

© 1988 ISIJ

解 説

鉄鋼中の水素-欠陥相互作用と水素
誘起脆性 (2)

飯野 牧夫*

Hydrogen-Defect Interactions and Hydrogen-Induced Embrittlement
in Iron and Steel (2)

Makio IINO

5. f. c. c. 金属における水素脆化及び機構

次に、近年工業的重要性の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について考える。この問題の理解のために対象とする材料を f. c. c. 金属まで広げて考えることとする。

5.1 ステンレス鋼の水素脆化

オーステナイト (γ) 系ステンレス鋼も水素脆化現象を起こすことがわかってから 20 年以上になるが、その機構については b. c. c. Fe の場合よりいつそう不明な点が多い。ただしフェライト (α) 及びマルテンサイト (α') 系ステンレス鋼に比べ安定なオーステナイト (γ) 系ステンレス鋼の水素脆化の程度は一般に少なく、これは b. c. c 金属に比べ f. c. c 金属中の水素透過能が著しく小さい[†] ことによると理解されている。

これに対して、AISI 301, 304 等の不安定な γ 相のステンレス鋼における水素脆化は次のようにして促進されると理解されている：この材料の場合き裂先端の応力誘起 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態を生じた部分の水素の移動速度が周り (γ 相) より 2 桁程度大きい。このため、外界 (に接したき裂面) からき裂先端部への水素供給が著しく増え、同時に材料内部への拡散が抑えられる。したがってき裂先端の“脆化域”の水素濃度は早く臨界値に到達し、それだけ早く水素脆化が進展する。

この考え方は、水素脆化をもたらす臨界水素濃度 C_H^{Critical} は γ 相と α' 相とで変わらないという仮定に基づいている¹²；この場合“脆化域”への水素の net の流入量が“脆化”度を決定する。つまり、“脆化”度を考えるに際しき裂先端部の拡散のみを考えればよいのであれば、 γ 相の不安定な γ ステンレス鋼はすべて b. c. c. のステンレス鋼より“脆化”度大になりうることも予測

されるのである。b. c. c. 鋼の場合き裂先端の“脆化”域への水素流入も速いが試料内部への拡散も速いため“脆化”域の水素濃度が準安定 γ 相ステンレス鋼ほど早く上昇しないことが予測されるからである。

実は、この予測を正当化する実験結果がこれまでに報告されている：例を Fig. 5.1 (準安定 γ 相 AISI 301) 及び Fig. 5.2 (AL 29-4-2¹³) に示す⁽⁵⁻¹⁾。厚さ 0.15 cm, 幅 2.54 cm の試料を AISI 301 については 1100°C に 1 h 真空焼鈍後水冷電解研磨し、AL 29-4-2 については同サイズの焼鈍酸洗材 (As-received) に切欠半径 ~ 0.0125 cm の Saw cut (深さ ~ 0.7 cm) を施し、引張試験に供し、き裂成長速度に及ぼす応力強度因子 K 及び温度 T の影響を調べることによつて水素脆化傾向を比較している。試験環境は 108 kPa H_2 , Crosshead speed

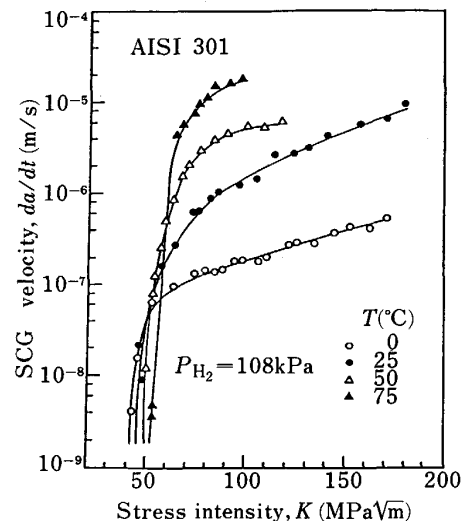


Fig. 5.1. Crack growth rate of AISI 301 tested in hydrogen gas at 108 kPa, 0 to 75°C.

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.

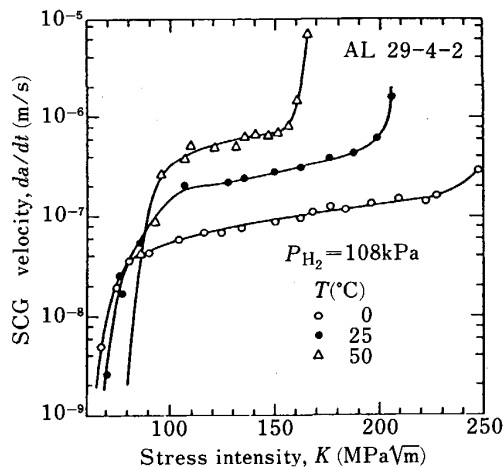


Fig. 5.2. Crack growth rate of AL 29-4-2 tested in hydrogen gas at 108 kPa, 0 to 50°C.

は $8.5 \cdot 10^{-5}$ cm/s である。両図の比較からわかるように、b. c. c. の AL 29-4-2 に比較して 301 鋼の K_{th} の方が低く Stage II のき裂成長速度 (da/dt)_{II} が高い；したがって 301 鋼の方が水素脆化抵抗が低い。なおここで、301 鋼のき裂先端の応力誘起変態生成 α' 相は空気中でも生ずるが、水素の存在により α' 相形成領域が破面近くに局所化していた事実⁽⁵⁻¹⁾ に注意しておきたい。これは、 γ 相中における転位の運動が水素の影響で局所化し、その結果歪み誘起 γ - α' 変態の領域が局所化した可能性を示唆しており、 γ 相自身の“水素脆化”の機構を考える際の重要な因子となりうると考えられるからである。f. c. c. 金属である Ni 中の転位分布が水素の存在下で局所化することを観察した例は報告されている（後述）。

図に示していないが、同じ試験環境からの水素による定歪み速度引張試験による伸びの低下も b. c. c. の AL 29-4-2 より 301 鋼の方が著しいと報告されている⁽⁵⁻¹⁾。なお、同じ実験は γ 相の安定な AISI 310 についても行われたが、この場合試験中のき裂成長も何らの伸びの低下も認められていない⁽⁵⁻¹⁾。

同じ材料の水素透過特性に及ぼす加工の影響に関する実験結果は文献(5-2)に示されている。そこには 310 鋼中の水素拡散係数 D_H は 80% 冷間圧延加工によりわずかに減少したと報告されている；この D_H の減少はおそらく転位による (b. c. c. 金属の場合に比べて) 弱いトラップによるものであろう。f. c. c. 金属中の水素拡散係数は冷間加工に影響されないとする報告もあるが⁽⁵⁻³⁾、これは f. c. c. 金属の場合水素拡散の活性化エネルギー 0.40-0.44 eV⁽⁵⁻⁴⁾ に比べて転位による水素のトラップエネルギーが十分に小さいためであると解釈される。THOMAS は f. c. c. 金属中の転位-水素結合エネルギーは 0.1-0.15 eV⁽⁵⁻⁴⁾ つまり b. c. c. 鉄中の値の 1/2 以下であると報告している。

Table 5.1. Heat treatments for as-forged type 316 stainless steel.

1 As-forged	No heat treatment
2 Recrystallized	1 050°C for 1 h Air cooled to room temperature
3 As-forged and sensitized	650°C for 24 h Air cooled to room temperature
4 Recrystallized and sensitized	1 050°C for 1 h Then 650°C for 24 h Air cooled to room temperature

次に、 γ 相の安定なステンレス鋼の鋭敏化処理が水素誘起割れ挙動に及ぼす影響を調べた研究に触れておく⁽⁵⁻⁵⁾。室温で比較的安定な γ 相中（例えば AISI 316 ステンレス鋼）に水素を導入すると可逆的な格子膨張が生ずることが知られている⁽⁵⁻⁶⁾。この膨張、 $\gamma \rightarrow \gamma^*$ を一応相変態と称し、 γ^* を f. c. c. 水素化物と考えている研究者もいる⁽⁵⁻⁷⁾。 γ 相中では水素の移動が遅く、外から水素が侵入しても表層だけが膨張するため、表層部に圧縮応力が働き水素侵入が続けばついに降伏強度を超え表層だけ大きな塑性歪みを生ずる。水素添加が終わって表層の水素が抜けるといつたん降伏した γ^* 相が収縮し始め、表層部は引張応力状態の γ 相に戻る。結局 γ 相中の水素移動の遅さのために残留引張応力の加わった表層だけに割れが生ずることになり、これまでの観察によればこの水素誘起割れは結晶粒界、焼鈍双晶境界あるいはすべり帯で起こる。WASILEUSKI and LOUTHAN⁽⁵⁻⁵⁾ は 316 鋼に Table 5.1 に掲げた熱処理を施し、これら 4 種類の熱処理と上述の水素誘起割れ経路との関係を調べた結果を得ている：焼鈍試料への鋭敏化熱処理（処理 2 に対して 4）は粒界割れ傾向を著しく増やすが、高速鍛造後に鋭敏化熱処理を行っても（処理 1 に対して 3）割れ経路はほとんど変化せず粒界割れは顕れないことを見いだしている。これは、水素脆性抵抗の維持のためには加工と熱処理に細心の注意が必要であることを示している。またこの場合の水素脆化進展機構の理解のために、結晶粒界、粒界構造、炭化物等の析出物状態、双晶エネルギー、すべり帯構造に及ぼす Table 5.1 に掲げた熱処理の影響の観察も必要であろう。今後に残された問題である。

5.2 その他の f. c. c. 金属の水素脆化

オーステナイト系 (γ) ステンレス鋼の水素脆化機構を考える際、類似の f. c. c. 金属の水素誘起脆性、関連現象の理解に教えられる所が多い。f. c. c. 金属の内 Ni, Al 及び Cu 合金中では γ ステンレス鋼中と同様に、水素平衡溶解度が比較的大きく、水素拡散係数が小さい。これらの中で水素誘起損傷は Ni 合金の場合最も著しく、Al 合金の場合にも著しくなりうる事が最近の研究によつて明らかになつてきた。Cu 合金は高温を除けば水素損傷は問題にならないようである。

5.2.1 Ni 基合金及び Ni

ハステロイ (HASTELLOY) C-276 や G¹⁵ のような

Ni 基ステンレス合金の水素誘起脆性に関してはその工業的重要性のために最近は少なくない研究結果が報告されている⁽⁵⁻⁹⁾⁻⁽⁵⁻¹²⁾。これまでの研究によれば、ハステロイ (HASTELLOY) C-276 に冷間加工後時効処理 (500°C) を施すと、水素拡散係数は $\sim 1/2$ に減少し (Fig. 5.3⁽⁵⁻⁹⁾⁽⁵⁻¹⁰⁾)、著しく水素脆化することが知られている (Fig. 5.4⁽⁵⁻¹⁰⁾)。Fig. 5.3 には、冷間加工なしで時効しても水素拡散係数 D_H は同じように $\sim 1/2$ に減少することを示すデータも一緒に掲げている。また、図に示されているように、焼鈍材と冷間加工材の D_H はほとんど変わらない；冷間加工で多量に導入された転位は、b. c. c. Fe の場合と違って、 D_H にほとんど影響を与えない¹⁶。Fig. 5.4 は、陰極電解水素チャージ条件下の水素誘起破断時間を時効時間の関数として見たものであるが、 ~ 1 h の時効で第一段目の著しい水素脆化が起こり、1000 h の時効で再び起こることを示している。Fiore ら⁽⁵⁻¹⁰⁾ は、この短時間側の脆化は時効中における結晶粒界への P の偏析および短範囲規則化 (Short range ordering) が原因で、長時間側の脆化は長範囲規則化 (Long range ordering) が原因で起こったものであると結論している¹⁷。規則化結晶中では塑性すべり面はフラットになることを観察している¹⁸。Fig. 5.4 に示されている短時間側 (~ 1 h) の水素脆化の進展を説明するためには、転位による水素の輸送機構¹⁹ を仮定せざるをえない。

上に述べたように、ハステロイ (HASTELLOY) C-276 の時効に伴う水素脆化の進展は時効による結晶規則化に関連していることがわかったが、更にこの規則化によりもたらされる転位すべり面の平板化 (Planarity, すべり面がフラットになること) が、転位による水素の輸送機構の下に“水素脆化”を促進しているものと考えられている。

ここで、ベース金属 Ni の水素脆化の進展の観察に関するこれまでの研究の跡を振り返って見よう。Ni 中に水素を固溶させる、あるいは Ni を水素侵入環境下に置くと破断歪みは著しく減少し、破壊モードはマイクロボイド合体 (Microvoid coalescence) で進行する延性破壊から“より脆い”破壊に変化すると報告され考えられてきた⁽⁵⁻¹⁶⁾⁻⁽⁵⁻²⁰⁾。この“脆い”破壊の内容は、既に第4章を読んでおわかりのように、必ずしもへき開破壊を意味しない。そして薄膜電子顕微鏡下で水素誘起割れ進展の状況を直接観察することにより、この“脆化”の実態を明らかにしたのはここ1,2年の間のことである。EASTMAN ら⁽⁵⁻¹⁸⁾ 及び ROBERTSON ら⁽⁵⁻²¹⁾ は水素ガス環境 (100 kPa⁽⁵⁻¹⁸⁾ あるいは < 40 kPa⁽⁵⁻²¹⁾) 中においた定変位単軸引張状態の Ni 中の転位運動及び破壊進展挙動を薄膜電子顕微鏡 (400 kV) 下で真空中のそれと比較し、次のような情報を得ている：

(a) Ni 中への水素の導入によりき裂先端部のすべり

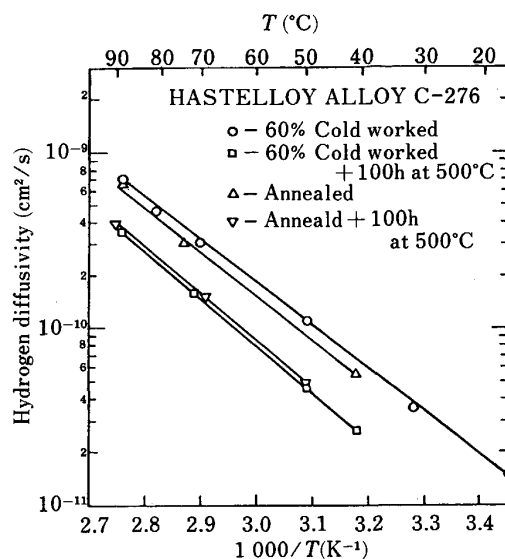


Fig. 5.3. Variation of hydrogen diffusivity with reciprocal temperature for Alloy C-276.

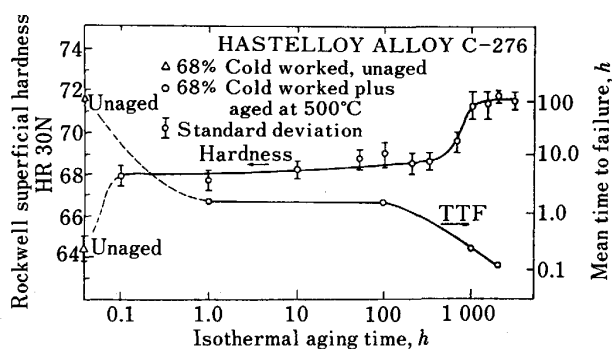


Fig. 5.4. Time-to-failure of hydrogen charged specimens and hardness of Alloy C-276 as influenced by aging time.

線や転位構造には変化がないが (つまり、Ordering がもたらしたようなすべり面の平板化 Planarity のようなすべり方の変化は水素によってもたらされないが)、そこでの転位生成速度、転位易動度および水素誘起割れ伝播速度が著しく増大する⁽⁵⁻¹⁸⁾⁽⁵⁻²¹⁾。言い換えれば、水素の効果はき裂先端部の塑性変形に要する応力を低くし、従つて下に述べる機構による割れ進展に要する応力を低くする。

(b) 水素誘起割れの進展は $\{111\}$ 面上のすべりが水素の存在により活性化し⁽⁵⁻¹⁸⁾⁽⁵⁻²¹⁾、その結果塑性変形が著しく局所化してすべりによりちぎれる機構、すなわち b. c. c. Fe の場合と同じ Localized rupture mechanism に従う。

(c) 水素誘起粒界割れ¹⁰ もミクロに見れば粒内割れである；すなわち割れは粒界を割るのでなく、粒界に隣接する変形帯に沿つて (b) と同じ機構で進展する⁽⁵⁻²¹⁾。

つまり、粒内割れであれ粒界割れであれ、ミクロに見

れば、局所化された変形帯内の延性破壊である。

b. c. c. Fe の場合と同様に、f. c. c. 金属の場合にも水素は塑性変形を促進し、あるいは変形応力を低く (軟化) すると報告されている⁽⁵⁻¹⁸⁾⁽⁵⁻²⁶⁾、その機構は b. c. c. Fe の場合と同じかといえれば必ずしもそうでなく、不明な点を残している⁽⁵⁻¹⁸⁾⁽⁵⁻²¹⁾⁽⁵⁻²⁶⁾。f. c. c. 金属及び b. c. c. 金属中の水素拡散活性化エネルギー、水素-トラップ結合エネルギーの著しいコントラスト、また水素化物形成傾向の違いが両金属の水素誘起軟化の機構の違いをもたらす因子として本質的な役割を果たしているのか否かまらず明らかにする必要があるようである。

5.2.2 Al 合金

Al 合金の中で、AlZnMg, AlZnMgCu, AlMg, AlCuMg 及び AlCu 合金が広義の応力腐食割れ Stress corrosion cracking を起こすことが知られており、これらの内 AlZnMg, AlZnMgCu 及び AlMg は水素誘起脆性を示すことが報告されている^{(5-27)~(5-29)}。この場合、水素侵入環境は室温⁽⁵⁻³⁰⁾⁽⁵⁻³¹⁾あるいは70°C⁽⁵⁻³²⁾⁽⁵⁻³³⁾の湿潤空気である; 電解^{(5-34)~(5-37)}によつてももちろん水素は入る。ここでは、水素脆化を起こす Al 合金に話を限ることにするが、Al 合金の場合、水素の吸収を支配する酸化物被膜組成・状態が熱処理、Cu, Cr 等の合金元素添加により敏感に変化する。いつたん合金中に侵入した水素による割れは通常粒界破壊であるが、これまでの観察によれば、結晶粒界析出物や転位のノード (Node) に分子状に析出する水素によるバブル (Bubble) がいわば水素の無害なトラップとして働き^{(5-38)~(5-40)}、事実 Bubble 形成により水素脆化は抑えられる。この場合粒界で起こる水素脆化の機構は水素による粒界凝集力の低下であると考えられているが、Al 合金の場合水素誘起割れのマイクロプロセスについては Fe や Ni の場合ほどよくわかっていない。

† フェライト及びマルテンサイト系ステンレス鋼に比べγステンレス鋼中では同じ水素逃散能の環境 (ex. 200°C, 1 atm H₂) 下の水素固溶濃度 C_H は高いが (10⁻³ cm³ H₂/cm³ Fe に対して 10⁻¹ cm³ H₂/cm³ Fe) 水素拡散係数 D_H は著しく低い (4・10⁻⁴ cm²/s に対して 3・10⁻⁸ cm²/s)。したがって水素透過能は b. c. c. ステンレス鋼の ~10⁻²。

†2 実は後に述べるようにγ相でもα'相あるいはα相と同様水素“脆化”するという事実がわかっているというだけで、C_H^{critical} が同じであるとわかっているわけではないのであるが。

†3 AL 29-4-2 は Allegheny Ludlum Steel Corporation の製品であつて、数字はそれぞれ Cr, Mo, Ni の含有量 (wt pct) を表している。Fig. 5.2 に用いた試料の化学成分は C=0.0029, Mn=0.1, P=0.01, S=0.009, Si=0.10, Cr=29.5, Ni=2.23, Mo=3.93, N=0.012 (すべて wt pct) である。

†4 316 鋼に陰極電解水素添加するとα'相やε相が形成されるが^{(5-6)~(5-8)}、これらの生成物はおそらくγ*→ε→α'の順序で顕れたものであろう。

†5 Cabot Corporation の登録商標

†6 ROBERTSON⁽⁵⁻¹³⁾ は、冷間加工及び結晶粒度は純 Ni 中の水素拡散係数にはほとんど影響を及ぼさないと報告している。

†7 時効により、結晶粒界への P の偏析⁽⁵⁻¹⁴⁾及び結晶規則化⁽⁵⁻⁹⁾⁽⁵⁻¹⁰⁾⁽⁵⁻¹²⁾⁽⁵⁻¹⁵⁾が起こることがこれまでも報告されている。

†8 ここには示していないが、FIORE らは時効処理材の表面に出たすべり線が直線状に (すべり面がフラットに) なることを観察している。

†9 厚さ 1 mm の試料が試験時間 t=0.1-1 h で水素脆化する事実はハス

テロイ (HASTELLOY)C-276 のように安定な f. c. c. 金属格子中水素拡散 (300 K で D_H<3・10⁻¹¹ cm²/s したがって拡散浸透深さ√D_Ht<1-3・10⁻⁴ cm) では説明が困難である。

†10 結晶粒界に S, Sb, Sn, P などのメタロイド不純物があると粒界破壊を起こしやすい^{(5-18)(5-22)~(5-25)}。

文 献

- (5-1) T. -P. PERNG and C. J. ALTSTETTER: Metall. Trans. A, **13** (1987), p. 123
 (5-2) T. -P. PERNG and C. J. ALTSTETTER: Acta Metall., **34** (1986), p. 1771
 (5-3) M. R. LOUTHAN, Jr. and R. G. DERRICK: Corrosion Sci., **15** (1975), p. 565
 (5-4) G. J. THOMAS: Hydrogen Effects in Metals, ed. by I. M. BERNSTEIN and A. W. THOMPSON (1981), p. 77 [T. M. S.-A. I. M. E.]
 (5-5) R. C. WASILEWSKI and M. R. LOUTHAN, Jr.: Microstructural Science, **12**, p. 407
 (5-6) M. L. HOLZORTH and M. R. LOUTHAN, Jr.: Corrosion, **24** (1968), p. 110
 (5-7) D. ELIEZER: 文献(5-4), p. 565
 (5-8) C. L. BRIANT: 文献(5-4), p. 527
 (5-9) D. A. MEZZANOTTE, J. A. KARGOL and N. F. FIORE: Metall. Trans. A, **13** (1982), p. 1181
 (5-10) N. F. FIORE and J. A. KARGOL: Hydrogen Effects in Metals, ed. by I. M. BERNSTEIN and A. W. THOMPSON (1980), p. 851 [T. M. S.-A. I. M. E.]
 (5-11) B. J. BERKOWITZ, M. KURKELA and R. M. LATANISION: 同上, p. 411
 (5-12) D. A. MEZZANOTTE, J. A. KARGOL and N. F. FIORE: Scr. Metall., **14** (1980), p. 219
 (5-13) W. M. ROBERTSON: Z. Metallkd., **64** (1973), p. 436
 (5-14) B. J. BERKOWITZ and R. D. KANE: Corrosion, **36** (1980), p. 24
 (5-15) A. I. ASPHAHANI: Proc. 2nd Int. Congr. on Hydrogen in Metals, Paper No. 3C-2 (1977) [Pergamon Press, Paris, France]
 (5-16) T. BONISZEWSKI and B. C. SMITH: Acta Metall., **11** (1964), p. 165
 (5-17) M. H. KAMDAR: Proc. 2nd Int. Congr. on Hydrogen in Metals (1977) [Pergamon Press, Oxford]
 (5-18) J. EASTMAN, T. MATSUMOTO, N. NARITA, F. HEUBAUM and H. K. BIRNBAUM: Hydrogen Effects in Metals, ed. by I. M. BERNSTEIN and A. W. THOMPSON (1980), p. 397 [A. I. M. E., New York]
 (5-19) R. E. STOLZ and A. J. WEST: 同上, p. 541
 (5-20) R. M. LATANISION and H. OPPERHAUSER, Jr.: Metall. Trans., **5** (1974), p. 483
 (5-21) I. M. ROBERTSON and H. K. BIRNBAUM: Acta Metall., **34** (1986), p. 353
 (5-22) R. M. LATANISION and H. OPPERHAUSER, Jr.: Metall. Trans., **6** (1975), p. 233
 (5-23) T. MATSUMOTO and H. K. BIRNBAUM: 2nd Jpn. Inst. Int. Symp., Hydrogen in Metals, Trans. Jpn. Inst. Met. Suppl., **21** (1981), p. 493
 (5-24) R. H. JONES, S. M. BRUMMER, M. T. THOMAS and D. R. BAER: Hydrogen in Metals, ed. by I. M. BERNSTEIN and A. W. THOMPSON (1980), p. 369 [A. I. M. E., New York]
 (5-25) S. M. BRUMMER, R. H. JONES, M. T. THOMAS and D. R. BAER: Scr. Metall., **14** (1980), p. 1233
 (5-26) A. KIMURA and H. K. BIRNBAUM: Acta Metall., **35** (1987), p. 1077
 (5-27) G. M. SCAMANS, R. ALANI and P. R. SWAN: Corros. Sci., **16** (1976), p. 443
 (5-28) D. HARDIE and N. J. HOLROYD: Met. Sci., **13** (1979),

p. 603
 (5-29) T. OHNISHI, K. HIGASHI, N. INOUE and Y. NAKATANI: *Jpn. Inst. Metal*, **30** (1980), p. 263
 (5-30) L. MONTGRAIN and P. R. SWANN: *Hydrogen in Metals* (1974), p. 575 [ASM, Metal Park, OH]
 (5-31) J. L. NELSON: *Mechanism of Environment Sensitive Cracking of Materials* (1977), p. 493 [The Metals Society, London]
 (5-32) G. M. SCAMANS, R. ALANI and P. R. SWANN: *Corros. Sci.*, **16** (1976), p. 443
 (5-33) G. M. SCAMANS and C. D. S. TUCK: *Environment-Sensitive Fracture of Engineering Materials* (1979), p. 464 [TMS-AIME, Warrendale, PA]
 (5-34) R. GEST and A. R. TROIANO: *Corrosion*, **30** (1974), p. 274
 (5-35) R. M. PELLOUX and J. A. van den AVYLE: *Hydrogen in Metals* (1974), p. 275 [ASM, Metals Park, OH]
 (5-36) J. ALBERCHT, B. J. McTIERNAN, I. M. BERNSTEIN and A. W. THOMPSON: *Scr. Metall.*, **11** (1977), p. 893
 (5-37) J. ALBRECHT, W. THOMPSON and I. M. BERNSTEIN: *Metall. Trans. A*, **10** (1979), p. 1759
 (5-38) R. ALANI and P. R. SWAN: *Br. Corros. J.*, **12** (1977), p. 80
 (5-39) G. M. SCAMANS: *J. Mater. Sci.*, **13** (1978), p. 27
 (5-40) L. CHRISTODOULOU and H. M. FLOWER: *Acta Metall.*, **28** (1980), p. 481

6. 水素拡散過程における水素トラップの取扱い

金属中の水素の拡散⁽⁶⁻¹⁾や、鉄鋼中の水素トラップ⁽⁶⁻²⁾⁽⁶⁻³⁾に関する一般的な解説は既にあるのでそれぞれの引用文献を参照していただくこととし、ここでは水素拡散解析におけるトラップの取扱いの考え方を述べ、さらにこれまでのこの分野の研究の進歩の跡を振り返る。いま、密度 $N_m (m=1, 2 \dots M)$ の M 種類のトラップサイトを含む結晶を考える。ただし、トラップサイト密度 N_m はどこでも同じ (空間分布が一様) で、格子間位置密度 N_L にたいして十分小さく正常ルートの拡散の断面積がトラップの存在によりほとんど影響を受けない場合だけを考える。この場合 Fick の第一法則は格子間拡散項: $J = -D \text{grad } c_L$ だけで表される。この式及び連続の式: $[\partial/\partial t](c_L + c_1 + \dots + c_M) + \text{div } J = 0$ を組み合わせることにより、この系における拡散方程式は

$$[\partial/\partial t](c_L + c_1 + \dots + c_M) = \text{div } D \text{grad } c_L \tag{6.1}$$

で与えられる。また、トラップ反応は一次反応:

$$\partial\theta_m / \partial t = \overrightarrow{k}_m \theta_L (1 - \theta_m) - \overleftarrow{k}_m \theta_m (1 - \theta_L) \tag{6.2}$$

($m = 1, 2 \dots M$)

で進展すると仮定する。ここに、 D は水素の格子間拡散係数、 t は時間、 $c_L = N_L \theta_L$, $c_m = N_m \theta_m (m=1, 2 \dots M)$ はそれぞれ格子間水素濃度およびトラップ m 上の水素濃度、 θ_L, θ_m は対応する位置にいる水素の占有割合である。鉄鋼の場合つねに $\theta_L \ll 1$ であるので、(6.2)式は

$$\partial\theta_m / \partial t = \overrightarrow{k}_m \theta_L (1 - \theta_m) - \overleftarrow{k}_m \theta_m \tag{6.2a}$$

あるいは、さらにトラップサイト密度に比べて水素濃度が十分少なく $\theta_m \ll 1$ と考えてよい系においては

$$\partial\theta_m / \partial t = \overrightarrow{k}_m \theta_L - \overleftarrow{k}_m \theta_m \quad (m = 1, 2 \dots M) \tag{6.2b}$$

となる。ここで、 $\overrightarrow{k}_m, \overleftarrow{k}_m$ は格子間位置からトラップへの方向および逆の方向への移行の速度定数であり、その比 $\overrightarrow{k}_m / \overleftarrow{k}_m$ は水素とトラップの結合エネルギー[†] H_B と

$$\overrightarrow{k}_m / \overleftarrow{k}_m = \exp(-H_B / k_B T) \tag{6.3}$$

の関係で結ばれていると仮定する。いまトラップのカイネティクス (Kinetics) を議論している時に、突然平衡論のような話がでてきておかしいではないかと考える方がおられると思うので一言断つておくと、この仮定は ORIANI^{†2(4-9)} のようにトラップ水素が固溶水素と常に平衡状態にあるというのではなく、定常状態、 $\partial\theta_m / \partial t = 0$ になった時だけ平衡になる ($\theta_m / (1 - \theta_m) = \exp(H_B / k_B T) \theta_L / (1 - \theta_L)$) ことを意味している。(6.3)式の仮定はカイネティクス (Kinetics) データから結合エネルギーという熱力学的平衡量を引き出すためのしかけなのであるが、上に述べたようにこの目的のために ORIANI のいう動的平衡の仮定は本来必要ではない。

これまでに、イオンプランティング (Ion-planting) で水素を注入した高水素濃度鉄 (ただし $M=2$ の場合) 中の水素拡散解析⁽⁶⁻⁴⁾ のために(6.1)(6.2)式の差分法による解⁽⁶⁻⁵⁾ が得られている。(6.1)(6.2)式を高水素濃度条件下で厳密解を求めるには $M=1$ の場合でも数値計算によらねばならず、実際なされた例⁽⁶⁻⁶⁾ もこれまでにあるが、解析の広い適用性を求めるとどうしても近似解でもよいから解析解の方がよい。実はこれまでの鋼中水素拡散-トラップ解析の大部分は $M=1$ の場合の McNABB-FOSTER の近似解析解⁽⁶⁻⁷⁾ によっている^{†3}。

6.1 1 種類のトラップの解析

McNABB-FOSTER⁽⁶⁻⁷⁾ によれば、1 種類 ($M=1$) のトラップを含む試料 (板) の水素透過試験を水素侵入境界条件: 試料表面直下固溶水素濃度 $c_b = c_o =$ 一定の条件下で行った場合の Time lag t_T は

$$t_T = t_L [1 + 3\alpha\beta^{-1} \{1 + 2\beta^{-1} - 2\beta^{-2}(1 + \beta) \times \ln(1 + \beta)\}] \tag{6.4}$$

で表される。ここに α, β は

$$\alpha = (N / N_L) \exp(H_B / k_B T) \tag{6.5}$$

$$\beta = (c_o / N_L) \exp(H_B / k_B T) \tag{6.6}$$

で表されるパラメーター、 N 及び N_L はそれぞれ試料中のトラップサイトの密度及び格子間位置密度 (八面体位置の場合 $N_L = 2.6 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3}$, 四面体位置の場合その2倍) である。これらの関係式を極力活用すれば下に述べる手順に従つて H_B と N が求められそうである。実験結果の $t_T/t_L - 1$ 対 $1/c_o$ のプロットを行えば、もし c_o が十分広い範囲をカバーしていれば Fig. 6.1 に示した ABC の領域が現れるはずで、低水素濃度領域 A ($\beta \ll 1$ この場合(6.4)式の $3\beta^{-1} \{1 + 2\beta^{-1} - 2\beta^{-2}(1 + \beta) \ln(1 + \beta)\} \approx 1$) では c_o に関係なく $t_T/t_L - 1 = (N/N_L) \exp$

($H_B/k_B T$) であり、この場合 N がわかっていなければ H_B を定められないが、高水素濃度領域 ($\beta \gg 1$) では $t_T/t_L - 1$ 対 $1/c_0$ の漸近線の勾配から $3N$ が求まる。中間領域 B においても、もし N がわかっていれば、その曲率から H_B を決めることが原理的には可能である⁽⁶⁻⁹⁾。したがって、データが ABC 領域をカバーしない場合でも AB 領域あるいは BC 領域の情報を組み合わせることにより一応 H_B と N の値を求めることができる。

しかし、本来ならば H_B の値にあわせて実験温度は選ぶべきものである；これまでの実験は室温近傍の温度でなされたものが多く、この場合おおむね $H_B < 0.4$ eV の結合強さのトラップ挙動の解析が可能である。それ以上の H_B の範囲を含む結合強さのトラップを解析する場合、一般には求めたい H_B の値がどの辺 (温度) にあるかがわかっていないわけであるから、例えば一定の加熱温度で加熱しながら水素放出ピーク温度 T_p を求め、 T_p との関係調べることになる⁽⁶⁻¹⁰⁾。

6.2 2種類のトラップの解析

鋼とくに高張力鋼とは点・線・面状の種々の欠陥を含ませることによって固溶硬化・加工硬化・析出硬化により強度を高め、さらに強度以外の性質 (低温脆性など) を損なわないように化学成分・加工熱処理などの処理の施された材料である。そして、材料科学とはこの強度-靱性バランスの最適化をもたらす欠陥導入の研究であるとも言える。鉄鋼中のこれらの種々の欠陥に水素はトラップされる (そのトラップされかたが水素脆化過程に影響を及ぼす) ので、鉄鋼における水素拡散過程の考察においては1種類のトラップの解析では不十分ということになる。ここではまず、2種類のトラップの解析を試みたこれまでの研究例に触れ、コメントを述べる。

6.2.1 定性的な解析の例とその意味

KUMNICK と JOHNSON⁽⁶⁻¹¹⁾ は、冷延アームコ鉄板及び焼鈍板の水素透過試験 (電気化学的方法) 結果を McNABB-FOSTER⁽⁶⁻⁷⁾ の計算に基づいて考察している。試料としては高純度アームコ鉄をまず焼鈍 (850°C, 4 h)

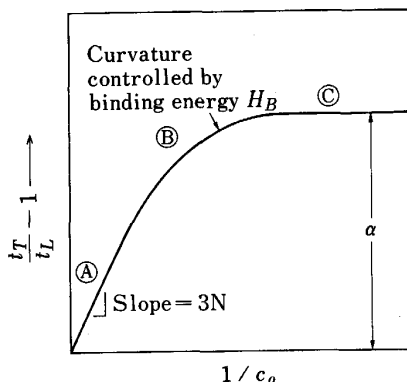
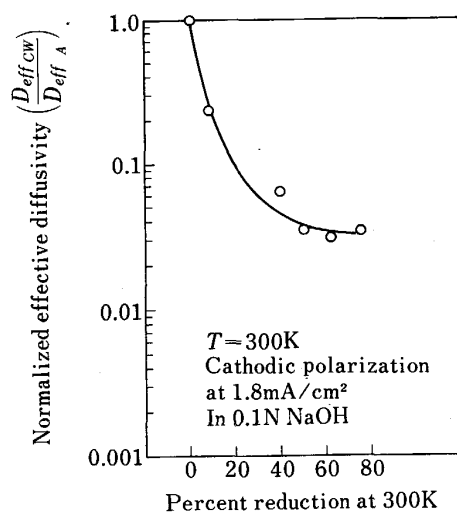


Fig. 6.1. Time lag as a function of solute hydrogen concentration c_0 (schematic).

した後種々の厚さに冷間圧延し、更に 100°C から 800°C の温度で焼鈍したものをを用いた。彼らはこの実験結果に基づいて、冷間加工により生じた水素トラップには二つのタイプがあることを見出している。Type 1 (Fig. 6.2 に示した 75% 加工で生じたもの) は 800°C (1 h) の焼鈍によつても消失せぬタイプであり、これは冷間加工の際に生じた Microvoid であると結論した。Type 2 (40% 以下の加工で生じたもの) は 100°C ないし 400°C (1 h) の回復温度での焼鈍により消失するものであり、これは冷間加工により形成された転位セル構造であると考えられる。

Microvoid 及び転位の水素トラップエネルギーは似た値をとる⁽⁴⁻⁹⁾⁽⁶⁻¹²⁾ ので、 $\theta_m \ll 1$ ($m=1, 2$) 近似が許される場合には、実質的に1種類のトラップとして取り扱える。上に示した二つのタイプのトラップと H_B と N に関しては十分な解析がなされていない。

Fig. 6.3 は TiC を含む鉄板の水素透過曲線であつて、前にのべた PRESSOUYRE と BERNSTEIN の報告⁽⁶⁻⁸⁾ からとつたものである。0.63% 以上の Ti を含む試料の曲線の形が、標準的な曲線 (Ferrovac 鉄) から著しく変化して立ち上がりが見えなくなり、あるいは2段になっているのは、それらの試料中の水素トラップに少なくとも2種類あつて一つは水素との結合エネルギー H_B が十分小さく試験温度 (室温) で水素を可逆的に捕獲するトラップ (これによつて立ち上がり開始が遅れる)、他は H_B が十分大きく ($H_B \geq 0.8$ eV) 水素を不可逆的に捕獲するトラップ (これによつてプラトーが低くなる；トラップが満席になると水素透過速度は2度目の上昇をする) であることを示唆している。実際彼らの用いた試料は室温で水素を可逆的に捕獲-放出するトラップ (固溶 Ti, コヒーレントな Ti 析出物, 転位) 及び不可逆的に



Suffix A: Denotes annealed state
Suffix CW: Cold worked state

Fig. 6.2. Anneal-recovery line of effective hydrogen diffusivity in cold worked armco iron.

捕獲するトラップ (インコヒーレントな Ti-地鉄界面) をともに含んでおり, その結果室温でのこの試料の水素透過が上に述べた挙動を示したものと解釈される. PRESSUYRE と BERNSTEIN はこれら 2 種類のトラップを含む系の解析のために平均的なトラップ占有率を¹⁴

$$\theta = F_r \theta_r + F_i \theta_i \dots\dots\dots (6.7)$$

のように定義し, θ の増加速度 $d\theta/dt$ が次式で表されると仮定した.

$$d\theta/dt = k c_L (1 - \theta) - p \theta \dots\dots\dots (6.8)$$

ここに, k 及び p は平均的な捕獲および放出の速度定数とでもいうべきパラメーターであるが, 個々の (つまり可逆的なトラップ (r) 及び不可逆的なトラップ (i) に関する) 速度定数 k_r, p_r, k_i ¹⁵ との関係は一般に定義できないものである. ただし彼らは, p についてだけは次のように表されると仮定している.

$$p = p_r \dots\dots\dots (6.9)$$

実は, (6.8) 式の仮定は誤りであることが後にわかる. 彼らは, 更に, (6.7) 式及び (6.8) 式の $d\theta/dt$ を 0 と置くことにより k/p と F_r, F_i, p_i との関係が次式のように求まるとしており, k/p は c_L の関数になっている.

$$k/p = k_r/F_r p_r + F_i/F_r c_L \dots\dots\dots (6.10)$$

(6.8) 式で k, p は元来 c_L によらないものとして考えたパラメーターであるから, その比 k/p が c_L に依存して変化してはならないはずである. この不合理の原因は (6.8) 式のように仮定したためである. なお, (6.9) 式は本来 $p = F_r p_r + F_i p_i = F_r p_r (p_i = 0)$ でなければならない¹⁶.

以上に述べた例の説明でわかっていただいたように, 1 種類のトラップを扱ったモデルを用いて現実の材料すなわち 2 種類以上のトラップを含む材料の問題を定量的に解析しようとするのは元来無理な話である. もう少し理に適った方法を 6.2.2 で述べる.

6.2.2 低水素濃度近似

いま求めたいものは 2 種類の (できればそれ以上の) トラップに関する水素-トラップ結合エネルギー, H_m , とトラップ密度, N_m , である. いま, 実験温度で水素

を可逆的に捕獲する浅いトラップ及び不可逆的に捕獲する非常に深いトラップを考える. すなわち, $m=r$ (浅いトラップ) 及び $m=i$ (深いトラップ) の 2 種類のトラップを考える. 解析の際に入ってくるパラメーター $\theta_L = c_L/N_L, \theta_m = c_m/N_m, N_L, N_m$ のうち N_L, N_m は与えられたものであるが, θ_L と θ_m は実験条件設定により H_m と N_m がやさしく求められるように定めてやることができる. $\theta_r \ll 1, \theta_i \leq 0.1$ となるように実験条件を設定することが, 試料に余計なダメージを与えて状態を変えてしまわないためにも望まれる. もつとも, 試料が十分に深いトラップを含んでおり, 実験温度において試料に含ませた水素が不可逆的に捕獲される場合, 平衡状態ではそのトラップは水素で完全に満たされてしまう ($\theta_i=1$) が, 試料に含ませる水素の濃度 c_L を十分低く選べば θ_i が大きくなる速度を十分低くおさえ θ_i が大きくならないうちに実験の重要部分 (水素透過実験であれば透過速度の立ち上がり過程, 水素高温放出実験であれば水素吸収過程) を終了するように実験設定することができる⁽⁶⁻¹³⁾.

2 種類のトラップ ((6.1) 式において $M=2; m=r$ (浅いトラップ) 及び $m=i$ (深いトラップ)) に関する低水素濃度 ((6.1), (6.2b) 式の解) θ_L ¹⁷ を水素透過方向の座標 ξ で微分することにより水素透過速度の Build-up $j(0, \tau) = [\theta_{L_0}^{-1} \partial \theta_L / \partial \xi]_{\xi=0}$ を求めることができる^{(6-14)¹⁸}.

$$j(0, \tau) = j_x + 2 \Sigma (-1)^n n^2 \pi^2 [\phi(s_n^-) \exp(-s_n^- \tau) + \phi(s_n^+) \exp(-s_n^+ \tau)] \dots\dots\dots (6.11)$$

ここに κ は実験温度で不可逆的に水素を捕獲するトラップの強さ¹⁹ であつて, 前出の $\bar{k}_m (m=i)$ と $\chi = (N_i/N_L) \bar{k}_i (a^2/D)$ の関係で結ばれている (D は水素の格子拡散係数). λ および μ は可逆的なトラップに関する捕獲及び放出のパラメーターであつて, 前出の $\bar{k}_m, \bar{k}_m (m=r)$ と $\lambda = (N_r/N_L) \bar{k}_r (a^2/D), \mu = \bar{k}_r (a^2/D)$, の関係で結ばれている. (6.11) 式右辺第一項 j_x はこの κ によつて決まるプラトー高さであつて,

$$j_x = \sqrt{\kappa} \sin h \sqrt{\kappa} \dots\dots\dots (6.12)$$

で与えられる. Fig. 6.4 に種々のトラップパラメーター χ, λ, μ の値に対して定まる $j(0, \tau) = J/J_\infty (J_\infty = D c_{L_0}/a)$ 曲線の例を示した. 十分大きい $\tau = Dt/a^2$ に対して $j(0, \tau)$ は

$$j(0, \tau) \approx j_x - 2 \pi^2 \phi(s_1^-) \exp(-s_1^- \tau) \dots\dots\dots (6.13)$$

で近似されるが, 実用鋼の場合¹⁰ さらに

$$s_1^- \approx (\chi + \pi^2) / (1 + \lambda/\mu) \dots\dots\dots (6.14)$$

$$\phi(s_1^-) \approx 1 / (\chi + \pi^2) \dots\dots\dots (6.15)$$

と書けるので, $j(0, \tau)$ は

$$j(0, \tau) \approx j_x - 2 [\pi^2 / (\chi + \pi^2)] \exp(-s_1^- \tau) \dots\dots\dots (6.16)$$

と表される. (6.16) 式において $\kappa=0$ とすると $j(0, \tau)$ は

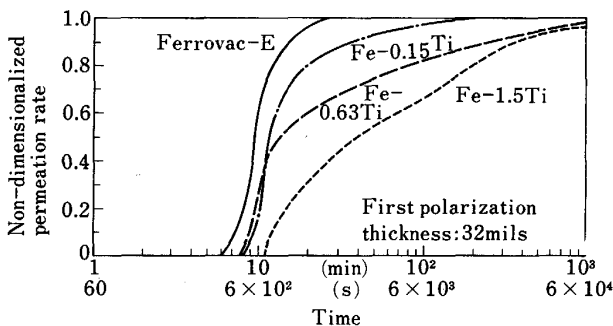


Fig. 6.3. Hydrogen permeation curve for steel specimen which contains reversible and irreversible traps for hydrogen.

$$j(0, \tau) \approx 1 - 2 \exp(-s_1^- \tau) \dots\dots\dots (6.17)$$

となるが, (6.17)式は水素透過速度に及ぼす可逆的トラップの効果が指数関数項の s_1^- の中に集約されている, あるいは有効拡散係数 D_r を

$$D_r = (s_1^- / \pi^2) D \approx D / (1 + \lambda / \mu) \dots\dots\dots (6.18)$$

として, 水素透過速度式

$$j(0, \tau) \approx 1 - 2 \exp(-\pi^2 D_r t / a^2) \dots\dots\dots (6.19)$$

の D_r の中に集約されていることを示している. 文献(6-14)に示したように, (6.19)式で表される $j(0, \tau)$ は $0.3881 \leq j(0, \tau) \leq 0.9856 (0.212 \leq \tau \leq 0.5)$ の範囲で非常に良い近似で

$$j(0, \tau) = (a / \sqrt{\pi D_r t}) \exp(-a^2 / 4 D_r t) \dots\dots\dots (6.20)$$

と書けるので, 実験データの $\log(J\sqrt{t}) - 1/t$ プロットの直線性の良さから水素透過実験条件(6.11b)式が成立しているかどうかを, またプロットの勾配から有効拡散係数 D_r を評価できる (Fig. 6.5). さて, 不可逆的トラップ (κ) の効果はこの $\log(J\sqrt{t}) - 1/t$ プロットの t の大きい部分で直線からのずれをもたらすが, $\kappa < 1$ の場合実質上ずれはないので $\kappa = 0$ の場合と同様にこのプロットの勾配から有効拡散係数 D_{eff} を評価できる (Fig. 6.6 及び Fig. 6.7). この方法で求めた有効拡散係数は下に述べる Time lag 法による有効拡散係数と, $\kappa < 1$ の場合とよく一致するが, $\kappa > 1$ の場合上に述べた $\log(J\sqrt{t}) - 1/t$ プロットの直線性からのずれに応じて一致が悪くなる.

Time lag 法⁽⁶⁻¹⁵⁾ から求まる水素の有効拡散係数 D_T は

$$D_T = D / [(1 + \lambda / \mu) F(\kappa)] \dots\dots\dots (6.21)$$

$$F(\kappa) = (3/\kappa)(\sqrt{\kappa} \tanh \sqrt{\kappa}) \dots\dots\dots (6.22)$$

で与えられることが報告されている⁽⁶⁻¹⁶⁾.

以上に述べたように, 2種類のトラップを含む系の解析を McNABB-FOSTER のモデルで解析するのは, 特定の場合を除いて無理である. この場合, (6.1), (6.2)式の成立の前提条件に戻って考えて, 上に述べた低水素濃度近似解析により定量解析の有効な第一歩が開けるものと考えられる.

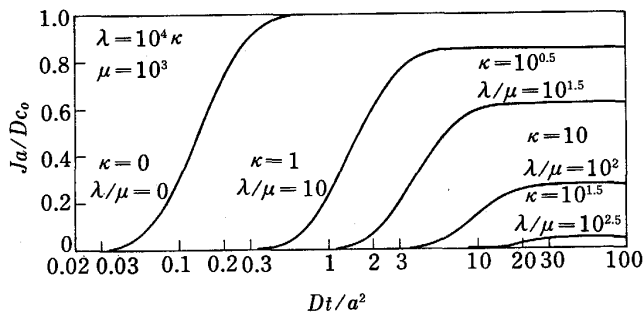


Fig. 6.4. Influence of κ , λ and μ on permeation characteristics.

室温において不可逆的に振舞うトラップと水素の結合エネルギーの評価には水素高温放出実験による解析が必要である⁽⁶⁻¹⁰⁾.

† H_B を(6.3)式のように定義するならば, H_B は格子間位置の谷間とトラップ位置の谷間の間の Gibbs の自由エネルギー差でなければならない. この自由エネルギー差は, エントロピー項 (=束縛エネルギー差) を勘定からはずした量である. 実験的にはパラメーターの温度依存からエネルギーを求める⁽⁶⁻¹⁰⁾ ことが多いので, 温度にだいたい比例するエントロピー項を \exp の前に出した方が便利である. しかし, エントロピー項を正確に求めるには, 格子間位置の谷間におけ

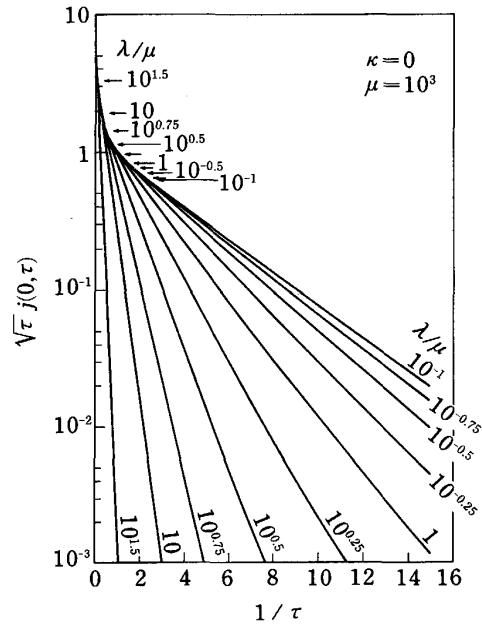


Fig. 6.5. $\log \sqrt{\tau} j - 1/\tau$ relation as influenced by λ/μ . Case $\kappa = 0$.

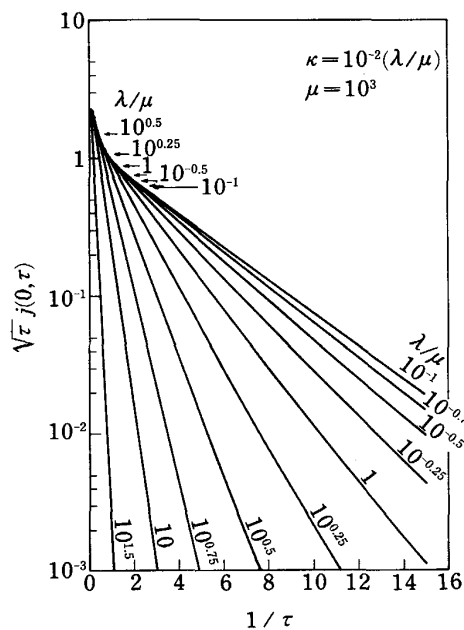


Fig. 6.6. $\log \sqrt{\tau} j - 1/\tau$ relation as influenced by λ/μ . Case $\kappa = 10^{-2} (\lambda/\mu)$.

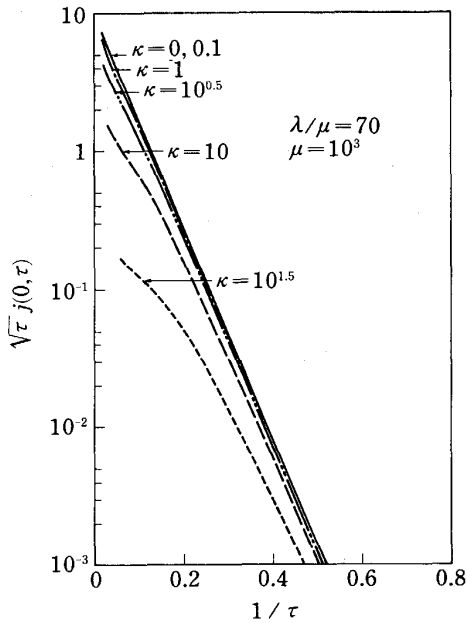


Fig. 6.7. Deviation from linearity of $\log \sqrt{\tau} j - 1/\tau$ plot for large x .

る水素の振動とトラップ位置の谷間での振動の違いの有様がわかっていなければならないが、これをいろいろなトラップについて書き下ろすことは現在の知識では不可能であるので、普通無視している。結局 H_B は格子間位置の谷間とトラップ位置の谷間の間のエンタルピー差で、これを結合のエンタルピー、あるいはより簡単に、結合エネルギーと呼んでいる。

- t2 ORIANI は、動的平衡の条件として、(水素濃度変化の最も大きい) 水素侵入面直下 $1/10$ の厚さ領域の水素透過時間内にトラップからの十分な放出が終わる条件を考えた; この Criterion によれば 300 K で $H_B < 0.7$ eV (この際、ORIANI は典型的な値として Trap coverage $\theta = 0.1$ を仮定している) のトラップに対してだけ彼のいう動的平衡の条件が満足される。
- t3 室温において不可逆的な (H_B の非常に大きい) トラップ (TiC-地鉄界面はこの種のトラップサイトの例である) を含む解析の場合ですら誤つて McNABB-FOSTER の式の形の変形したものによる取扱い⁽⁶⁻⁸⁾ をしている。
- t4 θ_m 及び $F_m(m=r, i)$ はそれぞれトラップ m の水素占有率及び密度の割合 ($F_r + F_i = 1$)。添え字の r 及び i はそれぞれ可逆的なトラップ及び不可逆的なトラップであることを表している。
- t5 k_r, p_r, k_i と前出の $\bar{k}_m, \bar{k}_m(m=r, i)$ と $\bar{k}_r = N_i k_r, \bar{k}_r = p_r, \bar{k}_i = N_i k_i$ の関係で結ばれている。
- t6 パラメーター $Z_m (= k_m, p_m, m=r, i)$ の平均値 Z を(6.7)式のように $Z = F_r Z_r + F_i Z_i \dots \dots \dots (6.7a)$ と定義し、この関係を用いれば k/p は $k/p = k_r/p_r + (F_i k_i)/(F_r k_r) \dots \dots \dots (6.10a)$ で与えられることがわかる。
- t7 厚さ a の板厚方向 x の 1 次元拡散を考え、無次元化 $\xi = x/a, \tau = Dt/a^2$ の下で初期及び境界条件: $\theta_i(\xi, \tau) = \theta_r(\xi, \tau) = \theta_l(\xi, \tau) = 0 \quad (\tau \leq 0) \dots \dots \dots (6.11a)$
 $\theta_l(0, \tau) = 0, \theta_l(1, \tau) = \theta_{l_0} \quad (\tau > 0) \dots \dots \dots (6.11b)$ の下で(6.1), (6.2b)式の解を考える。
- t8 $j(0, \tau)$ は $J_{\infty} = Dc_{L0}/a(c_{L0} = N_L \theta_{L0})$ で無次元化された水素透過速度 $J, j(0, \tau) = J/J_{\infty}, \phi(s_n^{\pm})$ 及び s_n^{\pm} は次式で与えられる:
 $\phi(s_n^{\pm}) = (\mu - s_n^{\pm}) / s_n^{\pm} (s_n^{\pm} - s_n^{\mp}) \dots \dots \dots (6.11c)$
 $s_n^{\pm} = (1/2) \cdot (n^2 \pi^2 + x + \lambda + \mu \mp \sqrt{(n^2 \pi^2 + x + \lambda + \mu)^2 - 4\mu(n^2 \pi^2 + x)})$
- t9 ここに言うトラップの強さとは、トラップチャンスの多さをしめすパラメーターという意味であつて、水素-トラップ結合の強さ(結合エネルギー)ではない。念のため。
- t10 実用鋼の場合可逆的なトラップ密度が大きく、 $(\pi^2 + x)/(\lambda + \mu) \ll 1, \mu < \lambda$ が成り立つので $s_1^- \approx (\pi^2 + x)/(1 + \lambda/\mu)$ 。一方 $s_1^- s_1^+ = \mu(\pi^2 + x)$ の関係を用いて $\phi(s_1^-) = (\pi^2 + x)^{-1} [s_1^+ (\mu - s_1^-)] / [\mu(s_1^+ - s_1^-)] \approx 1/(\pi^2 + x)$ となる。

文 献

- (6-1) K. W. KEHR: Hydrogen in Metals I, Topics in Applied Physics, Vol. 28 (1978), ed. by J. VOLKL and G. ALEFELD, p. 197, J. VOLKL and G. ALEFELD: 同上, p. 321
- (6-2) Ch. A. WERT: Hydrogen in Metals II, Topics in Applied Physics, Vol. 29 (1978), ed. by J. VOLKL and G. ALEFELD, p. 305
- (6-3) R. A. ORIANI: Acta Metall., 18 (1970), p. 147
- (6-4) S. M. MEYERS, S. T. PICAUX and R. E. STOLTZ: J. Appl. Phys., 50 (1980), p. 5710
- (6-5) S. M. MEYERS, D. E. AMOS and D. K. BRICE: J. Appl. Phys., 47 (1976), p. 1812
- (6-6) G. R. CASKEY and W. L. PILLINGER: Metall. Trans. A, 6 (1980), p. 467
- (6-7) A. McNABB and P. K. FOSTER: Trans. Metall. Soc. AIME, 227 (1963), p. 618
- (6-8) G. M. PRESSOUYRE and I. M. BERNSTEIN: Metall. Trans. A, 9 (1978), p. 1571
- (6-9) A. J. KUMNICK and H. H. JOHNSON: Acta Metall., 28 (1980), p. 33
- (6-10) M. IINO: Metall. Trans. A, (投稿中)
- (6-11) A. J. KUMNICK and H. H. JOHNSON: Metall. Trans., 6 (1974), p. 1199
- (6-12) C. M. STURGES and A. P. MIDOWNIK: Acta Metall., 17 (1969), p. 1197
- (6-13) M. IINO: Metall. Trans. A, 12 (1981), p. 2131
- (6-14) M. IINO: Metall. Trans. A, 16 (1985), p. 401
- (6-15) H. S. CARSLAW and J. C. JAEGER: Conduction of Heat in Solids (1959), p. 387 [Clarendon Press, Oxford]
- (6-16) M. IINO: Acta Metall., 30 (1982), p. 367

7. 水素脆化モデルに関するコメント

第 2 章において、水素脆化の機構に関する諸仮説を紹介し、全体の流れについて述べた。現在なすべきことは、新しいモデルの提案よりむしろこれまでに提案された諸仮説の間の関係づけと整理である。これまでに、自説に合致しないものの批判はあつたし、それはそれである段階には必要な仕事であるが、それが相互に散漫に終わってしまうと却つて混乱に導くからである。この意味で、BEACHEM が、容易すべりモデルは水素吸着仮説 (Petch-Stable 他) 及び下に述べる意味の“脆化”モデル以外のすべての理論と相容れる (むしろ補う) と主張している点に注目したい。第 2 章に述べた BEACHEM の容易すべりモデルは、転位による水素輸送機構 (Bastien-Azou) に、水素によつて転位がすべるに要する応力が減少するという要素をつけ加えたものであるから、このモデルはもし水素による転位のピン止め効果のために転位が運動しにくくなり推積して“脆化”するという理論があるとすれば、この理論とだけ相容れない、これ以外のすべての理論とは共存できるわけである。

更に BEACHEM は、上に述べた彼のモデルは原子間凝集力低下説 (TROIANO, ORIANI) とは、この理論が (モード I 応力下で) 水素が原子間凝集力を低下させる直接的効果であるのに対して、水素が転位をすべりやすくし、

すべり帯を局所化し、これが逆に多量の水素原子を“脆化”域に集中させるという機構を通じて割れ伝播に必要な応力を低くする“間接的効果”であるという違いはあるにせよ、本質的には同じ主張であると拡張解釈している。

この容易すべりモデルは、“脆化”域の中で進行する破壊の内容は特に選ばない。しかし、破壊機構に関する理論を考える以上 Opening mode 及び Shear mode の変形に対する臨界応力のいわば比が問題になる；この比に及ぼす水素の影響こそ本来観察すべき重要な項目のはずである。この意味で“脆化”域の中で起こる破壊モードを考えずに議論を進めるのは無用の曖昧さを残し、結局後に禍根を残すことになる。b. c. c. 金属の低温脆性の議論においては、き裂先端に許される変形モード及び実現する破壊モード（へき開か延性か）が最大の問題であり、へき開破壊が抑えられて延性破壊に転ずれば工業的には解決であった。水素誘起脆性の場合には、水素によつて延性破壊自身の発生、進展が助長されることがこれまでの観察によりわかつてきたため上述の BEACHEM の拡張解釈が無意味でなくなつただけのことであつて、破壊機構の議論が破壊モードの考察なしに進められても結局後戻りすることになるのである。

ROBERTSON ら⁽⁵⁻²¹⁾ は、第 5 章に述べた観察結果に基づいて、Ni の場合水素誘起割れは、粒内割れであれ粒界割れであれ、Localized rupture mechanism で進展し、(モード I 変形に対する) 原子間凝集力によるのではないと述べている。鉄の場合は、純度、温度および応力状態によつてへき開破壊および延性破壊の両方が起こることが観察されている；十分純度の高い鉄の場合水素誘起割れは室温において延性破壊で進展するが、炭素その他の不純物が十分多い鉄の場合⁽⁴⁻¹⁵⁾⁽⁴⁻²¹⁾⁽⁴⁻²⁶⁾ また十分に高い三軸応力下に置かれた鉄の場合⁽⁷⁻¹⁾、室温でもへき開破壊で進展しうる。この場合 Localized rupture mechanism 及び原子間凝集力低下仮説は共に必要なモデルとなりうる。

話を少し進めよう。水素は、固体内では弾性相互作用によりき裂先端域に集積し、電子的相互作用によつてこの原子間凝集力に影響を与え、固体表面では化学吸着し、同様に電子的相互作用によつて表面の凝集力に影響する。これらの点に着目した仮説がそれぞれ原子間凝集力低下仮説 (TROIANO, ORIANI) 及び水素吸着仮説 (Petch-Stable) であつて、この二つは元来同一起因の効果である。二者択一の性質のものではない。ただ、外表面への水素吸着挙動及びその効果は環境中の不純物成分の影響を受けやすく、理論的には同一起因の両仮説の同一性の実験的証明はしばしば困難である。

文 献

- (7-1) 北島一徳: 日本鉄鋼協会遅れ破壊部会報告 (1975), p. 35

8. ま と め

鉄鋼の水素誘起脆性の本質を明らかにし、かつ現実に生じている鉄鋼の水素脆化にからむ問題解決の指針を求めめるために、これまでに多くの研究がなされている。第 2 章に述べたいくつかの水素脆化モデルないし仮説は、非常に抽象的で一見役にたちそうにないように見えるものをも含めて、これまでに人類がこの問題の解決に傾けた知性の諸表現を整理する道標としてまあまあ納得できるものばかりであることに気付く。幾多の論争を経て、現在では水素脆化進展の速さをも説明できるものとして、転位による水素の運搬また同時に水素による転位易動度の増大という相互に強め合う二つの要素が水素脆化の進展に切つても切り離せない過程であり、従つてこれらの要素がモデルの中に入っていなければならないと、考える研究者が増えている。

鉄鋼中には、転位以外にも水素と相互作用を及ぼし合ういろいろな欠陥が含まれている。問題の大きい高強度鋼は、種々の密度 N の点欠陥 (固溶硬化)、線欠陥 (高密度転位による強化)、面欠陥 (結晶粒微細化による強化、析出強化) など諸欠陥の導入によつて生まれた材料である。水素はこれらのすべての欠陥といろいろな大きさの相互作用をもつ。水素が転位 ($H_B \approx 0.28$ eV) に運ばれてこれらの諸欠陥 (これらも H_B の大きさに応じた量の水素をかかえている) に遭遇するとき、最低の知識として、水素がどちらの方向にもらわれていくかを知らなければ、上に述べたモデルは役に立たないものになる。ところが、この H_B 及び N をこの目的の議論に耐える精度で求める方法論が現在まだ確立していない。この定量的ないし解析的側面の導入部分については以上に紙面の許す限り述べた。高温加熱による水素放出ピーク温度と水素トラップ結合エネルギーの関係については別の機会に述べることとする。

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、また更に f. c. c. 金属の水素誘起脆性についてもその概要を述べた。b. c. c. Fe の場合と同様に、f. c. c. 金属の場合にも、転位による水素の輸送及び水素による転位の活性化を示す実験事実がこれまでに報告されているが、その機構に関しては b. c. c. Fe の場合より更に不明な点を残している。両金属中の水素拡散の活性化エネルギーの著しいコントラスト、また水素化物形成傾向の違いが両金属中の水素-転位相互作用機構の違いをもたらし因子として本質的な役割を果たしているのか否かまず明らかにする必要がある。

「鉄鋼中の水素-欠陥相互作用と水素誘起脆性 (1)」は、「鉄と鋼」第 74 年第 4 号 (1988 年 4 月号) に掲載しています。目次は以下のとおりです。

1. はじめに

-
- 2. 鋼の水素脆化機構の理解の進化
 - 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
 - 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
 - 4・2 転位のすべり挙動に及ぼす水素の影響
-