

鋼の力学的挙動に及ぼす水素の影響

南雲 道彦*

Effects of Hydrogen on Mechanical Behavior of Steels

Michihiko NAGUMO

Synopsis : Main features of hydrogen effects on mechanical behavior of steels have been reviewed. While the effects on macroscopic tensile properties are not definite, the increase in dislocation mobility by hydrogen appears as an enhanced stress relaxation the extent of which correlating with the susceptibility to failure. Hydrogen enhances the creation of vacancies during plastic deformation. The extent is susceptible to microstructures of steels and correlates with the susceptibility to failure. Flow localization in the presence of hydrogen is substantial, leading to shear instability. Characteristic fractographic features in hydrogen-related failure, such as striations, have been shown to originate in deformation bands in which the density of defects is high. Prominent localization of void nucleation takes place at the advancing crack tip. Amorphization has been observed in front of the crack and just below the fracture surface in a hydrogen-charged steel in accord with flow localization and associated vacancy creation. Hydrogen remarkably reduces the fatigue resistance of steels, and, conversely, prior fatigue treatment increases the susceptibility to delayed fracture. The mechanism has been ascribed to the creation of vacancies during fatigue and interactions between vacancies and hydrogen. Further studies for assessing the susceptibility to hydrogen-related failure have been suggested to be based on the accumulation of damage rather than hydrogen content.

Key words : structural steel; lattice defect; ductility; fracture; fatigue; hydrogen embrittlement.

1. はじめに

純鉄単結晶とは大きく異なる鋼の機械的性質が合金元素や微視組織によって得られていることはいうまでもない。室温では塑性変形の主な担い手は転位だから、機械的性質は結晶構造に基づく Peierls ポテンシャルと、転位運動の障害となるさまざまな格子欠陥によって支配されている。本稿は鉄鋼の力学的挙動に対する水素の作用を整理することが目的であるが、合金元素あるいは不純物としてみると、水素の作用は炭素との比較でみると直感的にはまことに不思議である。極微量の最軽元素、しかも平衡固溶量はきわめて小さく、鉄では特殊な場合を除けば水素化物のような析出物も作らない…。しかし、実際には高強度鋼の遅れ破壊を代表とする破壊現象や、引張り試験でも水素添加に伴う大きな変化が観察されている。その実体は何だろうか。

水素が材料の強度や破壊靱性を低下させる、いわゆる水素脆性については膨大な報告があり、鋼種や試験片形状、環境条件、試験条件による違いを列挙・整理することは本稿の範囲を超える。割れの発生と伝播過程から解析した脆性機構については、筆者の最近の研究を中心として新しい視点を文献1に解説としてまとめている。一方、破壊は材料が負荷され変形していく過程で起きる現象だから、破壊

特性には水素が変形挙動に及ぼす影響が含まれているはず、それを理解することは水素脆性対策を基本的に考える上で必須である。しかし、変形挙動に対する水素の影響は報告されているいろいろな実験結果には相反するものもあって統一的な整理は難しい²⁾。ただ、多くの実験結果の中で水素に起因する確実な現象はいくつかあり、それは水素の作用の本質に関わると考えられる。

そこで、本稿ではまず最近の研究を踏まえてそれらを取り出し、材料設計指針へのつながりを念頭において検討することにする。網羅的な紹介は不可能で、選択は筆者の責任である。機械的性質の主要部分は転位のダイナミクスに起因するが、実用材料は複雑系でその解析の妥当性には限界がある。そこで個々の現象のメカニズムについての詳細な議論は実験条件を含めて原論文を参照して頂くことにし、ここでは原理的な観点にしぼることにする。

2. 転位の mobility

電子顕微鏡に環境セルをつけ、試料に負荷した状態でその場観察を行いながらセルに水素ガスを導入すると静止していた転位が動き出し、逆に真空にすると動きが止まる現象が見出されている。水素以外のガスでは起きない。Illinois 大学のグループによる系統的な研究^{3,4)}で、水素脆化

機構として“Hydrogen Enhanced Localized Plasticity, HELP”の論拠である。これは鉄、ステンレス鋼、ニッケル、アルミニウム、チタン、Ni₃Alなどさまざまな金属・合金で観察される一般的な現象で、結晶構造や水素との親和力によらず、また刃状転位、らせん転位などの転位の性格にもよらないことが重要である。最近の結果では、水素を導入すると交差すべりが抑制されて転位の運動が停止したり、刃状成分を安定化して直線性がよくなったりする現象（高純度Al）⁵⁾や、水素の導入と除去を繰り返すと粒界に堆積した転位と粒界との距離が可逆的に変化すること（310Sステンレス鋼）⁶⁾、転位の動く方向が逆転することなど（高純度Al）⁶⁾も報告されている。その機構としては固溶水素が転位のまわりに雰囲気を作って応力場を変化させ、転位と障害物との相互作用を低下させるとして説明されている^{4,7)}。しかし、定量的な検討では、刃状転位の弾性エネルギーに変化を与えるためには固溶水素量は原子比で10⁻³以上が必要であり⁵⁾、これは室温の鉄では Sievert 則から⁸⁾外部水素圧として10¹⁰気圧、あるいは水素原子と弾性応力場との相互作用から⁹⁾材料内部では1.4×10⁴MPaの弾性3軸引張り応力の存在に相当する。

透過電顕のその場観察では、試料は薄膜で転位密度も比較的少ない状態であり、視野や倍率も限られている。また、水素雰囲気もたかだか0.1気圧程度である。上記の電顕観察結果に対して、Lynchは表面効果の可能性を指摘している¹⁰⁾。結晶表面では転位の歪みエネルギーが低下し、鏡像力が働いて転位配列が変化したり、転位の生成も容易になったりするが、表面皮膜があると逆に転位のすべりに対する障害になる。結晶塑性における表面効果については転位論で論じられている^{11,12)}が、一方で試料表面では隣接原子数が少ないために構造緩和が起こり、表面下数原子層まで原子面間隔がバルクでの値から変化するという報告もある¹³⁾。したがって表面効果は吸着原子があるとその影響を受け、応力場や原子間結合力の変化をとおして表面における転位の発生や運動がいろいろに変化することになる。表面としては試験片の外側だけでなく、新たに生成するき裂表面も対象になる。

電顕観察によるHELPが一般的な現象であるという主張は、バルク試料の変形応力が水素添加で低下するという実験結果が裏付けているとされている。しかし、松井らの高純度鉄を用いた実験で、変形応力が水素添加で1/2程度まで低下する¹⁴⁾ことは、極微量元素の固溶体効果としては直感的には理解しにくいことである。また、試料の結晶方位や純度、あるいは加工硬化の段階によって逆に硬化が起きる場合もある。注目されることは、軟化には試料のサイズ効果がある¹⁵⁾ことで、試験片が小さくなると軟化が顕著になる。大きな軟化を報告した松井らの高純度鉄試料は直径0.4mmである。サイズ効果の説明として、浅野らは水素の析出による試料表面層の損傷が転位の発生を促進す

ると考え¹⁶⁾、逆に松井らは純度の悪い試料で硬化するのは損傷のためとしている。しかし、損傷の有無やその実体についての具体的な調査はされていない。水素が鉄の変形応力に及ぼす影響はさまざま、ねじり試験でトルクが著しく低下するとの報告¹⁷⁾もあるが、実用鋼のバルク試料では、少なくとも引張り試験では、脆化に寄与するようなマクロ的な変形応力の変化は観察されないとしてよいであろう。しかし、これは水素が特殊な条件でのみ塑性変形挙動に影響を及ぼすということではない。

水素添加による変形応力変化のデータで気がつくことは、添加あるいは添加中止直後に応力が大きく変化することである。応力緩和では引張り試験を中断したときの過渡現象を捉えることが出来る。変形応力に対しては水素の影響がさまざまであるのに対して、応力緩和速度は引張り試験で変形応力が増加する場合を含めて水素添加によって増加することは確かである。水素を陰極反応で添加する場合、電流密度の増加に伴って応力緩和も増大するが¹⁸⁾、ある限界値以下の電流密度では効果が表れない¹⁹⁾などの報告がある。

応力緩和は引張りの途中で変位を固定した場合におきる応力低下現象である。したがって、全歪み ε が一定の条件では塑性歪み、弾性歪みをそれぞれ ε_p , ε_e とすれば、

$$\varepsilon = \varepsilon_e + \varepsilon_p = \text{const} \dots \dots \dots (1)$$

$$\therefore \dot{\varepsilon}_p = -\dot{\varepsilon}_e = -\frac{\dot{\sigma}_e}{E} \dots \dots \dots (2)$$

となり、塑性歪みの時間変化が弾性応力の時間変化として表れる。すなわち、観察された応力低下から転位の運動に基づく塑性歪み速度 $\dot{\varepsilon}_p$ が求められる。また、水素が応力緩和速度を大きくするということは、水素によって $\dot{\varepsilon}_p$ が大きくなる、すなわち転位の運動が促進されることを意味している。塑性歪み速度は転位が障害物の影響を受けながら運動するとき転位に働く応力で支配される。それを大きく分ければ、熱活性で短範囲の障害を超える有効応力 τ^* 、あるいは粘性流動で長範囲に作用する内部応力 τ_i の両方から考えることが出来る。

従来の解析では転位の粘性流動として扱った例^{20,21)}が多い。すなわち、可動転位密度 ρ 、運動速度 v 、Burgersベクトル b として

$$\dot{\varepsilon}_p = b\rho v \dots \dots \dots (3)$$

$$v = v_0 \left(\frac{\tau - \tau_i}{\tau_0} \right)^m \dots \dots \dots (4)$$

を用いれば

$$\dot{\varepsilon}_p = -K(\tau - \tau_i)^m \dots \dots \dots (5)$$

が得られ、 τ_i や転位速度の応力指数 m に対する水素の影響

を論じることが出来る。Kには転位密度が含まれる。しかし、応力の変化速度は一定でないから、転位密度や転位速度を定常的な値として求めることは出来ない。

一方、転位がすべり面上の障害物（無負荷状態での活性化エネルギー U_0 ）を熱活性過程で越えて行くという扱いでは、導出の詳細は省略するが有効応力 τ^* の変化速度は、

$$\frac{d\tau^*}{dt} = -A \exp\left(-\frac{U_0}{kT}\right) \exp\left(\frac{u\tau^*}{kT}\right) \dots\dots\dots (6)$$

と表される。ここでAは定数、uは障害物の間隔で決まる転位の活性化体積で、水素の存在で変化する様子を応力緩和の解析から求められる。

しかし、粘性流動にせよ、熱活性過程にせよ、転位の動きのミクロな実体の解明には以上のような平均的な解析では限界がある。応力緩和では測定開始までの引張り速度で決まる転位の運動速度や、試料内部に発達した転位状態の影響にも注意しなくてはならない。また、実験的には水素の影響を調べるときに応力緩和測定開始までの歪み速度や歪み量とともに、水素を予添加しておくか、あるいは応力緩和開始後のダイナミックな状態で添加するか、後者ではその時期などの条件に注意する必要がある。

応力緩和は過渡現象を含めた転位のmobilityに対するよい指標になるとともに、ボルト締め付け後の遅れ破壊のように、材料の使用中に実際に起きている現象でもある。定応力遅れ破壊試験よりも実際の破壊特性に近い。材料評価法としての実験法や解析法はまだ確立されていないが、転位のmobilityに対する水素の影響を調べる上で感度のよい手法として期待される。しかし、応力緩和における水素の影響を調べた従来の研究の多くは単純組織の鉄を対象としている。われわれの関心は材料組織と水素脆化感受性との関係であり、組織の違いによる遅れ破壊特性と応力緩和特性との関係を調べた例を紹介する。材料はモリブデン及びバナジウム添加した0.37% C高強度マルテンサイト鋼で、焼戻し温度を変えて同一強度に保ちながら組織を変えている。Fig. 1²²⁾は微細炭化物が析出する高温焼戻しによって応力緩和速度及び水素の影響が減少することを示している。この場合には水素は予添加されており、表面効果ではない。遅れ破壊特性は高温焼戻しで水素吸蔵量が増加するにもかかわらず向上している。水素が応力緩和速度を大きくする、すなわち転位のmobilityを増加させる機構は具体的になっていないが、この結果は遅れ破壊特性が転位運動と関連している、材料組織の機能は負荷したときの転位配列の安定さに関連していることを示唆している。なお、高温焼戻しで微細炭化物が析出し、それが水素吸蔵量増加の一因であるが、塑性歪みを加えるとさらに吸蔵量が著しく増加することを付け加えておく。

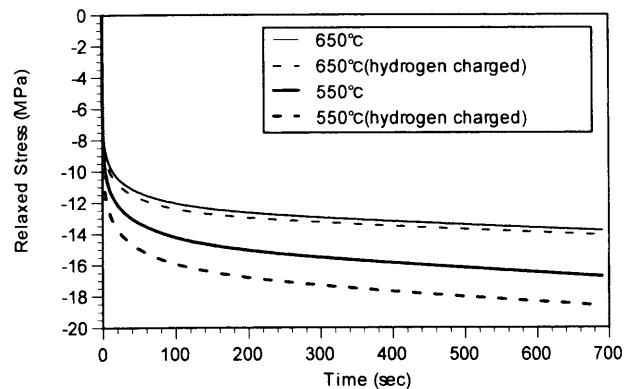


Fig. 1. Stress relaxation curves of a Mo-V martensitic steels tempered at 550 and 650°C. The initial stress was 0.6 of the tensile stress (1470 MPa). The dotted lines are for the hydrogen-precharged specimens.²²⁾

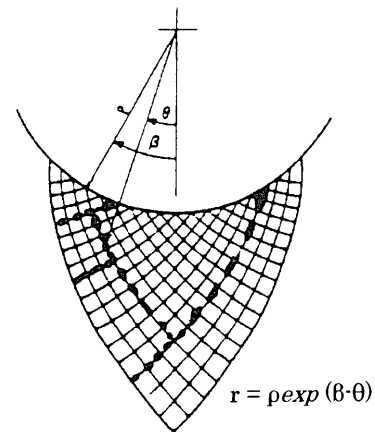


Fig. 2. Schematic illustration of crack initiation along logarithmic spiral slip lines below a U-notch on bending.²³⁾

3. 塑性変形の局所化と欠陥の誘起

バルク試料の塑性変形における水素の作用は変形の局所化の促進としても表れる。引張り試験におけるくびれの発生のように、試料の塑性変形の進行に伴って一様変形から局所的な変形集中（塑性不安定化）に移り、せん断変形帯の生成を伴って延性き裂が発生・伝播する。水素がこの塑性不安定化とせん断変形帯の生成を促進することがノッチをつけた試料の曲げ試験から観察されている^{23,24)}。すなわち、水素添加した試料では特性すべり線に沿ったせん断帯の生成が早期に起きて、ノッチ底表面にクラックが生成する。そのときの表面歪みは水素添加材で小さく、とくに変形と同時に水素添加したときに顕著に小さくなる。また、水素添加試料の内部では、やはりノッチ下で特性すべり線に沿った微小クラックの生成が観察されている。これを模式的に示したのが Fig. 2²³⁾である。これらの結果は水素は延性破壊の局所的進行を早期に引き起こすことを示しているが、問題は水素が塑性不安定化を促進する機構である。

塑性不安定化の条件は力学的に導かれるものである²⁵⁾。

したがって、強度特性が同じならば水素によって不安定化を起こす限界歪みが減少する理由は、試料表面の凹凸あるいは試料内部の欠陥の存在に帰着される。上記の実験に用いられた試料は炭化物を球状化した炭素鋼が殆どで、ポイド源として炭化物/マトリックス界面剥離や、ポイドの成長を促進するノッチ下領域に働く3軸応力の作用なども考えなくてはならない。Hirthらは下部ベイナイトの中炭素鋼 (TS: 855 MPa)、焼戻しマルテンサイトのフェライト系ステンレス鋼 (TS: 735 MPa) について予き裂を負荷軸に対して斜めにつけたCT (compact tension) 試験片を用い、クラック進展に伴う J 積分値を測定した²⁶⁾。予き裂の角度によって負荷様式を変えている。その結果、水素の有無によらずに引張り型の mode I にせん断型の mode III 成分が混ざると J 積分値が減少する。 J 積分値は実験的には荷重-変位曲線下の面積を A 、き裂先方のリガメント長さを b 、試験片厚さを B として、

$$J = \frac{2A}{bB} \dots\dots\dots(7)$$

で求められ²⁷⁾、リガメントの単位面積あたりの変形に要したエネルギーに対応する。水素添加は全体に J 積分値を減

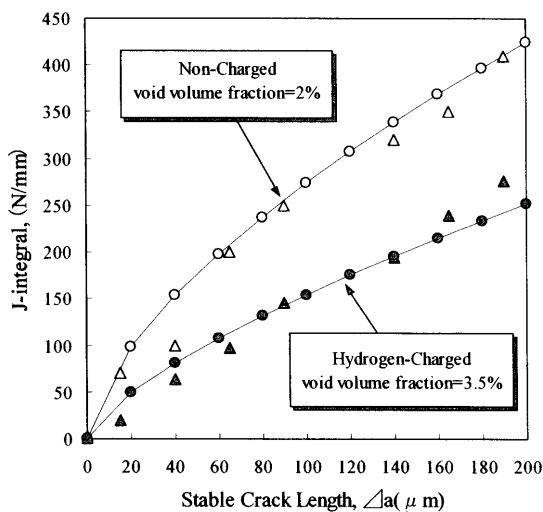


Fig. 3. R-curves of a ferritic steel with/without hydrogen precharging.²⁸⁾ ○, ●: experimental data, △, ▲: FEM calculation.

小さく、とくに負荷に mode III 成分が加わったときに予き裂先端から延性き裂が発生するときの J 積分値が顕著に減少する。また破面はデインプルで、 $1\mu\text{m}$ 程度の微細なものはおそらく焼戻し炭化物と対応するとしているが確認はされていない。また水素添加材ではデインプル径がさらに $0.7\mu\text{m}$ 程度に微細化している。

この結果から、水素がせん断変形による塑性不安定性を促進すると確認され、その機構として Hirth は autocatalytic effect を提案している²⁶⁾。すなわち、せん断帯中に変形しにくい第二相粒子が存在すればそれは歪みの不連続サイトになり、粒子界面に水素が析出したり、界面結合力を低下させたりして剥離を助長することが考えられる。一方、ポイドが存在すると力学的にその周辺でせん断変形の局所化が助長されるから、ポイド生成が容易になると相乗的にせん断変形帯の発達を促進されることになる。水素の役割がポイド生成にあるとすれば、塑性変形の助長には必ずしも HELP を考えなくてもよい。

き裂の進展に伴う J 積分値の増加を表したのがき裂伝播抵抗曲線、R 曲線である。水素が R 曲線に及ぼす効果については筆者らが低炭素フェライト鋼について調べている²⁸⁾。切欠つき試料を用いた三点曲げ試験で Fig. 3²⁸⁾ に示したように水素添加によってき裂伝播抵抗が顕著に低下する。問題はその機構である。R 曲線は理論的にはき裂先端領域の応力・歪み場から J 積分値を計算すれば求められ、実測曲線と比較できる。応力・歪み場の計算には有限要素法 (FEM) を使えるが、水素が材料内部の欠陥生成に関与するとすればその効果を取り入れなければならない。その方法に Gurson モデル²⁹⁾ があり、これは有限要素法メッシュの降伏条件にポイド体積率を取り入れたものである。実際に破面解析及び組織観察から実測した核ポイド体積率と、材料特性としては引張試験から求めた降伏応力や歪み硬化特性を降伏条件に用い、実際の三点曲げ試験と同じ荷重条件で負荷すると、計算結果と実測曲線はよく一致する³⁰⁾。逆に Fig. 3 に示した水素添加材の R 曲線を再現するには核ポイド体積率を 2.0% から 3.5% に増加させればよい²⁸⁾。ここで変形局所化との関連で重要なのは、ポイドの存在によって要素の降伏強度が低下するとともに、き裂先

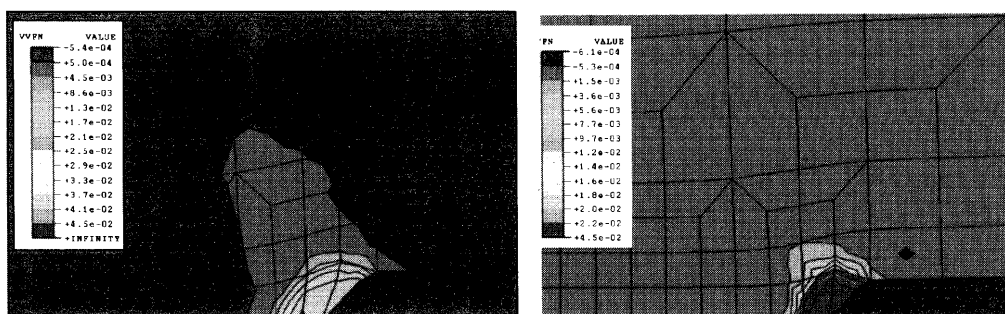


Fig. 4. Calculated distributions of nucleation void volume fractions ahead of a crack for the initial fractions of 2.0% (left: without hydrogen-charging) and 3.5% (right: with hydrogen-precharging), respectively.²⁸⁾

端の歪み集中とボイド生成が顕著になることである。Fig. 4²⁸⁾ はき裂先端での核ボイド分布を2.0%と3.5%の核ボイド体積率で比較したもので、体積率の増加に伴って引張り歪み、ボイドともにき裂先端に集中し、とくにボイド密度で顕著である。

上記の計算では水素の効果をボイド体積率に帰着させているが、これは計算上パラメーターとしてとったもので、ボイド体積率に等価な実体は別に検討しなくてはならない。実際に起きていることについてはさらに二つの知見がある。ひとつは破面形態で、Fig. 5²⁸⁾ はデインプルの深さ h と径 w との比のヒストグラムを水素添加の有無で比較したものである。水素添加材ではデインプルが浅い。これはき裂が平面的に伝播してデインプル形成に伴う塑性変形が少なく、エネルギー消費が少ないことを意味していて、Fig. 4 の FEM 解析や、R曲線でのき裂伝播抵抗の低下と対応している。最近、環境中疲労試験機に走査型原子間力顕微鏡 (AFM) を設置し、HSLA180鋼の動的負荷条件におけるき裂進展過程をナノナノスコピックその場観察し、環境脆化き裂先端の開口変位 (CTOD) が乾燥空気中よりも鋭いことが観察されており³¹⁾、上記の結果と対応している。

しかし、破面形態からは実際に微細ボイド密度が増加しているかはわからない。そこで、き裂の伝播に伴う組織変化を破面直下の電顕観察で調べたところ、 $1\mu\text{m}$ 以下のごく狭い領域が非晶質化していることが見出された³²⁾。Fig.

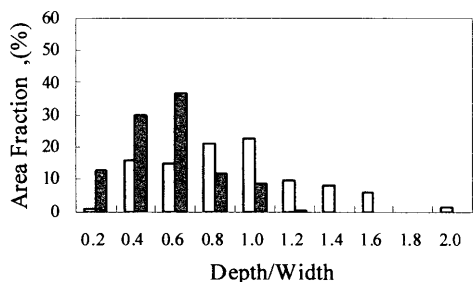


Fig. 5. Area fractions of dimples with different depth/width ratio in a ferritic steel tested with/without hydrogen precharging.²⁸⁾ The open and solid marks are for non-charged and hydrogen-charged samples, respectively.

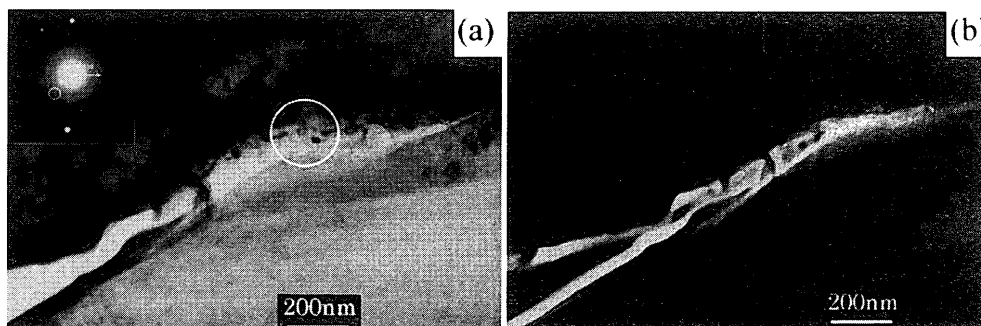


Fig. 6. Transmission electron micrographs of microstructures in a hydrogen-charged ferritic steel: (a) A grey area that developed at the front of a small side crack and (b) dark field image of the same area as (a) from the part indicated in the diffraction pattern.³²⁾

6³²⁾ は水素添加して引張り破断させたフェライト鉄試料で、破面近くの側面に生成したサブクラック先端の狭い領域が非晶質化している写真である。また、破面近傍では転位密度が高く、セル構造をとっているが、非晶質化の前駆現象として結晶の分断化と転位密度の減少が観察されている³²⁾。非晶質材料は加工硬化がほとんどなくて塑性不安定化を起こし易い上に水素による脆化も大きいことがわかっており、水素の存在下で非晶質化した領域をき裂が伝播し易いことは容易に理解できる。

そこで塑性不安定化の原因となり、非晶質化にも進む材料内部の欠陥が問題になる。従来の研究では autocatalytic effect のように、第二相粒子への水素析出による割れ発生が想定されている。これは実際に水素の逃散能が高くなるような強い水素添加条件ではあり得るが、自然環境のような弱い水素添加条件では、微細内部割れのような非可逆的な欠陥の生成は考えにくい。金属・合金の非晶質化は蒸着や電解析出、熔融状態からの急冷のような、いわばランダム状態の凍結の他に、強加工、水素吸収、相変態などで結晶の不安定化として起きる。後者の例として金属の熔融があるが、融点直下での原子空孔密度が金属の種類によらずに原子比で 10^{-4} 程度であることが、かつて Cahn によって指摘されている³³⁾。

室温の熱平衡状態では鉄中の空孔密度は無視出来る程度に少ない。しかし、塑性変形に伴って 10^{-5} 程度の高密度空孔生成があることが電気抵抗の測定から報告されており³⁴⁾、転位密度の大きい転位セル壁ではさらに2桁程度増加することが期待される。塑性変形に伴う空孔密度の増加と³⁵⁾、それがき裂伝播抵抗と関連していること³⁶⁾ は、水素を欠陥検出のプロープとして用いることによって明らかになっている。そして、水素はこの空孔生成を助長する。Fig. 7³⁷⁾ は高強度マルテンサイト鋼の水素吸収量が試料の負荷により、負荷時に水素添加するとさらに増加する様子を示したものである。水素吸収量の増加は空孔及びその凝集体にトラップされたものであることがわかっているから、水素は塑性歪み誘起空孔密度を増加させている。水素

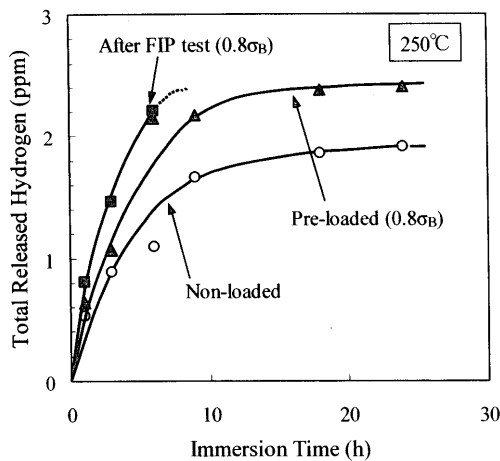


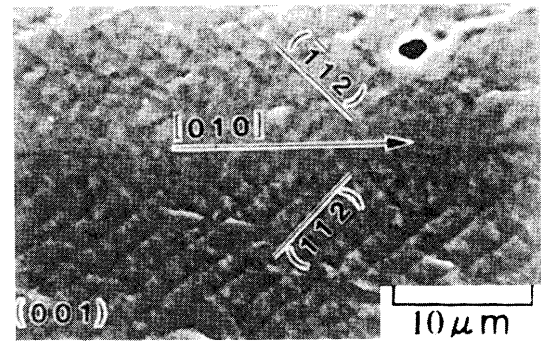
Fig. 7. Increase in the hydrogen content in a Si-Mn martensitic steel tempered at 250°C during immersion in a 20% NH_4SCN aqueous solution at 50°C.³⁷⁾ ○: without loading, ▲: preloaded to 0.8 of the tensile strength, ■: concurrent loaded/hydrogen-charged.

をプローブとした昇温分析による空孔検出は間接的であるが、陽電子消滅法を用いた測定が最近行なわれ、鉄の塑性変形による空孔とその凝集体密度の増加、水素による助長効果が実証された³⁸⁾。

ここで本項の始めに戻ると、ノッチ底にせん断帯の早期生成が認められるものの、特性すべり線に沿う微細割れの発生では、水素はすべりと割れのどちらに先に作用するのかが判別が難しい。しかし、電顕でき裂生成までその場観察した結果ではすべりの活性化が割れ発生に先行している³⁹⁾。転位運動の促進が表面効果であったとしてもこの結果は一般性がある。筆者らの観察でも破面近くの試料内部に転位セル単位で結晶の分断化と転位密度の減少が観察されている³²⁾。また、マクロにくびれを伴わないでも水素による割れが生じることは、平滑試料や高強度鋼の遅れ破壊でも明らかである。したがって、水素は割れ発生に先行してせん断変形による局所的な塑性不安定を促進すると考えてよいであろう。一方、前に述べたように、水素は塑性変形に伴う空孔密度の増加を伴ってき裂伝播抵抗を低下させている。そこで、その両者、塑性不安定化とき裂進展促進とが水素の作用として一貫しているものなら、空孔生成の促進あるいは空孔密度の増加がすべり変形を助長していることになる。しかし、現在ではこれを裏付ける明確な実験は不足している。転位の非保存運動に点欠陥が関与することはよく知られているが、転位のダイナミクスと空孔生成との関係に関する直接的な証明が課題である。水素と転位よりも、点欠陥が関与する「転位のダイナミクス」との相互作用が今後の論点になる。

4. 破面形態

破壊は基本的には原子間結合の引張りあるいはせん断の



Crack initiation due to hydrogen at the slip band or cell wall,

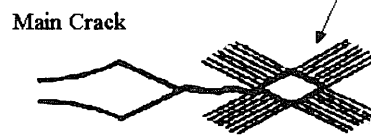


Fig. 8. Striations observed on the fracture surface of a hydrogen-charged iron single crystal.⁴⁴⁾ Tensile axis is parallel to $[100]$, and the arrow indicates the crack propagation direction. The lower illustration shows the profile obtained by scanning tunneling microscopy.

いずれかによる破断であり、いろいろな破面形態は最終破断にいたるまでの破壊過程を反映している。水素脆性では実験条件や鋼種によっていろいろな形態が表れるが、珪素鉄などで $\{100\}$ へき開面に沿う脆性破面が観察されている⁴⁰⁾。水素添加条件が厳しくて水素逃散能が大きい場合には、第二相に析出した水素がGriffithき裂を作ることは当然予想される。しかし、 $\{100\}$ 面に沿う破面でも、水素脆性に特徴的なのは珪素鉄や鉄単結晶試料で観察されている微細筋模様 (striation) である⁴¹⁻⁴⁴⁾。水素予添加したときの内部割れ、あるいは水素添加しながらの引張りで、マクロ的には $\{100\}$ 面上を $\langle 110 \rangle$ に進展する割れでも、それに付随して間隔は数 10 nm から $1 \mu\text{m}$ 程度と場合によって異なるが、 $\{110\}$ あるいは $\{112\}$ すべり面トレースと一致する微細な筋模様が表れる。その例が Fig. 8⁴⁴⁾ で、走査トンネル顕微鏡 (STM) 観察では図中に示したように筋の交差したところに微小なポイドが形成されている。また、同様な筋模様を生じた試料で、き裂が伝播した背後に筋模様に対応した高転位密度の平行な列が残っていることが透過電顕により観察されている⁴³⁾。筆者らも純鉄試料を水素添加しながら引張り破断させたときの筋状破面が試料内部の微小ポイドを伴う変形帯と対応していることを示している⁴⁵⁾。Fig. 9⁴⁵⁾ に示したように、試料内部の筋状変形帯はエッチされやすく、多くの欠陥が生成している。すなわち、破面からもき裂進展に先立って転位密度の高い変形帯に欠陥生成があり、前項の水素によるすべりの局所化及び欠陥生成促進と一致している。

水素脆性機構は固溶水素原子が鉄原子間結合力を弱めるためとする格子脆化説は、これを裏づける実験結果はない。

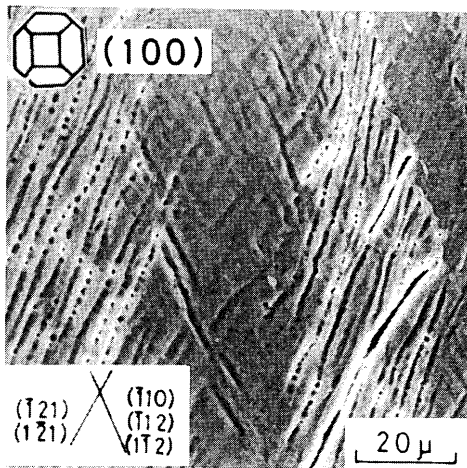


Fig. 9. Etch pits formed along the traces of slip bands in a tensile-strained hydrogen-charged iron specimen.⁴⁵⁾ The slip bands extend to the striations on the fracture surface.

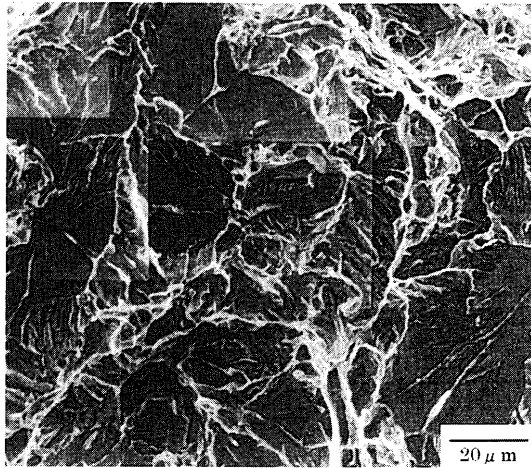


Fig. 10. Fracture surface of a hydrogen-charged ferritic steel used for Figs. 3–5.²⁸⁾

上記の微細筋模様はアークステイクエミッションの計測⁴²⁾からき裂の断続的な進展に伴うことはほぼ確かである。格子脆化の立場からは、き裂先端の高い応力場に水素集積が起きて脆化域が生成し、主き裂と連結すると考えられている⁴²⁾が、脆化をおこすような高濃度の水素集積は実証されていない。また、水素がき裂表面エネルギーを低下させて脆性的な伝播を容易にするという立場は、断続的なき裂進展を表面拡散で水素がき裂表面に吸着する時間経過と、へき開ステップ形成を考えている⁴¹⁾。しかし、試料内部でき裂がなくても変形帯とそこへの欠陥生成があることは、現象が表面効果だけではないことを示唆している。

鉄鋼の水素脆性を特徴づける破面形態に擬へき開がある。これは比較的平坦な破面に不規則で微細なフレーク状あるいは筋模様を伴うもので、フェライト鋼でもマルテンサイト鋼でも見られる。擬へき開破面は一定の特徴をもつものではないが、Fig.10²⁸⁾はFig. 5の水素添加フェライト鋼で比較的大きいデインプルの底部に見られたものであ

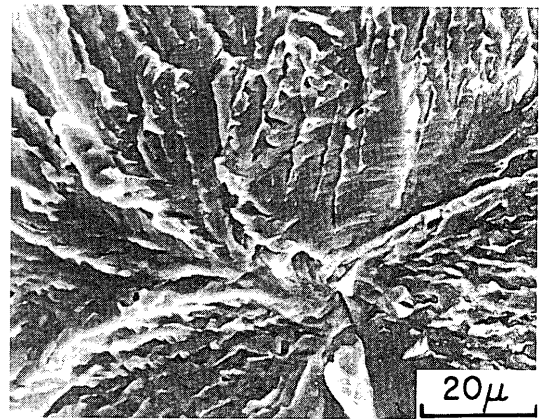


Fig. 11. Flaky fracture surface of a hydrogen-charged polycrystalline iron specimen.

る。デインプルの円周が途切れて分断されたような tear ridge、中央部はせん断変形帯のようにになっている。Fig.11はFig.9の純鉄試料⁴⁵⁾で引張り応力軸に対する方位が異なる結晶粒に見られた擬へき開的破面で、筋模様が交錯した微細フレーク状になっている。また、マルテンサイト鋼では破面だけでなく破面下でもラス境界での微細割れがあり、擬へき開破面はラス割れに対応するという報告がある⁴⁶⁾。ただ、この場合も破面下領域の電子線回折スポットには塑性変形による広がりがあり、また破面は(110)面に沿い、ラスを横切るステップもあるとされている。

粒界破壊はとくに高強度マルテンサイト鋼の水素脆化でしばしば観察され、粒界破壊が脆性破壊の一種として位置づけられることから水素“脆性”の根拠として挙げられている。しかし、粒界破壊は結晶粒単位の比較的平滑な破面が現れる場合に命名されるが、破壊が真の粒界で起きているのか、あるいは粒界に沿った結晶内部を進むのかは簡単にはわからない。前出のRobertsonらの電顕観察³⁹⁾では、Ni基超合金IN903についてであるが(鉄でも同様であるとしている)、粒界に沿うき裂も実は粒界に隣接した結晶内部を進展していること、またバルク材のSEM表面観察でも粒界に沿って塑性変形せん断変形が起きていることを報告している。また、最近の原子間力顕微鏡(AFM)を用いたアルミニウム合金の環境割れ進展のその場観察⁴⁷⁾では、き裂はFig.12⁴⁷⁾に示したように粒界付近を蛇行している。

高強度鋼では粒界割れは粒界の不純物偏析や炭化物析出状態によって起きやすくなる。従来は単純に粒界への水素濃化が割れの原因とされ、事実、トリチウムオートラジオグラフ法、水素マイクロプリント法、走査型二次イオン質量分析法などによって水素の粒界集積が確認されている。ここで問題は観察された水素がどういう状態のものかということと、破壊では必ず付随する負荷応力の影響である。マルテンサイト鋼でMn添加量を増加させると粒界割れで水素脆化が起きやすくなる。0.3% C, 0.44% Si, 0.52% Cr, 0.48% Mo (mass%) に0.47, 0.93, 1.42% Mnを添加したマル

テンサイト鋼の水素添加有無における引張り特性を Fig.13⁴⁸⁾ に示した。Mn量の増加に伴って水素による脆化が顕著になる。破面は粒界割れであるが、Mn量が少ない場合には細かい塑性変形の筋状トレースが多く見られ、Mn量の増加に伴って破面は平滑になる。破面をエッチングして塑性トレースと組織との対応づけを行なうと Fig.14⁴⁸⁾ に示したようにマルテンサイトラス境界に対応している。ここで、Mn量に伴う脆化の原因が破壊以前の变形時にすでに生じていたのが問題である。これを調べるために水素をあらためて添加し、これをプローブとして変形に伴う欠陥を検出した結果が Fig.15⁴⁸⁾ である。水素吸蔵量が欠陥量に対応する。未変形材では水素吸蔵特性に Mn量による差はないが、変形すると同一変形量でも Mn量に伴って水素吸蔵量が増加する。すなわち、Mn量に伴って変形で生成する欠陥量が増加し、この欠陥は変形材の焼なまし実験から空孔性のものであることがわかっている。一方、破面は Mn量の増加とともに平滑になり、破断時のマ

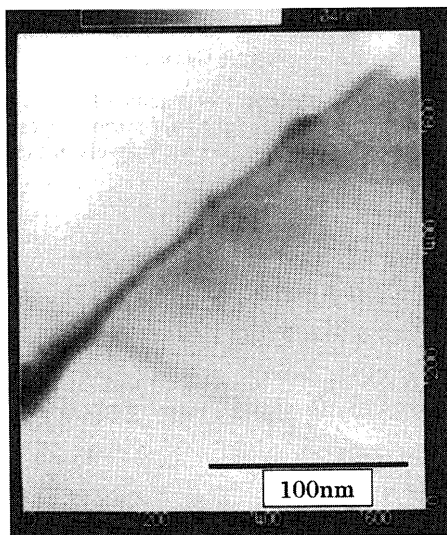


Fig. 12. In situ visualization with AFM of a growing stress corrosion crack in a high strength 7075 Al-Zn-Mg alloy.⁴⁷⁾

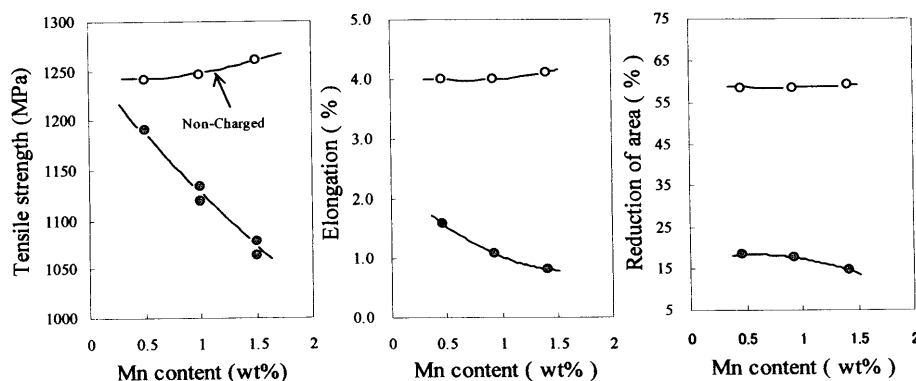


Fig. 13. Tensile properties of martensitic steels with different manganese content under concurrent hydrogen charging.⁴⁸⁾ ○: without hydrogen-charging, ●: with hydrogen-charging. The slow strain-rate tensile test was at 5.6×10^{-6} /s and hydrogen charging was by means of cathodic electrolysis using a 3% NaCl aqueous solution added 0.5 g/L NH_4SCN under a current density of 5 A/m².

クロな変形は Mn量の増加で逆に小さくなっている。したがって、Mnは破面形成以前の塑性変形に伴う空孔生成を助長していることになる。明確にはなっていないが、Mnの機能は粒界偏析あるいは粒界炭化物の析出を増加させて粒界近傍のすべりを拘束し、局所的な転位反応を増大させていると考えられる。以上のように、すべてのケースとは断定出来ないものの、水素脆性における粒界破壊は粒内破壊と本質的に異なるものではなく、塑性変形に伴う高密度の原子空孔生成が粒界近傍で起きるとして統一的な理解が得られる。

なお、いろいろな水素脆性機構を主に破面形態からまとめたものに寺崎らの解説⁴⁹⁾があるので参照されたい。

5. 水素脆性と疲労との関係

疲労破壊は産業用機器の事故例で大きな比率を占めており、これに水素が関与するかは環境中の材料使用における重要な問題である。また逆に、水素による脆化がどういう場合に大きく表れるかという観点でも水素脆性と疲労との関係は興味ある課題である。

腐食環境下で疲労破壊が早期に起きる現象は腐食疲労としてよく知られているが、 10^{-6} ~1気圧の低圧水素ガス雰囲気中でも水素圧の増加に伴う疲労き裂進展速度の増加と疲労寿命の減少が報告されている⁵⁰⁾。その原因は試料表面の腐食ピット生成のような形状効果ではないから、水素自体の作用があることは明らかである。ここでの材料は 0.9% Cで約 1 μm の微細炭化物が一様に分布している球状化組織 (YS: 450 MPa)で、真空中で疲労させた試料と比較すると水素中で疲労させた試料では炭化物間に転位セル構造が発達し、塑性変形が進んでいるとされている。

最近、高強度鋼を 10^7 回以上の超長寿命域まで疲労試験を行うと疲労限がふたたび低下して破断する、いわゆるギガヘルツ疲労が話題になっている^{51,52)}。この場合に破壊起点となる非金属介在物のまわりに金属顕微鏡で黒色に観察

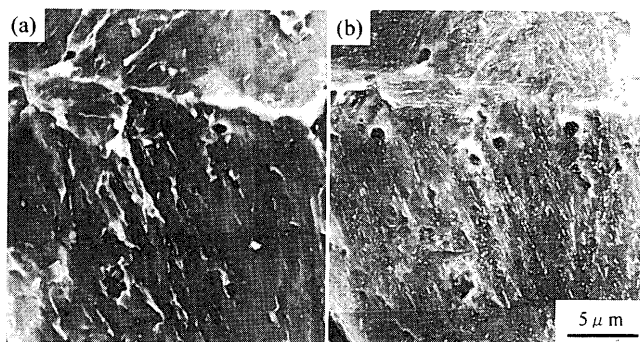


Fig. 14. Intergranular fracture surface of 0.5% Mn steel: (a) before and (b) after chemical etching showing the correspondence of tear patterns to martensite lath structures.⁴⁸⁾

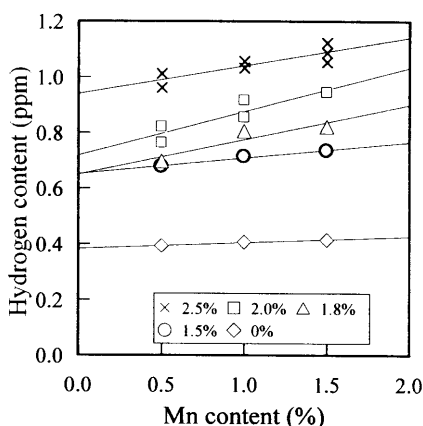


Fig. 15. Increase in hydrogen-absorption capacity with manganese content. Various amounts of pre-strain were applied prior to hydrogen-charging.⁴⁸⁾

される領域 (optically dark area, ODA) があり、その生成には残留水素が寄与していると報告されている。また、ODAでは硬さが低下しており、破面は鋭利な凹凸が激しい粗い形状で、すべりによって形成されているとされている⁵³⁾。このような特徴はODAの領域には水素による欠陥生成が局所塑性変形に伴って起きていることを示唆しているが、その実体は明らかになっていない。

疲労破壊ではき裂の発生と進展に至る前の潜伏期が実は問題であるが、検出の困難さから従来ほとんどブラックボックスであった。“疲労損傷”は試料中に起きる不可逆的な変化を指すが、それにはすべり変形が関与することが知られている。き裂生成サイトになる固執すべり帯の生成はfcc金属でよく調べられているが、そこでの特徴的な転位のvein構造は転位双極子の壁であることが観察されている⁵⁴⁾。転位双極子の消滅が空孔生成機構になること⁵⁵⁾から、筆者らは高強度Si-Crばね鋼 (TS: 1849 MPa) 及び高周波熱処理PC鋼棒 (TS: 1493 MPa) の回転曲げ疲労過程における欠陥生成を調べた⁵⁶⁾。Fig. 16⁵⁶⁾は疲労過程の試料に欠陥のプロブとして水素を添加し、その吸蔵量を示したものである。疲労の初期では水素のトラップとなる欠陥量はほぼ一定、あるいはいったん減少し、後期で増加していく。吸収された水素は30°C, 30hの放置で90%程度は放出され

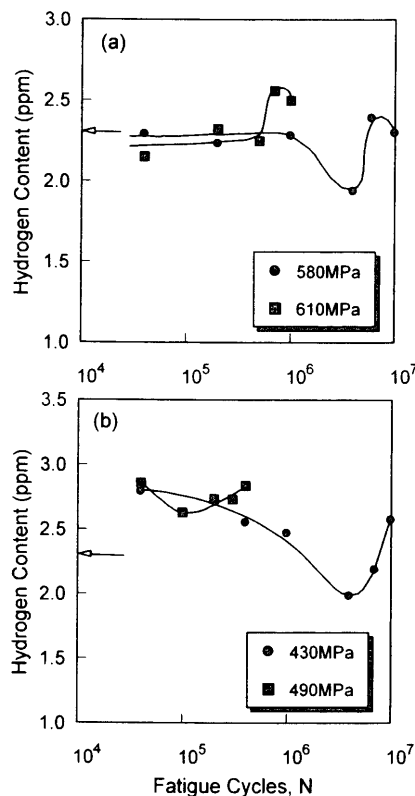


Fig. 16. Hydrogen absorption capacity of (a) Si-Cr steel and (b) PC bar fatigued for various cycles.⁵⁶⁾ Arrows show hydrogen-content levels in the as-heat-treated samples.

るので、比較的弱くトラップされた拡散性のものである。重要な結果は疲労をかけた試料に200°C, 1hの焼きなましを施すと疲労後期の水素吸蔵量増加が消失することで、後期に生成する欠陥は点欠陥、おそらく原子空孔性のものである。初期に見られる水素吸蔵量の減少はばね鋼では焼きなましの影響を受けず、一方PC鋼棒では無負荷材のレベルまで回復する。したがって、疲労後期に空孔性の欠陥が増加することは共通しているが、初期の転位構造の再配列に伴うと見られる吸蔵量の減少は鋼の組織安定性によって差があることになる。

疲労過程で空孔生成があれば、水素の存在が疲労特性に影響を及ぼすことは当然である。実際に水素を予添加した試料では回転曲げ疲労寿命が著しく減少し、疲労限度力もやや低下することが確認されている⁵⁶⁾。また逆に疲労をかけた材料では水素脆化感受性が増加する。Fig. 17⁵⁷⁾は回転曲げで予疲労を与えた高強度ばね鋼の遅れ破壊特性である。予疲労サイクルは疲労寿命の約半分 (A材) と約80% (B材) にとってあるが、いずれも予疲労を与えない試料に比べて早期に破断する。この場合に、予疲労後に200°C, 1hの焼きなましを施すと図に見られるように、遅れ破壊寿命が顕著に回復する。すなわち、遅れ破壊に疲労で導入された空孔の寄与があることが明らかであり、また疲労損傷が比較的簡単な回復処理によって除去出来ることを示すもので、実用的にも重要な結果である。

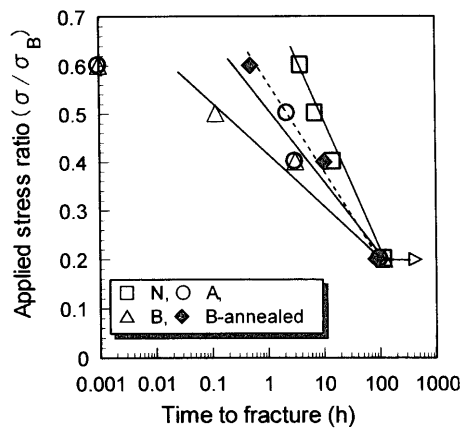


Fig. 17. Delayed fracture test results for a Si-Cr martensitic steel (N) given prior rotational fatigue for cycles of about a half (A) or 80% (B) of the fatigue life.⁵⁷⁾ Annealing at 200°C for 1 h was also given to B. The delayed fracture test was by immersion in a 20% NH₄SCN aqueous solution at 50°C.

6. おわりに

緒言で述べたように、何故極微量の水素が鋼の変形や破壊挙動に大きな影響を及ぼすのかという疑問は、塑性変形に伴って生成する欠陥、とくに原子空孔と水素との相互作用の結果であると考えれば不思議ではない。疲労やクリープ、あるいは使用中の環境変動において、材料中に起きるミクロなダイナミックスに伴って欠陥が生成し、材料損傷として蓄積されていく過程で水素の存在は重要な役割を果たす。遅れ破壊に対しては、従来は侵入水素量が限界値に達することが想定されているが、実際の長期暴露試験では水素量はいったん増加した後に減少してくることが観察されている⁵⁸⁾。このような場合、損傷の蓄積はあるわけで、限界水素量よりもむしろ限界累積損傷量を求めることを提案したい。組織因子の機能についても、損傷生成との関係に注目すべきであろう。積年の行き詰まった課題に対しては新しい切り口が必要である。このような観点から新しい展開が拓かれることを期待したい。

文 献

- 1) M.Nagumo: *Bull. Iron Steel Inst. Jpn.*, **8** (2003), 800.
- 2) M.Nagumo: *Tetsu-to-Hagané*, **66** (1980), 1696.
- 3) H.K.Birnbaum and P.Sofronis: *Mater. Sci. Eng. A*, **176** (1994), 191.
- 4) P.Sofronis and H.K.Birnbaum: *J. Mech. Phys. Solids*, **43** (1995), 49.
- 5) P.J.Ferreira, I.M.Robertson and H.K.Birnbaum: *Acta Mater.*, **47** (1999), 2991.
- 6) P.J.Ferreira, I.M.Robertson and H.K.Birnbaum: *Acta Mater.*, **46** (1998), 1749.
- 7) P.Sofronis and I.M.Robertson: *Philos. Mag. A*, **82** (2002), 3405.
- 8) J.P.Hirth: *Metall. Trans. A*, **11A** (1980), 861.
- 9) H.A.Wriedt and R.A.Oriani: *Acta Metall.*, **18** (1970), 753.
- 10) S.P.Lynch: *Acta Metall.*, **36** (1986), 2639.
- 11) 鈴木秀次: 転位論入門. アグネ社 (1967), 120.
- 12) F.R.N.Nabarro: *Theory of Crystal Dislocations*, Oxford Univ. Press, (1967), 278.
- 13) J.Sokolov, F.Jona and P.M.Marcus: *Phys. Rev. B*, **31** (1985), 1929.
- 14) H.Matsui, H.Kimura and S.Moriya: *Mater. Sci. Eng.*, **40** (1979), 207.
- 15) H.Matsui, H.Kimura and A.Kimura: *Mater. Sci. Eng.*, **40** (1979), 227.
- 16) S.Asano, Y.Nishino and M.Otsuka: *J. Jpn. Inst. Metals*, **43** (1979), 241.
- 17) C.D.Beachem: *Metall. Trans.*, **3** (1972), 437.
- 18) S.Asano and R.Otsuka: *Scr. Metall.*, **10** (1976), 1015.
- 19) R.A.Oriani, P.H.Josephic: *Acta Metall.*, **27** (1979), 997.
- 20) I.Gupta and J.C.M.Li: *Metall. Trans.*, **1** (1970), 2325.
- 21) E.Lunarska: *Scr. Metall.*, **11** (1977), 283.
- 22) M.Nagumo, T.Tamaoki and T.Sugawara: in *Hydrogen Effects on Materials Behavior and Corrosion Deformation Interactions*, ed. by N.R.Moody, A.W.Thompson, R.E.Ricker, C.W.Was and K.H.Jones, TMS, Warrendale PA, (2003), 999.
- 23) O.A.Onyewuanyi and J.P.Hirth: *Metall. Trans. A*, **14A** (1983), 259.
- 24) I-G.Park and A.W.Thompson: *Metall. Trans. A*, **22A** (1991), 1615.
- 25) O.A.Onyewuanyi: *Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys*, ed. by R.A.Oriani, J.P.Hirth and M.Smalowski, Noyes Pub., Park Ridge NJ, (1985), 414.
- 26) J.P.Hirth: *Hydrogen Effects in Materials*, ed. by A.W.Thompson and N.R.Moody, TMS, Warrendale PA, (1996), 507.
- 27) J.R.Rice: *ASTM STP 536* (1973), 231.
- 28) N.Nagumo, H.Yoshida and Y.Shimomura: *Mater. Trans.*, **42** (2001), 132.
- 29) A.L.Gurson: *Trans. ASM, J. Eng. Mater. Tech.*, **99** (1977), 2.
- 30) H.Yoshida and M.Nagumo: *ISIJ Int.*, **38** (1998), 196.
- 31) K.Minoshima, Y.Oie and K.Komai: *ISIJ Int.*, **43** (2003), 579.
- 32) M.Nagumo, T.Ishikawa, T.Endoh and Y.Inoue: *Scr. Mater.*, **49** (2003), 837.
- 33) R.W.Cahn: *Nature*, **273** (1978), 491.
- 34) J.Takamura, I.Yakahashi and M.Amano: *Trans. Iron Steel Inst.*, **9** (1969), 216.
- 35) M.Nagumo, K.Ohta and K.Takai: *Scr. Mater.*, **40** (1999), 313.
- 36) M.Nagumo, T.Yagi and H.Saitoh: *Acta Mater.*, **48** (2000), 943.
- 37) M.Nagumo, M.Nakamura and K.Takai: *Metall. Mater. Trans. A*, **32A** (2001), 339.
- 38) 榊 浩司, 平戸雅浩, 南雲道彦, 水野正隆, 荒木秀樹, 白井泰治: 水素新機能研究会予稿集, 日本金属学会水素新機能研究会, 仙台, (2003), 16.
- 39) I.M.Robertson, T.Tabata, W.We, F.Heubaum and H.K.Birnbaum: *Scr. Metall.*, **18** (1984), 841.
- 40) A.S.Tetelman and W.D.Robertson: *Acta Metall.*, **11** (1963), 415.
- 41) H.Vehoff and W.Rothe: *Acta Metall.*, **31** (1983), 1781.
- 42) M.-J.Lii, X.-F.Chen, Y.Katz and W.W.Gerberich: *Acta Metall. Mater.*, **38** (1990), 2435.
- 43) T.J.Marrow, M.Aindow, P.Prangnell, M.Strangwood and J.F.Knott: *Acta Mater.*, **44** (1996), 3125.
- 44) F.Terasaki, T.Kawakami, A.Yoshikawa, T.Takano: *Rev. Metall. Cah. Inf. Tech.*, (1998), 1519.
- 45) M.Nagumo and K.Miyamoto: *J. Jpn. Inst. Met.*, **45** (1981), 1309.
- 46) Y.H.Kim and J.W.Morris, Jr.: *Metall. Trans. A*, **14A** (1983), 1883.
- 47) K.Komai, K.Minoshima and T.Miyawaki: *JSME Int. A*, **41** (1998), 49.
- 48) M.Nagumo and H.Matsuda: *Philos. Mag. A*, **82** (2002), 3415.
- 49) F.Terasaki and N.Takano: *Bull. Jpn. Inst. Met.*, **33** (1994), 922.
- 50) H.J.Maier, W.Popp and H.Kaesche: *Hydrogen Effects in Materials*, ed. by A.W.Thompson and N.R.Moody, TMS, Warrendale PA, (1996), 343.
- 51) T.Sakai, M.Takeda, K.Shiozawa, Y.Ochi, M.Nakajima, T.Nakamura, N.Ogura: *Fatigue '99*, Vol. 1, ed. by X.-R.Wu and Z.-G.Wang Eds., Higher Education Press, Beijing, (1999), 573.
- 52) T.Murakami, H.Konishi, K.Takai and Y.Murakami: *Tetsu-to-Hagané*, **86** (2000), 777.
- 53) T.Ueda, T.Murakami: *J. Jpn. Soc. Mech. Eng.*, **69** (2003), 92.
- 54) L.P.Karjalainen: *Mater. Sci. Eng.*, **38** (1979), 145.
- 55) U.Essmann and H.Mughrabi: *Philos. Mag.*, **40** (1979), 731.
- 56) M.Nagumo, H.Shimura, T.Chaya, H.Hayashi and I.Ochiai: *Mater. Sci. Eng. A*, **348A** (2003), 192.
- 57) M.Nagumo, S.Sekiguchi, H.Hayashi and K.Takai: *Mater. Sci. Eng. A*, **344A** (2003), 86.
- 58) T.Kushida: *JISI Int.*, **43** (2003), 470.