

# 応力勾配と塑性変形により促進される鋼中の水素拡散挙動の可視化

長尾 彰英\*・倉本 繁\*<sup>2</sup>・菅野 幹宏\*<sup>2</sup>・白神 哲夫\*<sup>3</sup>

Visualization of Hydrogen Diffusion Promoted by Stress Gradient and Plastic Deformation in Steels

Akihide NAGAO, Shigeru KURAMOTO, Motohiro KANNO and Tetsuo SHIRAGA

**Synopsis** : Delayed fracture in steel has been correlated with concentration of hydrogen to the point of crack initiation. In the present study, effects of plastic deformation and stress gradient on hydrogen diffusion in carbon steels were studied with hydrogen microprint technique (HMT), which can visualize points of hydrogen emission as silver particles superposed on the microstructure. Three kinds of carbon steels, 0.002% C steel, 0.45% C steel, and 0.85% C steel were prepared and behavior of hydrogen transport was studied during tensile deformation and under bending stress. Hydrogen was transported to the surface with gliding dislocations during tensile plastic deformation in ferrite. In pearlite, however, behavior of hydrogen, which was transported along carbide or carbide–ferrite interfaces, was irrelevant to tensile plastic deformation. Behavior of hydrogen transport under various stress gradient was also studied in 0.002% C steel. Stress was applied by using a four-point bending tool, and hydrogen emission was visualized in the area applied with maximal tensile stress. It was demonstrated that even elastic stress gradient promoted hydrogen transport and the amount of hydrogen transport was increased with an increase in stress gradient. Hydrogen transport in the plastically bent specimen is expected to be based on the mixed mechanism, including hydrogen transport by moving dislocation, hydrogen diffusion by stress gradient, and hydrogen diffusion along dislocation core. These factors were separately visualized by applying HMT to the specimens prepared in appropriate testing conditions.

**Key words** : hydrogen diffusion; carbon steel; hydrogen microprint technique; stress gradient; plastic deformation; dislocation.

## 1. 緒言

鉄鋼には使用を開始してからある時間経過後に突然破壊を生ずる「遅れ破壊」と呼ばれる現象が知られており、主として高強度鋼で問題となっている。この遅れ破壊に関する精力的な研究<sup>1-3)</sup>の結果、遅れ破壊は、水素が材料表面から侵入してクラック先端などの応力集中部に拡散・集積し、マイクロクラックが発生・伝播して破壊に至る現象であるとして定性的に説明されている。さらに、定量的な観点から遅れ破壊が生じる限界水素量を求める試み<sup>4)</sup>がなされた例もあるが、試験片全体の水素量の評価に留まっており、実際の遅れ破壊で問題となる鋼中の応力集中部における局所的な水素の挙動や濃度が実験的に明らかにされた例は無い。これは、通常の方法では他の元素に比べて水素の局所的分布を解析することが困難であるためである。

水素の局所的分布を解析する手法としては、トリチウム電顕オートラジオグラフィ法、トリチウム・ラジオルミノグラフィ法、二次イオン質量分析法 (SIMS)、走査型光電子化学的顕微鏡法 (SPEM)、水素マイクロプリント法 (HMT) などがある。トリチウム電顕オートラジオグラフィ法<sup>5)</sup>は特に水素のトラップサイトの観察をすることに適している。ト

リチウム・ラジオルミノグラフィ法<sup>6)</sup>はトリチウムの二次元分布と同時にトリチウムの濃度も計測することが可能な手法である。SIMS<sup>7)</sup>は深さ方向の水素の分析が可能であるという特徴を有しており、またSPEM<sup>8,9)</sup>は水素の放出箇所をリアルタイムでその場観察することができる手法であるが、これらの手法はトリチウムを用いた上述の手法に比べて分解能が低いという欠点を持つ。これらの手法に対してHMT<sup>10,11)</sup>は、金属材料内から放出される水素と試料表面に密着させた原子核乳剤中の臭化銀との化学反応を用いて、水素放出箇所を組織と対応させて銀として捉える手法であり、その原理上極めて感度、分解能が高く、更に実験をする上で特殊な設備を必要としない手法である。これまでにHMTを用いて水素を可視化することによって、二相ステンレス鋼<sup>10,11)</sup>・オーステナイト系ステンレス鋼<sup>11,12)</sup>・炭素鋼<sup>11,13,14)</sup>で水素の拡散経路を示した例が報告されている。しかしながら、遅れ破壊の発生に大きく関与すると考えられる応力集中部へ拡散して集積する水素の挙動を調べた例は報告されていない。

応力が鋼中水素の拡散挙動に及ぼす影響について、Bockris<sup>15)</sup>らは弾性域内の引張・圧縮応力が材料内の水素に及ぼす影響を調べ、弾性応力は水素の溶解度に影響を及

平成11年9月14日受付 平成11年10月25日受理 (Received on Sep. 14, 1999; Accepted on Oct. 25, 1999)

\* 東京大学大学院生 (Graduate Student, The University of Tokyo)

\* 2 東京大学大学院工学系研究科 (Graduate School of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo Bunkyo-ku Tokyo 113-8656)

\* 3 NKK総合材料技術研究所 (Materials & Processing Research Center, NKK Corp.)

ばすものの、拡散係数には影響を及ぼさないことを報告している。一方、Johnsonら<sup>16)</sup>は応力勾配が存在する場合の遅れ破壊挙動と水素の関係について検討し、水素が応力誘起拡散によって集積した箇所にはクラックが発生するという説を提唱しており、また横堀ら<sup>17)</sup>は数値解析法により三軸弾塑性応力場の最大応力領域（弾塑性境界）に水素が拡散集積するとの計算結果を出している。しかしながら、水素が引張応力場に拡散する挙動を実験的に調べた研究例は特殊な例<sup>18)</sup>を除くとほとんどない。また、Bastien<sup>19)</sup>は、鋼が塑性変形すると水素が転位によって運搬されるという説を提唱しており、応力集中部近傍での塑性変形が生じなければ遅れ破壊は発生しないと主張している。これと関連して、小山ら<sup>20)</sup>や著者ら<sup>21)</sup>は、HMTによってアルミニウムなどにおける変形時の水素の放出を可視化し、水素が転位によって運搬されることを実証した。しかし、鋼中の水素に関しては塑性変形時における水素の挙動を可視化することによって調べた研究例は報告されていない。

以上のように応力勾配や塑性変形が鋼中の水素の拡散挙動に影響を及ぼし遅れ破壊の機構に深く関与しているならば、このような水素の拡散挙動を可視化することによって詳細に検討することは有意義であろう。そこで本論文ではHMTを用いて、まず塑性変形時におけるアルミニウム中の水素の拡散挙動を可視化した手法<sup>20,21)</sup>に倣い、鋼中の水素の拡散挙動に及ぼす塑性変形の影響を調べた。次に四点曲げジグを用いて試料に曲げ応力を負荷することにより、水素の拡散挙動に及ぼす応力勾配の影響を調べた。

## 2. 水素の挙動に及ぼす引張塑性変形の影響

### 2.1 実験方法

供試材として全面フェライト組織である0.002% C鋼とフェライト+パーライト組織である0.45% C鋼、全面パーライト組織である0.85% C鋼の3種類を用いた。0.002% C鋼、0.85% C鋼は熱間圧延板をそのまま使用し、0.45% C鋼に関しては熱延板に850°Cにおいて30 min保持した後に空冷する焼きならし処理を施した。これらの試料から平行部1.8×5×10<sup>1</sup> mmの板状引張試験片を作製した。各供試材の化学成分をTable 1に、電解研磨後の組織をFig. 1に示す。パーライト部は電解研磨を施した際の凹凸を反映して、セメント相が白くフェライト相が黒く観察される。各試験片の表面に湿式研磨・電解研磨を施した後、試料内の水素量を増加させることを目的として、研磨面を耐酸性の合成ゴムで被覆した状態で1.4 NのHCl中に30 min浸漬して、研磨面反対側から水素を導入した。3 min後に合成ゴムを剥離して、研磨面に原子核乳剤（Ilford L-4, 4倍希釈）をワイヤループ法<sup>22)</sup>によって塗布し、30 min自然乾燥させた。原子核乳剤が乾燥した後、インストロン型引張試験機により所定量の塑性変形を与え（初期歪み速度：

Table 1. Chemical compositions (mass%).

Steel	C	Si	Mn	P	S
0.002% C	0.0017	<0.01	0.15	0.015	0.0048
0.45% C	0.45	0.25	0.44	0.014	0.0015
0.85% C	0.84	0.19	0.74	0.013	0.0013

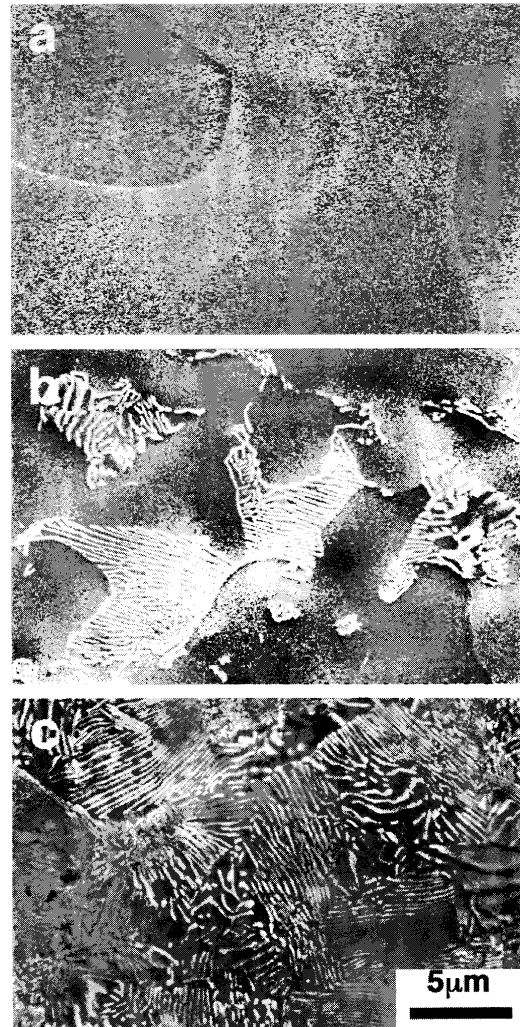


Fig. 1. SEM micrographs of specimens after electropolishing. (a): 0.002% C, (b): 0.45% C, (c): 0.85% C.

0.0017/s), 除荷後、定着液 (Ilford Hypam Fixer) に3 min浸漬することによって、乳剤中の水素と反応しなかった臭化銀を溶解除去した。なお試料の防食を目的として乳剤希釈時、定着液作製時には水の代わりに10 mass% NaNO<sub>2</sub>水溶液を使用した。定着処理後、定着液を洗い流すことを目的として10 mass% NaNO<sub>2</sub>水溶液に1 min浸漬し、さらにNaNO<sub>2</sub>の除去を目的として試料の水洗を行った後、乾燥させて、エネルギー分散型X線分析装置 (EDXS) 付きのナチュラル走査型電子顕微鏡を用いて加速電圧20 kVにて試料表面の観察を行った。Fig. 2に上記試験の手順を示す。

### 2.2 実験結果

Fig. 3に全面フェライト組織となっている0.002% C鋼

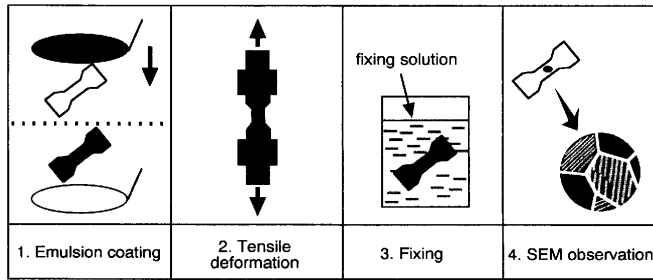


Fig. 2. Procedure of hydrogen microprint technique (HMT) to visualize hydrogen emission during tensile deformation. Before emulsion coating, the electropolished side of specimens was covered with protective film and immersed in 1.4 N HCl solution to introduce hydrogen from the opposite side of observation.

に引張変形を与えた際の水素の放出挙動を示す。変形を10%以上 (Fig. 3(c), (d)) 与えると、表面上に白い粒子が観察された。Fig. 4に Fig. 3(c), (d) 上に観察される白い粒子のEDXS分析結果の一例を示す。Fig. 4より白い粒子は銀であることが確認され、各粒子の位置が水素の放出箇所に対応していると考えられる。Fig. 3より、水素の放出は変形量が大きくなるほど促進されることも明らかである。この結果は著者らが純アルミニウムを用いて検討した結果<sup>21)</sup>と似ているが、放出箇所に着目すると異なる点も認められた。すなわち純アルミニウムにおいては、引張変形させると水素がすべり線や粒界に沿って放出された<sup>21)</sup>のに対して、本研究では特にそのような傾向は見られなかった。これはアルミニウム中の水素の格子拡散速度 (室温における拡散係数:  $8.3 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ <sup>23)</sup>) に対し、フェライト相中の水素の格子拡散速度は大きい (室温における拡散係数:  $9.0 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ <sup>23)</sup>) ことにより、転位によって試料表面に運搬される水素の他に、格子拡散によって表面に放出される水素も多いためと考えることができるが、パイプ拡散の影響も含めて詳しくは4.2で考察する。

Fig. 5に全面パーライト組織となっている0.85% C鋼に引張変形を与えた際の水素の放出挙動を示す。0.002% C鋼の場合と異なり、変形を与えなくても水素の放出が認められた (Fig. 5(a))。水素の放出箇所は主としてセメンタイト上とフェライト/セメンタイト界面であったが、この結果はLuppoら<sup>13)</sup>やLuuら<sup>14)</sup>の結果と一致する。これはフェライトとセメンタイトの界面には水素がトラップされやすく<sup>24,25)</sup>、また同時に可逆的に水素を放出する<sup>25,26)</sup>という報告を考慮すると、本研究でもそのような水素が試料表面に放出されたものと考えられる。この試料に20%まで変形を与えても (Fig. 5(b))、無変形の試料と比較して水素の放出挙動に大きな差異は認められなかった。

Fig. 6に初析フェライトとパーライトの混合組織となっている0.45% C鋼に引張変形を与えた際の水素の放出挙動を示す。0.85% C鋼 (全面パーライト組織) と同様にパー

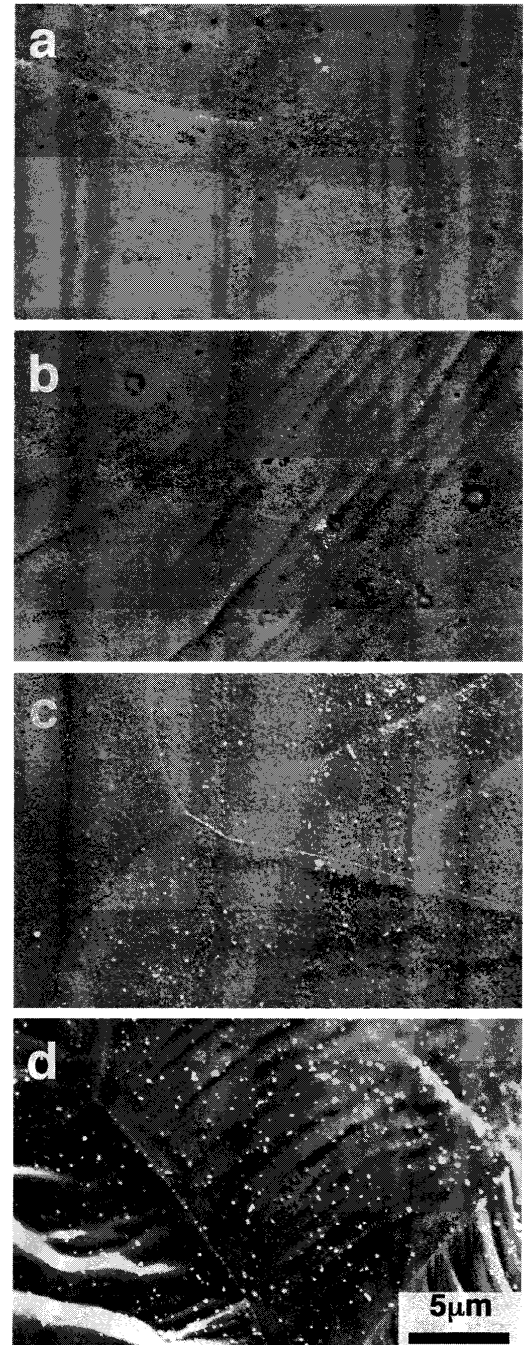


Fig. 3. Effect of tensile plastic deformation on hydrogen emission in 0.002% C steel. Specimens were strained by (a): 0%, (b): 5%, (c): 15%, and (d): 20%.

ライト組織となっている部分では無変形でも主としてセメンタイト上とフェライト/セメンタイト界面に水素の放出が観察されたが、初析フェライト上には水素の放出をほとんど確認できなかった (Fig. 6(a))。この試料に20%の変形を与えると、無変形の試料と比較して、0.85% C鋼と同様にセメンタイト上とフェライト/セメンタイト界面から放出される水素の量に大きな差異は認められなかったものの、初析フェライト上には0.002% C鋼 (全面フェライト組織) と同様に水素の放出が確認された (Fig. 6(b))。以上

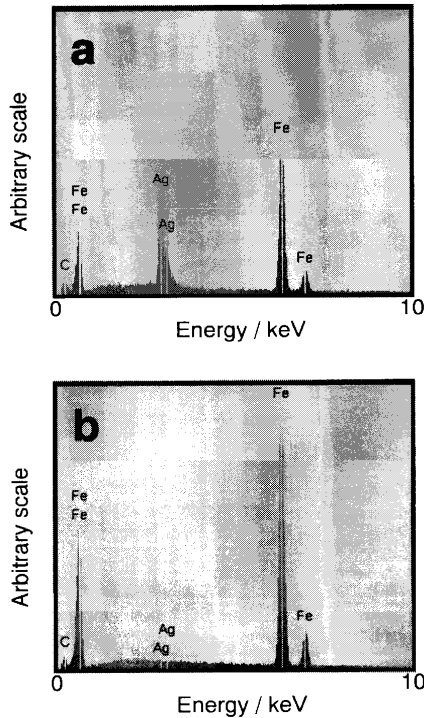


Fig. 4. Examples of EDXS spectrum (a): on the white particles shown in Fig. 3(c, d) and (b): on matrix.

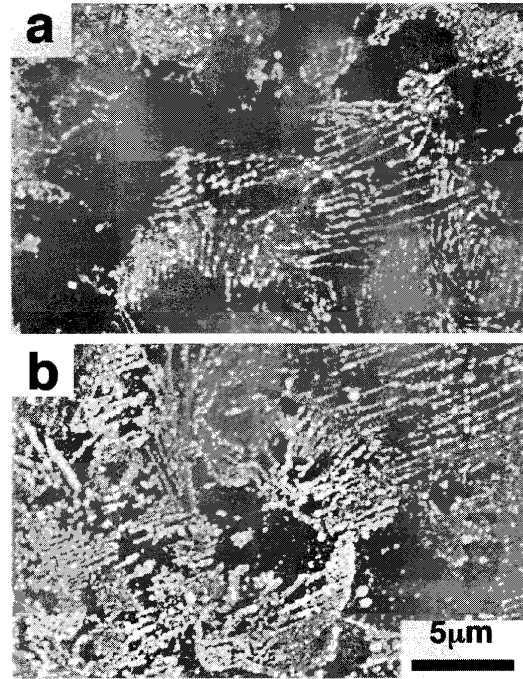


Fig. 6. Effect of plastic deformation on hydrogen emission in 0.45% C steel. Specimens were strained by (a): 0% and (b): 20%.

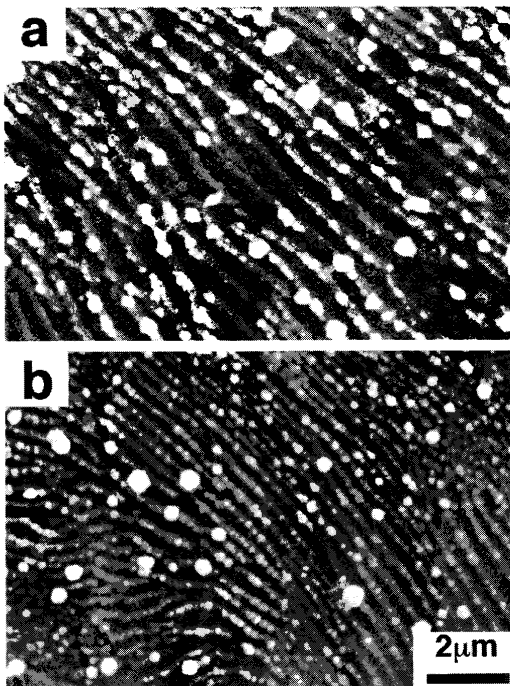


Fig. 5. Effect of plastic deformation on hydrogen emission in 0.85% C steel. Specimens were strained by (a): 0% and (b): 20%.

のようにこの 0.45% C 鋼においてはフェライトとパーライトの混合組織となっていることを反映して、それぞれの組織に特徴的な水素の放出挙動が同時に認められた。

### 3. 水素の挙動に及ぼす応力勾配の影響

#### 3.1 実験方法

供試材には 0.002% C 鋼を用い、2・1 と同一の熱延板から  $1.8^1 \times 15^w \times 65^l$  mm の板状試験片を作製し、湿式研磨・電解研磨後、研磨面を耐酸性ゴムで被覆して研磨面反対側から陰極水素チャージ (1 N  $H_2SO_4$ , 0.1 mA/mm<sup>2</sup>, 30 min) によって水素を導入した。水素チャージ終了後、ゴムを剥離し、チャージ終了 3 min 後に研磨面に原子核乳剤を 2・1 と同様に塗布した。30 min の乾燥後に乳剤塗布面に引張応力が負荷されるように四点曲げジグによって拘束した。四点曲げ試験片表面中央部における最大引張応力が 80 MPa, 160 MPa, 220 MPa となるように曲げたわみ量を変化させて、種々のレベルの応力勾配が生じるようにした。なお引張試験により求めた本試料の耐力は 207 MPa であったため、220 MPa の応力を負荷した試料の表面近傍では塑性変形が生じていることになる。各々の応力勾配下において試料を最大 168 h ジグに拘束した後、荷重を除荷して 3 min 後に 3 min の定着 (Konica Fix)、水洗処理に供した。以上の各処理において、防食のため 2・1 と同様に 10 mass%  $NaNO_2$  水溶液を使用した。ここでは、2・1 の実験と比較して乳剤塗布から定着処理までの時間が長くなり、乳剤に対する光の影響が無視できなくなる可能性も考えられたため、念のためいずれの実験も暗室内で実施した。また比較試験として応力を負荷せずに放置する試験も行った。そして、2・1 と同様に EDXS 付きのナチュラル走査型電子顕微鏡を用いて加速電圧 20 kV にて試料引張応力面の中央部 (引張応

力が最大となる部分)の観察を行った。Fig. 7 に上記試験の手順を示す。

### 3.2 実験結果

Fig. 8 に水素の放出挙動に及ぼす弾性応力勾配の影響を示す。応力勾配の有無に関わらず、放置時間が長くなると共に引張応力面に放出される水素量が増大した。さらに同一時間で比較した水素放出量の差も時間と共に増大した。Fig. 9 に水素放出挙動に及ぼす負荷応力レベルの影響を示

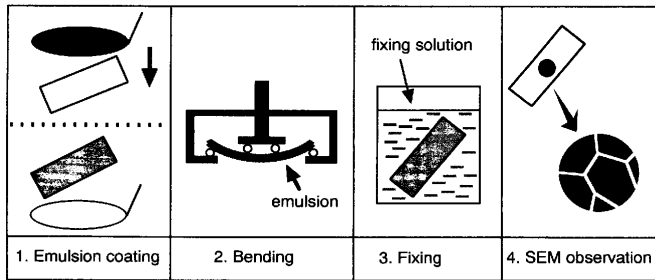


Fig. 7. Procedure of HMT to visualize hydrogen emission under stress gradient. Before emulsion coating, the electropolished side of specimens was covered with protective film and cathodically charged with hydrogen from the opposite side of observation.

す。同一応力負荷時間で比較すると、Fig. 8(e), Fig. 9(a), Fig. 8(f), Fig. 9(b) と負荷応力の増加に伴い応力勾配が大きくなるにつれて、引張応力面に放出される水素量も増加することが明らかである。また、粒内だけでなく粒界上に放出される水素量も増加している。Razzini ら<sup>9)</sup> は三点曲げ応力の増大に伴う水素の放出挙動を SPEM を用いて可視化して、塑性域まで変形させると、最も応力が高く最も多くの転位が導入された箇所にも水素が集積することを示した。本研究においても、塑性域まで応力を負荷すると多くの水素が放出された (Fig. 9(b)) が、弾性域内の応力負荷による応力勾配の存在下においても水素が引張応力面から放出された (Fig. 8)。また、Razzini らの手法は分解能が十分に高くないために組織と水素の集積との対応を明らかにできていない。本研究で使用した HMT は感度や分解能が十分に高いために、水素の拡散に対する応力勾配の影響を組織と対応させて検討することができた。

## 4. 考察

本研究においては HMT を用いて、まずアルミニウムを

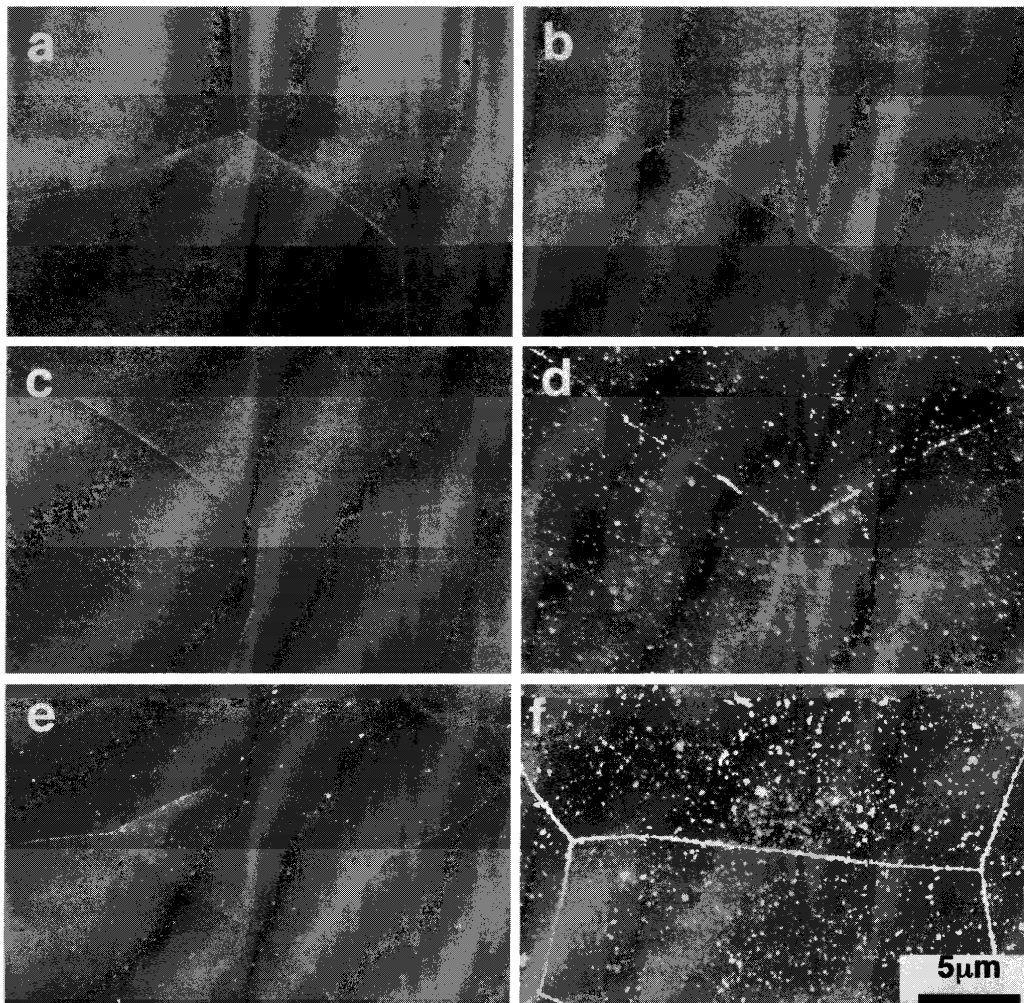


Fig. 8. Effect of elastic bending stress on hydrogen emission in 0.002% C steel. Specimens were exposed for (a, b): 0h, (c, d): 42 h, and (e, f): 168 h. (a), (c), and (e): exposed without stress, (b), (d), and (f): exposed with bending stress of 160 MPa.

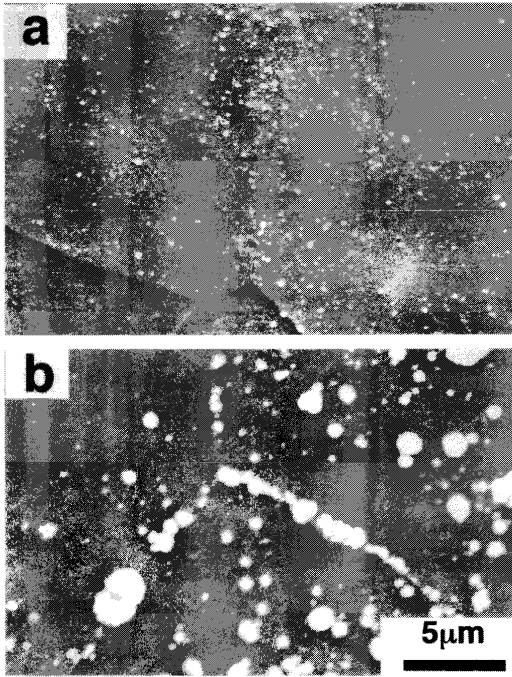


Fig. 9. Effect of bending stress on hydrogen emission in 0.002% C steel. Specimens were exposed for 168 h with bending stress of (a): 80 MPa, and (b): 220 MPa.

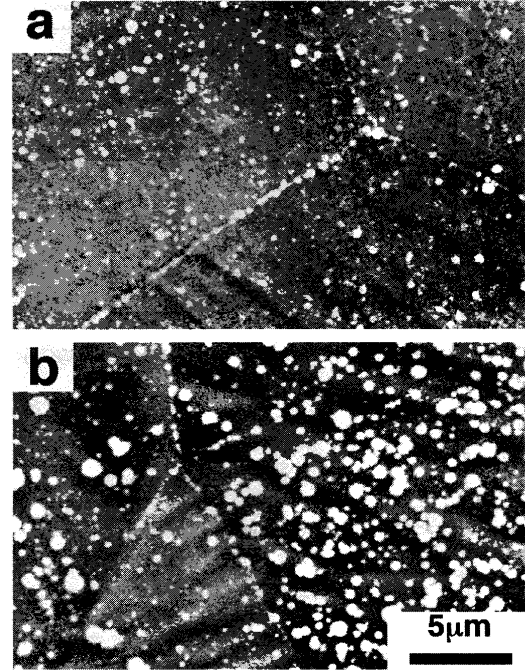


Fig. 10. Hydrogen emission after plastic deformation in 0.002% C steel. Specimens were covered with nuclear emulsion after tensile deformation of 20%, and exposed for (a): 0.5 h and (b): 5 h.

用いた検討において既実績のある、単軸引張塑性変形時の水素の可視化手法を鉄鋼材料に適用して、塑性変形により鉄鋼材料中の水素が表面に放出される様子を金属組織と対応させて観察することに成功した。そして、HMTの応用をさらに押し進め、曲げ変形時に発生する応力勾配が水素の拡散挙動に及ぼす影響に関して検討したところ、弾性域内の応力勾配でも水素の拡散を促進する効果があることを可視化することにより確認することができたが、塑性域の応力勾配が存在する場合には引張応力面からの水素の放出がより顕著になることもわかった。そこで、水素の拡散に及ぼす応力勾配と塑性変形の影響について以下に考察することとした。

#### 4.1 水素の拡散に及ぼす応力勾配の影響

弾性応力勾配下における単位時間あたりの水素の拡散の流量  $J$  は、水素の濃度勾配に起因する

$$J_c = -Bc \partial \mu / \partial c \cdot \partial c / \partial x \dots\dots\dots (1)$$

( $B$  は易動度,  $c$  は濃度,  $\mu$  は化学ポテンシャル,  $\partial c / \partial x$  は濃度勾配) と応力勾配に起因する

$$J_\sigma = -Bc \Omega_H \partial \sigma / \partial x \dots\dots\dots (2)$$

( $\Omega_H$  は水素の部分モル体積,  $\partial \sigma / \partial x$  は応力勾配) の和で示すことができることから、Fig. 8(a), (c), (e) が  $J_c$  に、Fig. 8(b), (d), (f) が  $J_c + J_\sigma$  に対応する水素を可視化したものと考えられる。本研究の範囲内では定量的な水素拡散量の評価はできないが、Fig. 8(a), (c), (e) と Fig. 8(b), (d), (f) で観察される銀粒子の量の差から、定性的には水素の拡散が応力勾

配によって大きく促進される様子が可視化されたとしてよい。また、Fig. 8(e), Fig. 9(a), Fig. 8(f), Fig. 9(b) と応力勾配が大きくなるにつれて引張応力面に放出される水素量が増加したが、これも  $J_\sigma$  が応力勾配に比例するとする(2)式から予想される結果に定性的に合致している。

#### 4.2 水素の拡散に及ぼす塑性変形の影響

全面フェライト組織の 0.002% C 鋼では、無変形の場合や 5% 程度の塑性変形を与えた場合には表面に水素が放出されなかったものの、10% 以上の塑性変形を与えると試料表面に水素が放出され、変形量を増加させると試料表面に放出される水素量も増加した。この結果より、転位の周りの応力場にトラップされた水素が引張変形中に転位の移動と共に運搬される機構や、変形後に転位線に沿って水素がパイプ拡散する機構が考えられる。そこで、変形中と変形後の水素の挙動を分離するために以下の検討を行った。すなわち、0.002% C 鋼に単軸引張によって 20% の塑性変形を与えて、除荷後直ちに試料表面に乳剤を塗布して 0.5 h または 5 h 放置し、定着処理に供する試験を行った。その結果をそれぞれ Fig. 10(a), (b) に示す。Fig. 10 から明らかのように、塑性変形後に試料表面に放出される水素量は時間と共に増加しており、パイプ拡散も生じていることが分かった。

また、実際の応力集中部では応力勾配が存在するような状態で塑性変形が生じていると考えられる。本研究でもそのような条件での実験を行い Fig. 9(b) の結果を得た。このときの水素の輸送機構を Fig. 11 に模式的に示したが、この試験では既に 4.1 で示した応力勾配に起因して拡散す

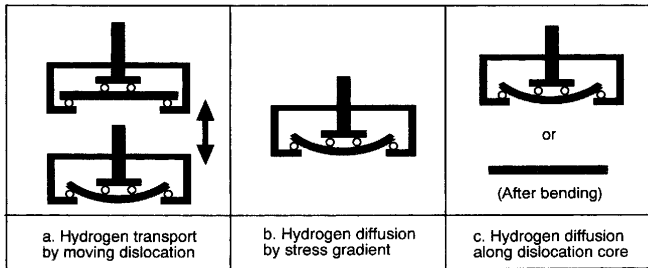


Fig. 11. Mechanisms of hydrogen transport during plastic bending.

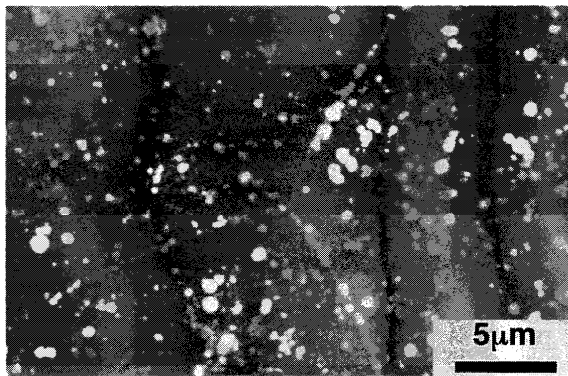


Fig. 12. Hydrogen emission during plastic bending in 0.002% C steel. Specimen was fixed immediately after bending.

る水素 (Fig.11(b)) に加えて、塑性変形時に転位によって運搬される水素 (Fig.11(a)), 変形後にパイプ拡散により放出される水素 (Fig.11(c)) なども区別することなく可視化していると考えられる。そこで、それらの要因を可能な限り分離して検討するため、以下のような実験を行った。Fig.12 は 0.002% C 鋼を用いて、Fig. 9(b) と同様の条件で塑性域内の応力が負荷されるように四点曲げジグに拘束後、保持することなく直ちに除荷し、定着処理に供した試験結果であり、Fig.11(a) で表される効果のみを分離しようとしたものである。また Fig.13 は 0.002% C 鋼を用いて、乳剤を塗布せずに、Fig. 9(b) と同様の条件で塑性域内の応力が負荷されるように四点曲げジグに拘束し、保持することなく直ちに除荷し、除荷後研磨面に乳剤を塗布して 168 h 後に、定着処理に供した試験結果であり、Fig.11(c) で表される効果のみを分離しようとしたものである。Fig.12 と Fig. 8(b) の結果 (弾性域内の応力負荷後に直ちに除荷) を比較すると、弾性域内の応力を負荷しただけでは引張応力面から水素は放出されないが、塑性域まで負荷応力を増加させることにより引張応力面に水素が多量に放出されることが明らかである。したがって、Fig.12 で認められた水素の放出は転位によって水素が運搬された結果であるとしてよい。また Fig.13 と Fig. 8(e) の結果 (応力を負荷せずに 168 h 保持) を比較すると、塑性域まで応力を負荷して、除荷すると引張応力が負荷されていた面に放出される水素量が多くなることが明らかであり、パイプ拡散も水素の輸送機構として

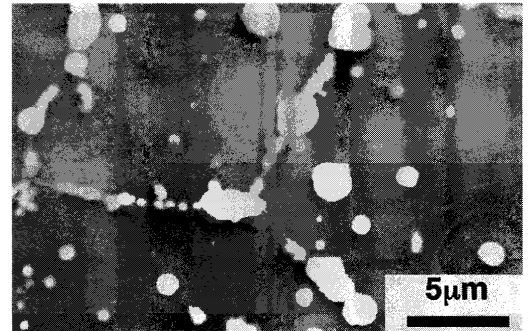


Fig. 13. Hydrogen emission after plastic deformation in 0.002% C steel. Specimen was covered with nuclear emulsion after plastic bending, and exposed for 168 h.

働いているといえる。

以上のように、本研究では HMT を鉄鋼材料に適用することにより、遅れ破壊の発生機構において重要な役割を果たすと考えられている応力誘起拡散する水素や、塑性変形により導入される転位と関係して拡散する水素の挙動を、金属組織と対応させながら可視化することにより調べることが可能であることを示した。今後はさらに、実際に遅れ破壊を生じる高強度鋼を用いた検討や顕著な応力集中部を有する場合の解析が求められるが、同時に本手法の定量性を高めるために、手法自体の発展に関する検討も必要となる。

## 5. 結言

本研究においては HMT を鉄鋼材料に応用して、単軸引張塑性変形時および四点曲げ変形時の水素の挙動を金属組織と対応させて観察した。そして、応力勾配が存在する場合に水素は引張応力側に拡散し、その拡散量は応力勾配が大きいと増加する様子を実際に水素の放出を可視化することにより確かめることができた。また塑性変形により、転位により運搬されて材料表面に放出される水素を可視化することもできたが、パイプ拡散により表面に放出される水素も同時に可視化されていることなどが明らかとなった。

本研究により、応力負荷や水素導入の条件を適切に選択して HMT を適用することにより、種々の機構で移動する水素の挙動を個別に評価することが可能であることが示された。本研究で実施した検討をさらに発展させることにより、従来明らかにすることが難しいとされてきた遅れ破壊の発生時に問題となる応力集中部近傍の水素の濃化挙動を明確化できる可能性が示されたと考えられる。

最後に、研究費用の一部は (社) 日本鉄鋼協会の鉄鋼研究振興助成および (財) マツダ財団助成金によって賄われたことを記し、関係各位に感謝の意を表す。また、本研究は平成 10 年度科学技術振興調整費による研究成果の一部である。

## 文 献

- 1) 松山晋作：遅れ破壊，日刊工業新聞社，東京，(1989).
- 2) 遅れ破壊解明の新展開，材料の組織と特性部会高強度鋼の遅れ破壊研究会編，日本鉄鋼協会，東京，(1997).
- 3) F.Terasaki and N.Takano: *Materia Jpn.*, **33** (1994), 922.
- 4) S.Yamasaki and T.Takahashi: *Tetsu-to-Hagané*, **83** (1997), 454.
- 5) H.Saitoh and M.Mori: *Met. Technol.*, **67** (1997), 1027.
- 6) H.Saitoh, T.Hishi, T.Misawa, T.Ohnishi, Y.Noya, T.Matsuzaki and T.Watanabe: *J. Nucl. Mater.*, **258-263** (1998), 1404.
- 7) K.Takai, J.Seki, G.Yamauchi and Y.Homma: *J. Jpn. Inst. Met.*, **58** (1994), 1380.
- 8) G.Razzini, S.Maffi, G.Mussati and L.Peraldo Bicelli: *Corros. Sci.*, **37** (1995), 1131.
- 9) G.Razzini, M.Cabrini, S.Maffi, G.Mussati and L.Peraldo Bicelli: *Corros. Sci.*, **41** (1999), 203.
- 10) T.E.Perez and J.Ovejero Garcia: *Scr. Metall.*, **16** (1982), 161.
- 11) J.Ovejero Garcia: *J. Mater. Sci.*, **20** (1985), 2623.
- 12) M.I.Luppo, A.Hazarabedian and J.Ovejero-Garcia: *Corros. Sci.*, **41** (1999), 87.
- 13) M.I.Luppo and J.Ovejero-Garcia: *Corros. Sci.*, **32** (1991), 1125.
- 14) W.C.Luu and J.K.Wu: *Corros. Sci.*, **38** (1996), 239.
- 15) J.O'M.Bockris, W.Beck, M.A.Genshaw, P.K.Subramanyan, and F.S.Williams: *Acta Metall.*, **19** (1971), 1209.
- 16) H.H.Johnson, J.G.Morlet and A.R.Troiano: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **212** (1958), 528.
- 17) T.Yokobori, T.Nemoto, K.Sato and T.Yamada: *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. A*, **59** (1993), 104.
- 18) S.L.Robinson, N.R.Moody, J.C.Costa, A.E.Pontau, W.W.Gerberich: *Scr. Metall. Mater.*, **24** (1990), 111.
- 19) P.G.Bastien: *Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture*, Interscience Publishers, New York, (1959), 311.
- 20) K.Koyama, G.Itoh and M.Kanno: *J. Jpn. Inst. Met.*, **62** (1998), 790.
- 21) A.Nagao, S.Kuramoto and M.Kanno: *Extraction and Processing Division (EPD) Congress 1998*, ed. by B. Mishra, TMS, Pennsylvania, (1998), 867.
- 22) V.Mizuhira: *J. Electronmicroscopy*, **13** (1964), 75.
- 23) 金属データブック改訂3版，日本金属学会編，丸善，東京，(1993)，20.
- 24) H.Hagi: *J. Jpn. Inst. Met.*, **57** (1993), 864.
- 25) W.M.Robertson and A.W.Thompson: *Metall. Trans. A*, **11A** (1980), 553.
- 26) D.L.Johnson, G.Krauss, J.K.Wu and K.P.Tang: *Metall. Trans. A*, **18A** (1987), 717.