less Common Metals, (1959)
- 30) I. ISENBERG: Phys. Review, 79 (1950), p. 736
- 31) G. E. RANSLEY: Met. Abstracts, 16 (1949), p. 858
- 32) P. G. BASTEIN: 文献 (14), p. 315
- 33) L. C. WEINER and M. GENSAMER: Acta Met., 5 (1957), p. 692
- 34) W. E. WALLACE: J. Chem. Phys., 35 (1961), p. 2156
- 35) R. A. ORIANI: 文献 (2), p. 32
- 36) J. BERGSMA and J. A. GOEDKOEP: Physica, 26 (1960), p. 744
- 37) K. H. LIESER and H. WITTE: Z. fur Elektrochem., 61 (1957), p. 367
- 38) L. S. DARKEN and R. P. SMITH: Corrosion, (1949), p. 1
- 39) R. A. ORIANI: Acta Met., 18 (1970), p. 147

- 40) 浅野, 藤嶋, 大谷: 日本金属学会誌, 37 (1973), p. 301
- 41) R. GIBALA: Trans. AIME, 239 (1967), p. 1574
- 42) 浅野, 藤嶋, 大谷: 日本金属学会春期大会講演概要, (1973), p. 81
- 43) J. C. M. LI, R. A. ORIANI and L. S. DARKEN: Z. Phys. Chem., (N. F.), 49 (1966), p. 271
- 44) W. R. HELLER: Acta Met., 9 (1961), p. 600
- 45) L. C. CHANG and M. GENSAMER: *ibid.*, 1 (1953), p. 483
- 46) J. HEWITT: Proc. BISRA, Harrogate Conf., Oct. (1961), p. 81
- 47) C. M. STURGERS and A. P. MIODOWNIK: Acta Met., 17 (1969), p. 1197
- 48) A. McNABB and P. K. FOSTER: Trans. Met. Soc., AIME, 227 (1963), p. 618
- 49) P. K. FOSTER, A. McNABB, and C. M. PAYNE: *ibid.*, 233 (1965), p. 1022
- 50) E. W. JOHNSON and M. L. HILL: *ibid.*, 218 (1960), p. 1104
- 51) F. R. COE and J. MORTON: Met. Sci. J., 3 (1969), p. 209
- 52) 浅野: 日本金属学会投稿中
- 53) F. K. NAUMAN and W. CARIUS: Arch. Eisenhütt., 30 (1956), p. 361
- 54) C. D. KIM and A. W. LOGINOW: Corrosion, 24 (1968), p. 313
- 55) 渡辺, 向井: 防蝕技術, 13 (1964), p. 145
- 56) P. C. HUGHES, et al.: J. Iron Steel Inst., 203 (1965), p. 718
- 57) L. M. LONG and N. A. LOCKINGTON: Corr. Sci., 7 (1967), p. 407
- 58) 湯川, 細井, 岡田, 井上: 防蝕技術, 16 (1967), p. 57
- 59) D. A. VAUGHEN, et al.: Corrosion, 19 (1963), p. 315 t
- 60) M. B. WHITEMAN and A. R. TROIANO: *ibid.*, 21 (1965), p. 53
- 61) W. GELLER and T. H. SUN: Arch. Eisenhütt., 21 (1950), p. 423
- 62) A. E. SCHUETZ and W. D. ROBERTSON: Corrosion, 13 (1957), p. 437 t
- 63) I. D. HOBSON and J. HEWITT: J. Iron Steel Inst., 173 (1953), p. 131
- 64) J. E. TRUMAN and R. PERRY: British Corr. J., 1 (1966), p. 369
- 65) R. LAGNEBORG: J. Iron Steel Inst., 207 (1969), p. 363
- 66) 蒲地, 宮田, 衛藤: 日本金属学会誌, 33 (1969), p. 824
- 67) 蒲地, 米屋, 大林: 日本金属学会誌, 36 (1972), p. 357
- 68) 大谷, 浅野, 藤嶋, 山榎: 日本金属学会誌, 37 (1973), p. 746
- 69) M. L. HOLWORTH and M. R. LOUTHAN: Corrosion, 24 (1968), p. 110
- 70) B. E. WILDE and C. D. KIM: *ibid.*, 28 (1972), p. 350
- 71) H. H. UHLIG and R. T. NEWBERG: *ibid.*, 28 (1972), p. 337
- 72) M. L. HOLWORTH: *ibid.*, 25 (1969), p. 107
- 73) H. H. UHLIG and E. COOK: J. Electrochem. Soc., 116 (1969), p. 173
- 74) H. LEE and H. H. UHLIG: *ibid.*, 117 (1970), p. 18
- 75) K. BOHNENKAMP: 文献 (2), p. 374
- 76) 藤田: 文献 (13), p. 1
- 77) C. A. ZAPFFE and C. E. SIMS: Metals and Alloys, 11 (1940), p. 145, p. 177
- 78) F. de KAZINCZY: J. Iron Steel Inst., 177 (1954), p. 85
- 79) F. GAROFALO, Y. T. CHOU, and V. AMBEGAOKAR: Acta Met., 8 (1960), p. 504
- 80) A. S. TETELMAN: 文献 (2), p. 446
- 81) E. A. STEIGERWALD, F. W. SCHALLER, and A. R. TROIANO: Trans. AIME, 212 (1960), p. 832
- 82) E. A. STEIGERWALD, F. W. SCHALLER, and A. R. TROIANO: *ibid.*, 211 (1959), p. 1048
- 83) P. A. BLANCH and A. R. TROIANO: Hydrogen Embrittlement in Terms of Modern Theory of Fracture, WADC Tech. Rep., Aug. (1959), p. 1
- 84) H. G. VAUGHEN and M. E. de MORTON: J. Iron Steel Inst., 182 (1956), p. 389
- 85) N. J. PETCH: *ibid.*, 174 (1953), p. 25
- 86) J. G. MORLET, H. H. JOHNSON and A. R. TROIANO: *ibid.*, 189 (1958), p. 37
- 87) A. R. TROIANO: Metal Progress, Feb. (1960), p. 112