

鉄鋼中の水素-欠陥相互作用と水素誘起脆性 (1)

解 説

飯野 牧夫*

Hydrogen-Defect Interactions and Hydrogen-Induced Embrittlement in Iron and Steel (1)

Makio IINO

1. はじめに

水素はすべての元素の中でもつとも小さく、軽く、いつたん鉄鋼等の結晶中に入ると他の元素に比べて動きが著しく速く、また一般にイオン状態になっていると考えられており、母結晶によつては水素化物を作るなど化学的反応性も少し強い。よく知られているように、鉄鋼を容易に脆化し、また加熱によつて脆化を取り除くことができるのは、共に鉄鋼中における水素の動きの速さと密接な関係がある。一方鉄鋼中で水素は種々の欠陥に捕獲される；水素-トラップの結合の強さ（結合エネルギー）とトラップ密度分布に応じて水素は鋼中に局所化し、これが水素拡散挙動に大きく影響する。

ところで、工業的に重要な問題とされている鉄鋼の水素脆化現象は、今日では、塑性すべり挙動と本質的なかわりをもつものと理解されている。そして最近の水素脆化研究の特徴は、鉄鋼中の転位のすべり挙動に及ぼす水素の影響の観察である⁽¹⁻¹⁾。それによれば、応力下の鉄鋼中（高純度鉄および高強度鋼）のすべり帯は水素の存在によつて局所化する。また最近の研究では高純度鉄および高強度鋼の降伏強度が低下し⁽¹⁻²⁾⁽¹⁻³⁾、Petch係数が水素の存在により増加し⁽¹⁻²⁾、加工硬化係数が増加する⁽¹⁻³⁾と報告されているが⁽¹⁻⁴⁾、これらはみな水素が転位の動き、転位と転位あるいは他の欠陥との相互作用の大きさを変えていることを示唆している。このように水素は欠陥にトラップされると同時に欠陥（転位）の挙動に影響する。後者に関する直接観察が盛んに行われるようになったのも最近のこの分野の研究の特徴である⁽¹⁻⁵⁾⁽¹⁻⁶⁾⁽⁴⁻¹⁶⁾⁽⁴⁻¹⁷⁾⁽⁴⁻¹⁹⁾。

† これらの機械的性質に及ぼす水素の影響に関しては古くから多くの報告があるが、ここに述べたことと（一見）反する論述もある。現在では鉄の機械的性質に及ぼす水素の影響は材料の純度及び測定温度によつて変化することがわかっている⁽¹⁻⁴⁾。

文 献

- (1-1) J. P. HIRTH: Metall. Trans. A, 11 (1980), p. 861
- (1-2) I. M. BERNSTEIN: Scr. Metall., 8 (1974), p. 343
- (1-3) T. KOSCO and A. W. THOMPSON: Scr. Metall., 16 (1982), p. 1367
- (1-4) 木村 宏: 日本金属学会会報, 24 (1985), p. 376
- (1-5) J. K. TIEN, R. J. RICHARDS, O. BUCK and H. L. MARCUS: Scr. Metall., 9 (1975), p. 1097
- (1-6) J. W. SWANSON and H. L. MARCUS: Metall. Trans. A, 9 (1978), p. 291

2. 鋼の水素脆化機構の理解の進化

鉄鋼の水素脆化機構に関してはこれまでに諸々のモデルが提案されている：[1] ZAFFE-SIMS (1941)⁽²⁻¹⁾, de KAZINCZY (1954)⁽²⁻²⁾ あるいは TETELMAN-ROBERTSON (1962)⁽²⁻³⁾ による水素圧力仮説, [2] BASTIEN-AZOU (1951)⁽²⁻⁴⁾ によるプロトン-転位相互作用モデル, [3] PETCH-STABLE (1952)⁽²⁻⁵⁾, UHLIG (1959)⁽²⁻⁶⁾ あるいは HANCOCK-JOHNSON (1960)⁽²⁻⁷⁾ による水素吸着仮説, [4] TROIANO (1960)⁽²⁻⁸⁾, ORIANI (1972)⁽²⁻⁹⁾ による原子間凝集力低下説, [5] RICE (1976)⁽²⁻¹⁰⁾ の偏析脆化仮説, また [6] BEACHEM (1972)⁽²⁻¹¹⁾ による容易すべりモデル, 大別してもこれだけのモデルが提案されている。[1] は内部欠陥中の水素ガス圧力 p_{H_2} 自身が水素脆化の原因であると考えられる。しかし、圧力=脆化という考え方では同じ鋼が He で脆化しない事実や低圧 (<大気圧) の水素環境下での脆化を説明できないとする研究者によつて [2] 以下に述べる種々の考え方が提案されている。[2] は次のように考える：水素は格子間のプロトン拡散により、また塑性変形で転位に運ばれて欠陥中に過飽和に（分子となつて）析出し（つまり、非平衡状態を作り）、高圧力を生ずる。高圧力のために欠陥のまわりを三軸応力状態にすることによつて水素脆化が進展すると考える。

昭和 62 年 9 月 28 日受付 (Received Sep. 28, 1987) (依頼解説)

* 新日本製鉄(株)鋼管研究センター主任研究員 理博 (Pipe & Tube Research Lab. Nippon Steel Corp., 1-1-1 Edamitsu Yahatahigashi-ku Kitakyushu 805)

Key words: iron and steel; hydrogen brittleness; lattice defect; interaction; [crystal] dislocation; microcrack; stress intensity factor; capture; slip [mechanics]; diffusion process.

塑性変形がなければ水素脆化は進展しないと主張する点が[4]と異なる。[4]は、内部欠陥中水素圧力 p_{H_2} そのものが脆化をもたらすのではなく、 p_{H_2} は欠陥とくに面状欠陥のまわり(先端)の格子の三軸応力 $\sigma_h = \sigma_x + \sigma_y + \sigma_z$ (σ_i , $i=x, y, z$ は3方向の単軸応力)を高め、三軸応力勾配 $\text{grad } \sigma_h$ によつてもたらされる水素の応力誘起拡散により欠陥の先端部分に集まった水素が格子の原子間凝集力を下げると考える。原子間凝集力を下げる機構として水素は自分の電子を鉄の3d電子バンドに与えて(プロトン状態になり)鉄原子間の電子的相互作用による反発力成分を高めることにより凝集力を下げているのではないかと(TROIANO⁽²⁻⁸⁾)と考えている。[3]はき裂進展により生じた新しい面への水素吸着による表面エネルギーの低下が水素脆化の本質的な過程であると主張する仮説であると一般に受け取られており、実際そうなのであるが、その根本思想は[4]と非常によく似ている; [3][4]いずれの場合においても、鉄鋼が極微量の水素で脆化する事実を説明するために水素の効果を濃縮させる何らかの応力集中が必要であつて、共に応力集中点への応力誘起拡散過程を必要としている点で酷似しているのである。材料の水素脆化抵抗に対して十分高い水素逃散能を有する環境下の水素損傷の説明には水素圧力仮説が本質的な役割を果たすものと考えられる; サワーガス・ラインパイプの水素圧力割れ⁽²⁻²²⁾はその例である。[5]は任意の界面への元素偏析は常に界面を脆化するという熱力学的理論。焼もどし脆化現象が結晶粒界へのP, Pb, Sn, Sb等の偏析に関係している事実はよくご存じであろう; これらの元素は焼もどし温度において十分速く動けたのに対し、室温において十分速く動ける(偏析という一種のトラップ平衡状態に十分近づける)元素は水素だけなので、水素が脆化をもたらす特別な元素のように思われがちであるだけの話なのである。[6]は、(A)水素はき裂先端の塑性すべりを容易にし、同時に(B)塑性すべりはき裂先端への水素流入を助けることによりその水素濃度を増やすと考える。プロセスAはプロセスBの進展を促し、またBはAを促進するので、いきおい塑性すべりは著しく局所化する。き裂先端に塑性すべりが局所化し多量の水素が流入してきても特別なき裂伝播の仕方をするのではなく、水素なしでもともと起こるはずであつた三つの破壊様式(へき開、マイクロボイド合体 Microvoid coalescence 及び粒界破壊)のいずれをも水素は助長する[†]、つまりいずれの様式で起こつた割れでもこのモデルで説明できるとする意味でなかなか抜けのめのない提唱でもある。それだけに、割れ機構に関して曖昧さを含んでいる(後述)。BEACHEMは、水素によつてき裂先端の塑性変形が局所化される過程を本質的に重要な出来事と考えているので、水素誘起破壊固有の機構を考える必要を感じていないのである。

これらのモデルを振り返ると最初に提案された[1]

が[3-4]の形で訂正され、一方早くから存在していた[2]の仮説が[6]の提唱に刺激されて見直され、最近の水素脆化機構の研究は[2]と[6]を進展させる方向に向かっている。この傾向は特に米国において強く、[3-4]の説明では不十分であつて[2]の要素つまり水素脆化の進展には転位が水素を運ぶプロセスが必要であることを示唆する研究結果が報告されている。[5]は、へき開き裂の進展あるいはき裂先端の塑性緩和のいずれに水素の効果がより発揮されるのか—水素脆化理論の本来の中心課題—を問題にした意欲的な試みであるが、今日では広く支持されるに至っていない。

元来水素脆化機構のモデルは、工業的に重要な水素脆化現象の種々の局面を(できれば)すべて説明できることが要求されているはずである。上に述べたように、水素脆化機構の理解がモデル[1]→[3-4]、また[2]、[6]の方向にかなり進んできた現在は特にそうなのである。主として高強度鋼の定荷重遅れ破壊(Static fatigue)挙動の説明のためには[4]のモデルで十分のように見えたのに対し、同じ材料の疲労試験(Dynamic fatigue)条件下の水素誘起破壊の進展^{(2-12)~(2-15)}や、水素拡散の非常に遅いオーステナイト系ステンレス鋼の水素脆化挙動^{(2-16)~(2-21)}をも説明できるモデルとして[4]は不十分であり、これらの材料における十分速い水素誘起破壊の進展を説明するモデル要素として転位による水素の運搬過程が不可欠であると理解する研究者が増えている。

† BEACHEMは水素誘起破壊を水素脆化という特別な材質変化の結果であるとは考えておらず、水素はこれら通常の状態で起こりうる破壊を単に助長するのみであると考えている。この意味でBEACHEMは従来から用いられていたHIC(Hydrogen-Induced Cracking)、SLC(Static Loading Cracking)、HSC(Hydrogen Stress Cracking)、Static fatigueあるいは単にHydrogen cracking(これらすべて同じ意味で用いられ、“水素脆化”という材質変化の結果として起こる割れ、つまり水素誘起割れであることを意味する)よりも“水素助長割れ Hydrogen-Assisted Cracking (HAC)”という言葉を用いた方が実情をよく表しているとしている。

文 献

- (2-1) C. A. ZAFFE and C. E. SIMS: Trans. AIME, **145** (1941), p. 225
- (2-2) F. de KAZINCZY: J. Iron Steel Inst., **177** (1954), p. 85
- (2-3) A. S. TETELMAN and W. D. ROBERTSON: Trans. Metall. Soc. AIME, **224** (1962), p. 775
- (2-4) P. BASTIEN and P. AZOU: Proc. the First World Metallurgical Congr., American Society for Metals, Cleveland, Ohio (1951), p. 535
- (2-5) N. J. STABLE and P. STABLE: Nature, **169** (1952), p. 842
- (2-6) H. H. UHLIG: Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture, ed. by T. N. RHODIN (1959), p. 1 [Interscience, New York and London]
- (2-7) G. G. HANCOCK and H. H. JOHNSON: Trans. Metall. Soc. AIME, **236** (1966), p. 513
- (2-8) J. G. MORLET, H. H. JOHNSON and A. R. TROIANO: J. Iron Steel Inst., **189** (1958), p. 37, A. R. TROIANO: Trans. Am. Soc. Met., **52** (1960), p. 54
- (2-9) R. A. ORIANI: Berichte der Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie, **76** (1972), p. 848

- (2-10) J. R. RICE: Effect of Hydrogen on Behavior of Materials, ed. by A. W. THOMPSON and I. M. BERNSTEIN (1976), p. 455 [Metall. Soc. AIME, New York]
- (2-11) C. D. BEACHEM: Metall. Trans., **3** (1972), p. 437
- (2-12) J. D. FRANSEN, N. E. PATON and H. L. MARCUS: Scr. Metall., **7** (1973), p. 409
- (2-13) J. K. TIEN, R. J. RICHARDS, O. BUCK and H. L. MARCUS: Scr. Metall., **9** (1975), p. 1097
- (2-14) J. W. SWANSON and H. L. MARCUS: Metall. Trans. A, **9** (1978), p. 291
- (2-15) J. K. TIEN, O. BUCK, R. C. BATES and S. NAIR: Scr. Metall., **14** (1980), p. 583
- (2-16) M. R. LOUTHAN, G. R. CASKEY, J. A. DONOVAN and D. E. RAWL: Mater. Sci. Eng., **10** (1972), p. 357
- (2-17) R. M. VENNET and G. S. ANSELL: Trans. Am. Soc. Met., **60** (1967), p. 242
- (2-18) R. M. VENNET and G. S. ANSELL: Trans. Am. Soc. Met., **62** (1969), p. 1007
- (2-19) R. J. WALTER, R. P. JEWETT and W. T. CHANDLER: Mater. Sci. Eng., **5** (1969-70), p. 99
- (2-20) D. P. WILLIAMS and H. G. NELSON: Metall. Trans., **1** (1970), p. 62
- (2-21) R. M. LATANISION, M. KURKELA and F. LEE: Hydrogen Effect in Metals, ed. by I. M. BERNSTEIN and A. W. THOMPSON (1974), p. 91 [Am. Soc. Met., Metal Park, Ohio]
- (2-22) M. IINO: Hydrogen Degradation in Ferrous alloys, ed. by R. A. ORIANI, J. P. HIRTH and M. SMIALOWSKI (1985), p. 737 [Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, U.S.A.]

3. 鋼中水素拡散-トラップ解析と水素脆化機構のかかわり

鉄鋼の水素拡散挙動に関するこれまでの研究は、異常水素拡散温度域 (200°C 以下) が鉄鋼の水素脆化発生温度域にはほぼ一致する点に着目した科学的興味および工業的な動機の両面から開始された。もちろん、当初は水素脆化機構の具体的なモデルを念頭において行われた研究は少なく、したがって得られた結果も鉄鋼の水素脆化進展あるいは阻止機構の説明への貢献には程遠いものに限られていたものが多かった。現在では上に述べた [2] ないし [6] さらにこれを発展させた定量的なモデル (3-1)~(3-3) が、現在の知識レベルとして最適なものであるか否かは別として、とにかく立てられている。しからば、これら定量的なモデルに沿って現実の鋼の水素脆化の問題を解決するために水素拡散解析にどのような貢献ができるかと問うてみるならば、まず以下に述べる具体的な形で貢献する定めになっているといえる。水素誘起破壊発生核 (三軸応力状態下の Void root など) に可動転位によって水素をどの程度運べるかを評価する場合、水素を伴って移動する転位は他の種々の欠陥 (水素-欠陥の結合の強さに対応する濃度で水素を捕獲している) に遭遇するわけであるから、その際水素-転位及び水素-欠陥の結合の強さの大小によって水素の授受がどちらの方向で行われるかが決まる。つまり、水素を捕獲するすべての欠陥の頻度 N と欠陥と水素の結合の強さ (結合

エネルギー) H_B とを知る必要があるが、現在のところこれらに関する確実な情報が整っていない。第4章では、第2章の [2] ないし [6] のモデルの中で水素脆化の進展に関与していると考えられている鉄鋼中の水素と欠陥の相互作用について概観し、第5章では、近年工業的重要性を増しているオーステナイト系ステンレス鋼の水素脆化現象の特徴に触れ、最後に第6章では、水素トラップ密度 N と水素-トラップ相互作用エネルギー H_B の評価に関するこれまでの研究を振り返って見る。この分野の研究は、鉄鋼中の水素と欠陥の相互作用を考える際に不可欠な正しい基礎データを提供しなければならないからである。

文 献

- (3-1) J. K. TIEN, A. W. THOMPSON, I. M. BERNSTEIN and R. J. RICHARDS: Metall. Trans. A, **7** (1976), p. 821
- (3-2) H. H. JOHNSON and J. P. HIRTH: 同上, p. 1543
- (3-3) S. V. NAIR, R. R. JENSEN and J. K. TIEN: Metall. Trans. A, **14** (1983), p. 385

4. 鉄中の水素と欠陥の相互作用

4.1 転位及び微小き裂先端の応力場による水素のトラップ

水素は鉄結晶中の格子間位置に入つてまわりの結晶を押し上げるように歪ませ窮屈になつているため、鉄鋼中に結晶格子の拡がった所があるとその場所に納まろうとする (弾性相互作用)。転位や水素等のガスの内圧のかかった微小き裂の先端 (応力特異点) は結晶格子の拡がりが著しいので、応力誘起拡散によつて水素が集まりやすい。したがって、以下に、転位、き裂さらにV型切欠先端を一般化した応力特異点への水素集積の速度について概観し、これらの欠陥への水素トラップのカイネティックスの面からの理解をしておくこととする。

これらの一般化した応力特異点 S (Fig. 4.1) のまわ

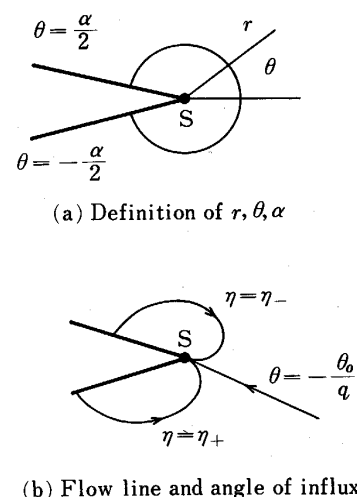


Fig. 4.1. To illustrate equation (4.2).

りの水素の運動は拡散方程式

$$\partial c / \partial t = \text{div } D[\text{grad } c + (c / k_B T) \text{grad } X] \dots\dots\dots (4.1)$$

によつて記述される。\$k_B\$ はボルツマンの定数、\$T\$ は絶対温度、右辺第 2 項は応力誘起拡散項であつて \$X\$ は調和関数の条件を満足するポテンシャルを表すものとする⁽⁴⁻¹⁾：

$$X = -A \cos(q\theta - \theta_0) / r^q \dots\dots\dots (4.2)$$

ここで \$q\$ は切欠角度 \$\alpha\$ によつて決まる指数[†]、\$\theta_0\$ は切欠きに加わる応力のモードをあらわすパラメーターである^{†2(4-1)}。Fig. 4.1 (b) に示した曲線座標 \$\eta\$ は \$\eta = -\sin(q\theta + \theta_0) / r^q\$ によつて定義され、\$\eta = \text{一定値}\$ が流れ線を示す。\$\eta_+\$ 及び \$\eta_-\$ はそれぞれ \$\eta > 0\$ 及び \$\eta < 0\$ の \$\eta\$ の一定値を表している。\$\eta = 0\$ が流入角 \$\theta = -\theta_0 / q\$ を決定する；応力のモードにより流入角がこのように変わるのである。(4.2)式の一般的なポテンシャルの下における(4.1)式の初期解は飯野⁽⁴⁻¹⁾によつて解かれ、拡散時間 \$t\$ の間に切欠先端微小領域に流入する粒子の数 \$n\$ は次式で与えられる^{†3}。

$$n = c_0 [(2 + q) / 2] \zeta^{2 / (2 + q)} [\beta_+^{q / (2 + q)} + \beta_-^{q / (2 + q)}] \dots\dots\dots (4.3)$$

$$(\zeta = \int_0^t dt [DA / k_B T],$$

$$\beta_{\pm} = (2^{2/q} / q^2) I_{\pm}(q) \dots\dots\dots)$$

(4.2)(4.3)式において \$q = 1/2\$ はき裂を表し、\$\theta_0 = 0\$ がモード I き裂 (\$A = K_I v_H \sqrt{2/\pi} (1 + \nu) / 3\$、\$K_I\$ はモード I の応力強度因子 Stress intensity factor)、\$\theta_0 = \pi/2\$ がモード II き裂 (\$A = K_{II} v_H \sqrt{2/\pi} (1 + \nu) / 3\$、\$K_{II}\$ はモード II の応力強度因子)を表す。モード II き裂の \$A\$ はモード I き裂の \$A\$ の \$K_I\$ を \$K_{II}\$ で置き換えただけで他の因子は同じでよいことが分かる (証明は省略する)。また、\$q = 1\$ は半平面 \$\theta = \pm \pi\$ に余分な原子面が 1 枚入つた刃状転位を表し、この場合 \$A = 4\mu b v_H\$ であつて、(4.3)式は \$n = c_0 3(\pi/2)^{1/3} \{ \int_0^t dt [DA / k_B T] \}^{2/3}\$ となるが、この解は COTTRELL ら⁽⁴⁻²⁾⁽⁴⁻³⁾による解に等しい^{†4}。ここに、\$v_H\$ は格子間に侵入した水素がまわりの結晶格子を押し退ける体積であつて、実験的に \$v_H = 2.0 \text{ cm}^3/\text{mol}\$⁽⁴⁻⁴⁾ あるいは \$v_H = 2.66 \text{ cm}^3/\text{mol}\$⁽⁴⁻⁵⁾ という値が得られている。(4.1)式の終期解は、\$\partial c / \partial t = 0\$ と置くことにより \$c = c_0 \exp(X / k_B T)\$ で与えられることがわかる。転位の場合 (\$X \propto 1/r\$) に比べてポテンシャルの減衰の緩やかなき裂先端 (\$X \propto 1/\sqrt{r}\$) に集積する水素原子数 \$n\$ は、転位の場合の \$n \propto t^{2/3}\$ に対して \$n \propto t^{4/5}\$ と時間依存がより大きい。

上述の刃状転位のまわりのポテンシャル \$X\$ は等方体弾性近似 (置換型位置および面心立方結晶中の格子間位置への固溶原子の場合にはそのまま厳密に適用できる) であつて、鉄中の水素のように体心立方結晶中の格子間位置固溶原子は、八面体位置であれ四面体位置であれ、そのまわりに一方向に特に伸びた局所歪み場 \$\epsilon_{ij}\$: \$\epsilon_{11} > \epsilon_{22} = \epsilon_{33}\$ (他は \$\epsilon_{ij} = 0\$) を生ずるために厳密解は上述の等

方体近似解に補正項 \$\Delta X\$ を加えて得られる^{†5}。しかし、平衡状態において転位のまわりに集まっている水素原子数で評価するとこの補正項 \$\Delta X\$ は無視しても実質上さしつかえないものと HIRTH らの計算⁽⁴⁻⁶⁾ に基づいて考えられている。なお、らせん転位はそのまわりの応力場に関して \$\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33} = 0\$ であるが、水素の侵入による局所的な歪み \$\epsilon_{11} > \epsilon_{22} = \epsilon_{33}\$ のためらせん転位の応力場と水素の間にも相互作用が生ずる⁽⁴⁻⁶⁾。CHOU の弾性計算による見積り⁽⁴⁻⁷⁾によれば、溶質原子とらせん転位の相互作用エネルギーと刃状転位との相互作用エネルギーの比は、一番大きい所どうしの比較で、約 1/6 である。

水素と転位の相互作用エネルギーに関する測定データに関しては、これまでに純鉄の内部摩擦による転位芯と固溶水素の相互作用自由エネルギー 0.28 eV が GIBALA⁽⁴⁻⁸⁾によつて報告されている。ORIANI⁽⁴⁻⁹⁾は、McNABB-FOSTER のモデルに基づいて過去の水素透過及び放出データを解析し、水素トラップ結合エネルギー \$H_B\$ を評価している。それによれば、鋼の純度、強度、冷間加工の有無にかかわらず \$H_B\$ は GIBALA の測定データ 0.28 eV に近い値 (推定データも含めて 0.2~0.37 eV) をとるが、冷間加工の増加及び強度の増加とともに \$H_B\$ が増加する傾向が少し認められている。トラップ密度は冷間加工、鋼の炭素含有量および強度とともに増加する傾向を示している；\$N \approx 10^{19} \sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}\$。問題はこの解釈であるが、ここで注意したいのは、鋼を冷間加工したとき当然転位芯の数は増えるが同時に微小き裂も生じているであろうことは加工に伴う密度減少の観察⁽⁴⁻¹⁰⁾から推定がつく。割れて生じた新鮮な破面上は転位と同様にあるいはそれ以上の強さの水素トラップサイトとなることが考えられる⁽⁴⁻¹¹⁾⁽⁴⁻¹²⁾ので、上に述べた冷間加工材に関する \$H_B\$ の評価値が (転位芯と水素の相互作用エネルギー) 0.28 eV に近いからといつてこの \$H_B\$ が加工で生じた転位と水素の相互作用だけを表していると結論できない。ORIANI⁽⁴⁻⁹⁾は水素トラップサイトとしては無加工材ではセメントナイト-フェライト界面のような第二相との界面が重要部分を占め、冷間加工材の場合には一応転位と微小き裂表面の両方であるとの解釈を下している。転位と微小き裂表面のいずれが重要な水素トラップサイトとなるかは、冷間加工量・冷間加工モード及び鋼の組織の靱性に依存しよう。冷間加工量が増えてくると水素トラップサイトとして転位よりも加工で生じた微小き裂表面が重要になつてくる⁽⁴⁻⁹⁾。加工モードの影響に関しては、圧縮変形より引張変形の方が鋼の密度の減少が著しいという報告⁽⁴⁻¹³⁾がある。この場合引張変形の方が微小き裂の穴が多いことを意味しているのであるから、同じ加工量でも引張変形材の方が圧縮変形材よりも水素を多くトラップすることになるであろう。

KUMNICK と JOHNSON⁽⁴⁻¹⁴⁾ は、水素侵入側に Pd 薄膜を

つけた厚さ 0.06~0.08 cm の鉄膜 (Zone refining で精製した Ferrovac 鉄; 焼鈍材及び 15~60% 冷間加工材) に 10^{-3} ~ 10^{-1} MPa の水素ガス環境からの水素透過実験を行い, 鉄中の水素トラップ密度 N 及び水素-トラップ結合エネルギー H_B を McNABB-FOSTER のモデルを用いて求めている. それによれば, N は $N \approx 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ (焼鈍)- 10^{17} cm^{-3} (60% 加工), H_B は冷間加工の有無にかかわらず $H_B = 0.62 \pm 0.05 \text{ eV}$ で, GIBALA⁽⁴⁻⁸⁾ や ORIANI⁽⁴⁻⁹⁾ が求めた値に比べ H_B が著しく大きく, N が小さい. これらのデータの不一致を説明するために, KUMNICK-JOHNSON は, 転位に関連したトラップサイトには GIBALA や ORIANI が求めた $H_B \approx 0.28 \text{ eV}$ のサイト (転位芯) の他にもつと深い別のサイトがある可能性を指摘しており, 可能なサイトとしては, N が少ないところから, 転位の切り合いの際に生ずるジョグが考えられるとしているが確証はない. GIBALA の実験や ORIANI が解析の対象として取り上げた実験の場合に比べ KUMNICK-JOHNSON の実験における試料中の水素濃度が桁違いに低い. そのため (水素濃度が高い場合, 深いトラップはまずいつぱいになり, 水素透過曲線に影響を与えなくなる) と考えて, GIBALA や ORIANI が検出できなかった深いトラップを低水素濃度の実験で初めて検出できたのであろうと KUMNICK-JOHNSON は解釈している. これらの実験結果に基づいて, 彼らは, 転位には二つの水素トラップサイトがあると考えている.

4.2 転位のすべり挙動に及ぼす水素の影響

鉄中の転位の諸々の挙動に及ぼす水素の影響に関する観察がここ 10 年間に盛んになっている. ここに鉄中の転位の挙動に及ぼす水素の影響とは, 鉄の軟化・硬化, 転位の易動度, 転位間また転位と不純物の間の相互作用に及ぼす水素の影響を広く指すことにする. この分野の研究は, 主として木村⁽⁴⁻¹⁵⁾, 田端⁽⁴⁻¹⁶⁾, BIRNBAUM⁽⁴⁻¹⁷⁾, MESHII⁽⁴⁻¹⁸⁾, BERNSTEIN⁽⁴⁻¹⁹⁾ によつてなされており, 現在ではこれらの挙動に及ぼす水素の影響に関してもだいたいわかつてきた. まず, 固溶水素は鉄を硬化させるのか軟化させるのか一時論争を呼んだが, 現在では以下に述べるように大まかな点では問題点が絞られてきた.

木村ら⁽⁴⁻²⁰⁾⁽⁴⁻²¹⁾ は, 室温から 150 K 以下に及ぶ温度域に種々の純度の鉄¹⁶ の定歪み速度引張試験特性に及ぼす水素の影響を丹念に調べ, 下記の結論を得ている. 水素添加は電解チャージによつて行っており, この場合水素添加に伴う (表面および内部) 水素膨れ等の水素損傷のまわりの刃状転位の生成, 活性化による軟化の可能性が残るが, 木村ら⁽⁴⁻²¹⁾ は “水素添加中実験” の結果を “添加後実験” (室温水素添加終了後すばやく試験温度へ冷却した後の実験) でチェックすることにより, 損傷誘起軟化の効果を排除したとしている: (1) 室温近傍から ~190 K の温度域では鉄中固溶水素により (刃状転位より動きにくい) らせん転位を動きやすくして降

伏応力あるいは流動応力を低くしている (Fig. 4.2⁽⁴⁻²¹⁾). 転位は水素を COTTRELL 雰囲気として運びながら動くが, この温度域でも水素の動きは十分速い (拡散係数が大きい) のでらせん転位の運動の抵抗にならない. らせん転位は温度の上昇とともに熱の助けをかりて動きやすくなるので他の研究者が多くの実験を行つている室温近傍では軟化の程度が小さくなるが, 十分な純度があれば室温でも軟化は起こる⁽⁴⁻¹⁵⁾. (2) ~180 K 以下では水素により, 逆に, 硬化 (流動応力が上昇) し, 降伏前の Plastic microstrain が著しく少なくなる (Fig. 4.3⁽⁴⁻²¹⁾). この Plastic microstrain の減少は, 刃状転位の動きがこの温度域ではまわりの水素のために妨げられることを意味しているものと解釈される. この温度域

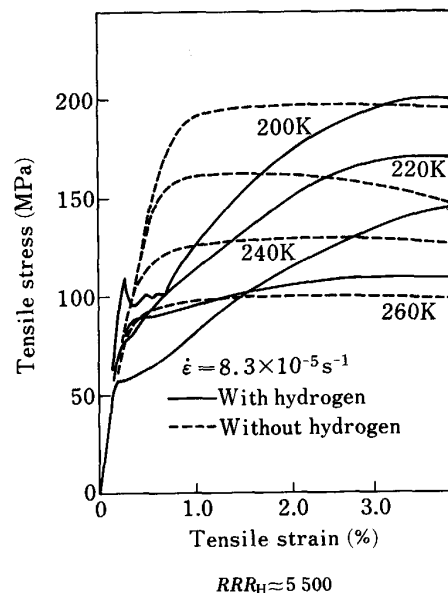


Fig. 4.2. Influence of hydrogen (electrolytic charging) on flow stress of high purity iron [1].

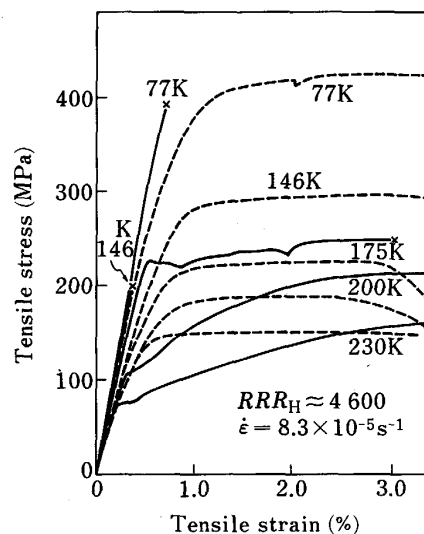


Fig. 4.3. Influence of hydrogen (electrolytic charging) on flow stress of high purity iron [2].

では水素は(多分クラスターを形成して)拡散しにくくなっているためである。また、体心立方金属ではらせん転位のパイエルス・ポテンシャルが高いので、降伏直後に始まるらせん転位の運動の際にキンク対を作り、より容易な、キンクの横方向への拡がりによつてらせん転位が進むことになる。~180 K 以下の温度における水素による硬化(流動応力の上昇)の理由についてこれまでに二三の考え方^{(4-21)~(4-25)}が提出されているが、このキンクの横方向の運動に対してこの温度域で動きの鈍くなった水素が抵抗になるので硬化する⁽⁴⁻²¹⁾と考えるのが無理がなさそうである。Fig. 4.3 に示されているように、150 K 以下では降伏応力到達以前に破断してしまい(低応力破壊)、破壊様式はこの純度では常に粒界破壊である。木村ら⁽⁴⁻²¹⁾によれば、純度を $RRR_H=5500$ まで高めた鉄では“脆く”なる温度は 130 K まで下がり、破壊様式は粒界破壊およびへき開破壊の混合である。

以上は高純度鉄における軟化(室温近傍から ~190 K)及び硬化(~190 K 以下)挙動であるが、炭素等第二元素の侵入型不純物が含まれている場合には、その含有量しだいで軟化もし硬化もする。これは、第二元素自身に、微量添加で降伏応力を低下させ、また臨界濃度以上の添加で上昇させる効果があるためであつて(Fig. 4.4⁽⁴⁻²⁶⁾) これらのどの状態(炭素濃度)に水素が添加

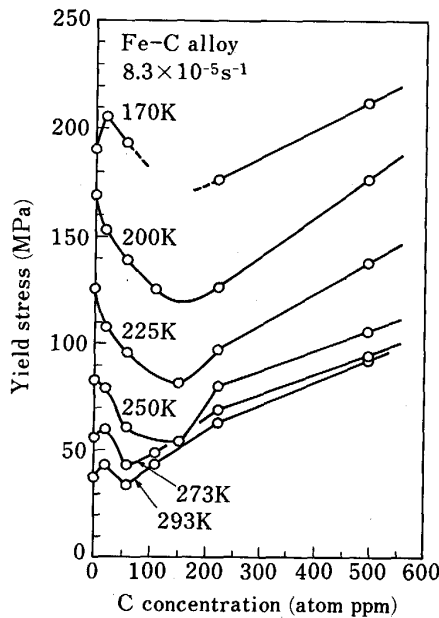


Fig. 4.4. Influence of solute carbon on flow stress of high purity iron.

されるかにより、同じ侵入型固溶元素としての水素の効果¹⁷⁾が逆転するものと考えられる。前に述べた理由により低温における体心立方金属におけるらせん転位の動きはキンク対の横方向への拡がりの速さで律せられるのであるが、侵入型原子が固溶するとそれによる弾性歪みのためにらせん転位上のキンク対形成が促進されるのでらせん転位の動きが容易になる。いいかえれば同じ運動速度 v を与えるのに必要な応力 $\tau \propto v^{1/m}$ ($m \approx 2.6$ ⁽⁴⁻²⁷⁾) は低くてすみ、これが炭素による固溶軟化の機構であると考えられている。Fig. 4.4 で臨界濃度以上の炭素が固溶するとキンク対の形成は促進されてもその横方向の運動の妨げになる効果に覆われて結局らせん転位が動きにくくなるためである。

鉄の流動応力に及ぼす固溶水素の影響に関して、田端⁽⁴⁻¹⁶⁾は Table 4.1¹⁸⁾に掲げた不純物成分の鉄薄膜を超高圧電子顕微鏡の試料室中に設置した環境セル中に収納した油圧式引張装置に取り付けて変形させテレビカメラとビデオテープコーダーの組合せで転位の動きの詳細な解析を行った。真空中で試料を定歪み速度変形させた後ほぼ一定応力下で水素ガスを環境セル中に導入し約 0.04 MPa 以下種々のガス圧下で進展する転位の挙動及び割れの伝播過程を真空中のものと比較することにより水素の効果調べている。その結果(1)水素添加により、刃状転位およびらせん転位の運動速度が上昇し、また転位速度増大に伴い増殖も活発になる。(2)水素によるらせん転位の運動速度の上昇度合いは、木村ら⁽⁴⁻²⁸⁾の報告からの予測に反して試料の純度が悪くなるほど大きい(Fig. 4.5)。また(3)よく発達した転位のからみ(セル構造)が水素添加により解きほぐされて

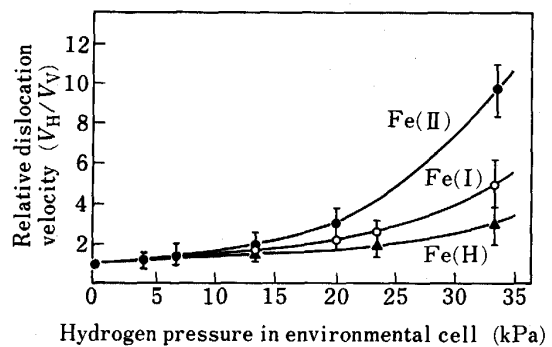
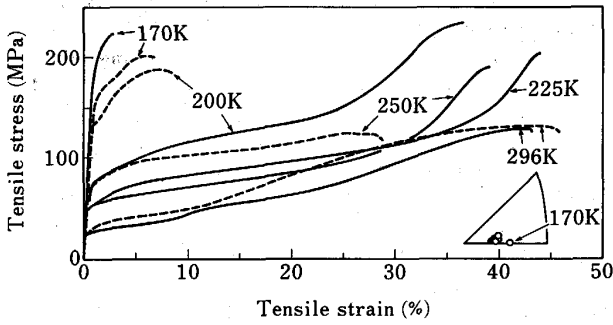


Fig. 4.5. Influence of purity on moving velocity of screw dislocation.

Table 4.1 Impurity concentrations of iron specimens employed by TABATA⁽⁴⁻¹⁶⁾.

	C	N	S	O	Pb	Au	Ta	Sb	Sn	Cd	As	Mo	Ge	Ga	Zn	Cu	Mg	Na	Ni	Co	Mn	Cr	Ti	Ca	K	Cl	S	Si	F	Be	B	
Fe(I)	46	4	7	122	<0.4	<0.6	<3		<1	<0.6		<0.4	<0.3		<0.4	10	10	1	<2	0.4	3	<5	<7	<30	7	8	3	0.8	<30	<6	<2	
Fe(II)	126	4	5	80	5	<0.4	<2	2	8	<2	10	<1		1	80	200	7	10	60	50	2	<3	1	<20	70	300	<20	3	<70	<1	<4	
Fe(H)	$RRR_H(\rho_{300K}/\rho_4K) = 5000-6000$ (Total impurity content ≤ 20 atom ppm)																															



$$RRR_H = 4200 \sim 4700 \quad d\epsilon/dt = 8.3 \times 10^{-5} s^{-1}$$

Fig. 4.6. Influence of hydrogen (electrolytic charging) on stress-strain curve of high purity single crystal iron.

動き始める様子を観察し、この観察結果から水素によって個々の転位が動きやすくなるばかりでなく転位間、転位群の間の相互作用も小さくなると結論している。これらの観察結果に基づいて、田端は、水素による鉄の固溶軟化は刃状転位およびらせん転位芯近傍および不純物原子のまわりの弾性応力場が水素によつて緩和され転位が動きやすくなるためであると考えている。これに対し、水素は刃状転位の運動の抵抗にはなるがらせん転位の易動度を増し、水素がらせん転位の易動度を増すのは転位芯に集まった高濃度の水素がらせん転位のパイエルス力を小さくすると考えた方がよいとする見解も出されている⁽⁴⁻¹⁵⁾。

上記(2)の観察結果(田端)⁽⁴⁻¹⁶⁾と木村ら⁽⁴⁻¹⁵⁾の流動応力測定結果に基づいた予測が必ずしも一致していない理由についてここで憶測で結論づけるのは控えるが、田端の場合定歪み速度変形後のほぼ一定応力下の(転位速度の)測定とはいえ、引張装置が油圧式のために実質的に応力緩和過程下の測定になっていた可能性がある。この場合、定歪み速度変形時と“ほぼ一定応力”下とで転位の運動の方向が逆転するので、この“ほぼ一定応力”下における転位と不純物原子の相互作用も定歪み速度下の場合と違ったものになることが考えられる。今まで定歪み速度下で進行していた転位のからみの過程も応力速度が変化すれば(3)に記されているようにからみが解けるように観察されることも可能である。なお、Fig. 4.2, Fig. 4.3に示されているように、水素により軟化(流動応力の低下)が起こる温度においても、加工硬度による到達最大応力は水素添加鉄の方が大きい。また、高純度単結晶鉄への水素添加によつて流動応力が低くなり、二次すべり系上の転位の生成、すべりだしによる加工硬化過程への突入が遅れる温度域においても加工硬化による到達最大応力の値は水素添加鉄の方が大きくなると報告されている(Fig. 4.6⁽⁴⁻²⁹⁾) 実線が水素添加鉄、破線が水素無添加鉄データを表す。

以上のように、歪み速度 $d\epsilon/dt$ (あるいは応力上昇速

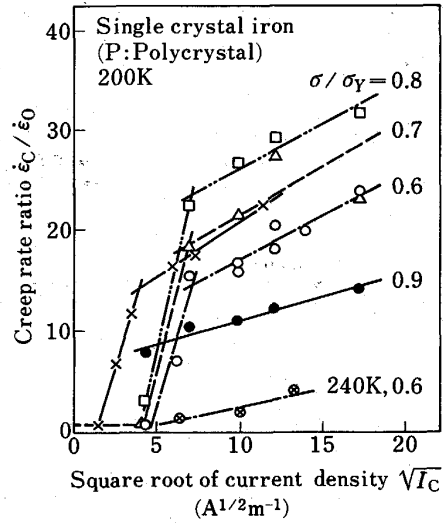


Fig. 4.7. Influence of hydrogen (electrolytic charging) on low temperature creep rate of single crystal pure iron.

度 $d\sigma/dt$ 状態の違いにより転位挙動に及ぼす水素の効果が違ったものとして観測されるものとするれば、応力の加え方が意味を持つものと考えなければならない。MESHUら⁽⁴⁻¹⁸⁾は公称純度 99.95% の鉄を 850°C 水素焼鈍して純度を高めた鉄単結晶および多結晶の低温クリープ実験(200~300 K)によつて(電解)水素添加の効果を調べ、約 2 mA/cm² 以上の水素チャージ電流により、 $\sigma/\sigma_y = 0.6$ という低応力下においても、クリープ速度 $d\epsilon_c/dt$ が著しく大きくなるという事実を見出している(Fig. 4.7)。この実験事実は上に述べた意味においても非常に意義深い。

以上に述べた固溶水素による軟化の機構に関して提出された違った見解の正否を判断する前に、それらの基になつた実験事実の大きな違いの原因に戻つて考えることが必要である。いま、重要な実験条件は、田端⁽⁴⁻¹⁶⁾の場合(水素ガス環境からの水素添加、水素逃散能 0.04 MPa)木村ら⁽⁴⁻²⁸⁾の場合(電解チャージ、電流密度 1 mA/cm²)に比べ桁違いに(逃散能にして $\sim 10^{-4}$ 倍)少ない。田端⁽⁴⁻¹⁶⁾は、前に述べた高純度鉄単結晶および多結晶試料に木村ら⁽⁴⁻²⁸⁾と同じ条件で電解水素チャージ(293 K 及び 200 K)した際に副次的に生ずる格子欠陥を電子顕微鏡下で観察し、高純度鉄の場合は例外なしに結晶粒界から多数の転位が発生している(200 K の場合、より顕著)様子を、また単結晶あるいは純度の低い多結晶の場合には結晶粒内にまわりにモアレ歪みを伴つた多くの水素ポイドを観察している。結晶粒界から発生した転位やポイドのまわりの歪みにより発生する転位は軟化の原因になるので、固溶水素による軟化の機構を考える場合、少なくともこれらの転位の影響は分離して考える必要があるわけである。

† q は $(1-\lambda_n)\sin\alpha \pm \sin[(1-\lambda_n)\alpha] = 0$ ($\lambda_n \leq 1, n \geq 0$) を満足する λ_n の最大

- 値 ($q = \lambda_0 > \lambda_1 > \lambda_2 > \dots$) として与えられ α の関数である。例えば $\alpha = 2\pi$ の場合 $q = 1/2$; 転位の場合 α は定義できないが $q = 1$ であることがわかつている。
- t2 モード I の場合 $\theta_0 = 0$, モード II の場合 $\theta_0 = \pi/2$.
- t3 c_0 は初期の様な水素濃度, $I_{\pm}(q)$ は $I_{\pm}(q) = B_{um}(1/q + 1/2, 1/q + 1/2) - B_{u\pm}(1/q + 1/2, 1/q + 1/2)$, $B_u(x, y)$ は不完全ベータ関数, u_{\pm} , u_m はそれぞれ $u_{\pm} = \cos^2(\theta_0/2 \pm q\alpha/4)$, $u_m = \cos^2(\theta_0/2 \pm q\theta_m/2)$ で与えられる量, θ_m は $\theta_m \approx -\theta_0/q$ (つまり $u_m \approx 1$) で与えられる角度である。
- t4 文献 (4-2) では固溶原子自身が縮まることによる寄与を計算に入れない (この場合 $A = (4/3)[(1+\nu)/(1-\nu)]\mu b v_H$, ν はポアソン比). この寄与も考慮に入れる (4-3) と (ただし溶質と溶媒の弾性定数が同じと仮定して), A は $A = 4\mu b v_H$ となる. $\nu = 1/3$ とすると, 固溶原子が縮まることによる寄与分はこれを無視した場合のエネルギーの $1/2$ である (全体で 1.5 倍になる).
- t5 $\Delta X/X = h \sin^2 \theta$; h は $\epsilon_{11} = \epsilon_{22} = \epsilon_{33}$ のとき 0 になるような ϵ_{ii} ($i = 1, 2, 3$) の関数.
- t6 電解鉄, 市販高純度鉄 (Johnson Mathey [JM] 鉄), 更に JM 鉄を超真空電子ビーム浮遊帯溶融法により精製した Five-nine 以上の高純度鉄 (残留抵抗比 RRR_H 4000~7000). 鉄中炭素量 C は $C < 2$ at ppm.
- t7 木村ら⁽⁴⁻¹⁵⁾は同じ侵入型固溶元素でも (室温以下では動けない) 炭素と (室温以下でも) 動ける) 水素とでは軟化や硬化の機構 (この場合キック対の運動を容易にする, あるいは困難にする機構) が違うと考えている.
- t8 資料 Fe(H) はイオン変換法と浮遊帯溶融法を組み合わせる高純化された $RRR_H \sim 6000$ の高純度鉄.

文 献

- (4-1) M. IINO: Eng. Frac. Mech. (1978), p. 1
- (4-2) A. H. COTTRELL: Dislocation and Plastic Flow in Crystals (1952), p. 56, p. 147 [Oxford, Clarendon Press]
- (4-3) B. A. BILBY: Proc. Phys. Soc. London, **A63** (1950), p. 191
- (4-4) R. SPEISER: Proceedings of Conference on Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys, Creusot-Loire, France, NACE (1973), p. 226
- (4-5) J. O'M. BOCRIS, W. BECK, M. A. GENSHAW, P. K. SUBRAMANYAN and F. S. WILLIAMS: Acta Metall., **19** (1971), p. 1209
- (4-6) J. P. HIRTH and B. CAHNAHAN: Acta Metall., **26** (1978), p. 1795
- (4-7) Y. T. CHOU: Acta Metall., **13** (1965), p. 251
- (4-8) R. GIBALA: Trans. Metall. Soc. AIME, **239** (1967), p. 1574
- (4-9) R. A. ORIANI: Acta Metall., **18** (1970), p. 147
- (4-10) M. J. HORDEN and B. L. AVERBACH: Acta Metall., **9** (1961), p. 247
- (4-11) M. L. HILL and E. W. JOHNSON: Trans. Metall. Soc. AIME, **215** (1959), p. 717
- (4-12) R. A. ORIANI: Proceedings of Conference on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, Columbium, Ohio, U.S.A., NACE (1969), p. 32
- (4-13) F. GARFALO and H. A. WRIEDT: Acta Metall., **10** (1962), p. 1007
- (4-14) A. J. KUMNICK and H. H. JOHNSON: Acta Metall., **28** (1980), p. 33
- (4-15) から (4-19) までは文献数が多いので, ここでは代表的なものをおのおのの一つだけ挙げるにとどめる.
- (4-15) 木村 宏: 日本金属学会会報, **24** (1985), p. 376
- (4-16) 田端慎造: 日本金属学会会報, **24** (1985), p. 485
- (4-17) T. TABATA and H. K. BIRNBAUM: Proceedings of Conference on Dislocation in Solids, Tokyo (1984), p. 219
- (4-18) G. G. PARK, K. S. SHIN, J. NAKAGAWA and M. MESHII: Scr. Metall., **14** (1980), p. 279
- (4-19) C. HWONG and I. M. BERNSTEIN: Acta Metall., **34** (1986), p. 1001, p. 1011
- (4-20) H. MATSUI, H. KIMURA and S. MORIYA: Mater. Sci. Eng., **40** (1979), p. 207
- (4-21) S. MORIYA, H. MATSUI and H. KIMURA: 同上, p. 217
- (4-22) A. SATO and M. MESHII: Acta Metall., **21** (1973), p. 753
- (4-23) H. SUZUKI: Dislocations in Metallurgy (Dislocations in Solids IV), ed. by F. R. N. NABBARO, Amsterdam, North Holland (1979), p. 193
- (4-24) L. P. KUBIN and F. LOUCHET: Phil. Mag. A, **38** (1978), p. 205
- (4-25) K. KITAJIMA, Y. ANO, H. ABE and E. KUMAMOTO: Proceedings of the 5th International Conference on the Strength of Metals and Alloys, Aachen, Aug. 1979, ed. by P. HAASEN, V. GEROLD and G. KOSTORS (1980), p. 965 [Pergamon, Oxford]
- (4-26) H. KIMURA, H. MATSUI, S. TAKAKI, A. KIMURA and K. OGURI: Mechanical Properties of BCC Metals (1982), p. 125 [Metall. Soc. AIME]
- (4-27) H. SAKA and T. IMURA: Crystal Lattice Defects, **4** (1973), p. 45
- (4-28) K. OGURI and H. KIMURA: Scr. Metall., **14** (1980), p. 1017
- (4-29) A. KIMURA, H. MATSUI and H. KIMURA: Mater. Sci. Eng., **58** (1983), p. 211

「鉄鋼中の水素-欠陥相互作用と水素誘起脆性 (2)」

は「鉄と鋼」第74年第5号(1988年5月号)に掲載予定。目次は以下のとおりです。

5. f. c. c. 金属における水素脆化及び機構
 - 5.1 ステンレス鋼の水素脆化
 - 5.2 その他の f. c. c. 金属の水素脆化
 - 5.2.1 Ni 基合金及び Ni
 - 5.2.2 Al 合金
6. 水素拡散過程における水素トラップの取扱い
 - 6.1 1種類のトラップの解析
 - 6.2 2種類のトラップの解析
 - 6.2.1 定性的な解析の例とその意味
 - 6.2.2 低水素濃度近似
7. 水素脆化モデルに関するコメント
8. まとめ