水素が関与する破壊の特徴

南 雲 道 彦*

* 早稲田大学名誉教授

Characteristic Features of Hydrogen-related Failure

Michihiko Nagumo*

* Professor Emeritus, Waseda University

Characteristics of hydrogen-related failure are reviewed from mostly experimentally observed features. Comparison with the failure under normal atmospheres is made so as to extract the way by which hydrogen plays a role in the fracture process. Fractographic features associated with plasticity and the promotion of the crack initiation and growth analyzed by means of an R-curve method are presented. Enhanced plastic instability is noted as a precursor of the failure. Effects of hydrogen on stress relaxation and creep are presented as the dislocation dynamics that operate on delayed fracture. Effects of environmental variation of applied stress and external hydrogen potential are also presented.

Key words : hydrogen embrittlement, ductile fracture, brittle fracture, fractography, R-curve, plastic instability, delayed fracture, stress relaxation, creep

1. は じ め に

材料の破壊には塑性変形をほとんど伴わずに低応力で突然破壊する脆性破壊、塑性変形の進行に伴って材料内部に微小ボイドの生成と成長・連結が進む延性破壊、荷重の繰り返しでき裂が発生して徐々に進展する疲労破壊、一定荷重下で塑性変形が起きて破壊にいたるクリープ破壊、腐食環境で材料表面にき裂が生成して進展する応力腐食割れなどいろいろなタイプがある。これらの破壊のメカニズムや支配要因は材料の変形特性や使用される条件によって異なるが、破壊とはすべて割れの発生とその成長・伝播による材料の分離であるという意味では共通している。そして基本的には原子結合の引張り破断と、せん断分離の2つに分類される。

「水素脆性」とは微量の水素によって材料の強度や延性の低下、あるいは早期の破断が起きる現象を指しているが、この用語は必ずしも破壊現象としての本質を表しているものではない。「水素脆性」には水素が塑性変形を介して寄与するという観点から、「水素が関係した破壊」(hydrogen-related failure)や「水素助長割れ」(hydrogen-assisted cracking)などの用語も用いられている。用語は学術的な好みだけではなく、現象の本質を正確に表す上で重要であるが、「水素脆性」が一般的な用語になっているので本報ではとりあえずそれに従うことにする。

破壊特性が材料ごとに異なるのは割れの発生や成長を組織因子や強度・変形特性が支配するためである。したがって、耐水素脆性にすぐれる材料設計のためには、破壊過程、すなわち微小き裂の生成や成長のそれぞれの段階で水素が組織因子や変形特性とどのように関わるのかを理解しなくてはならない。これを通して単に現象論的

に水素量と材料劣化の関係を調べるだけではなく、水素脆性の実体と水素の役割が明確になることが期待される。

水素脆性は引張りや曲げ、あるいは疲労などいろいろな材料試験で表れ、用いられる試験片も平滑試料や切欠き試料、そのサイズもいろいろである。試料内部の応力や歪みの状態はこれらの条件によって異なる。そこで、水素脆化現象を統一的に理解する上で基本的に重要なスタンスは、水素脆性を特異な破壊現象として捉えるのではなくて、一般的な破壊過程のどの局面が水素によって強められているのかという認識である。したがって通常の破壊現象との対比が重要であり、本報では破壊の基本事項を整理しながら水素脆性の特徴をまとめる。これらの結果をもとにした水素脆性の機構については次報で述べる。また、基本的には水素が材料の変形特性に及ぼす影響が重要であるが、いくつかの解説もある^{1)~3)}ので省略し、必要な都度に触れることにする。

2. 水素脆性破面の特徴

2.1 粒内破壊

2.1.1 ヘキ開破面

割れの結晶粒内伝播を大別すると、塑性変形をあまり伴わずに特定の結晶面に沿って急速に伝播するヘキ開破面と、大きな塑性変形を伴う延性破壊がある。塑性変形には局所的な進行にも注目しなくてはならない。脆性破壊は一般にき裂の表面エネルギーの増加が初期き裂のまわりにおける弾性エネルギーの増加よりも小さくなることによってき裂進展が不安定化して急速に起きる現象である。脆性的なき裂進展には負荷応力の増加を必要としない。脆性破壊の発生条件としてGriffithの式があり、き裂先端で原子結合が引張り応力で切断されていくためにはき裂先端が原子オーダーで鋭くなくてはならない。実際には、金属ではき裂先端に微小な塑性変形域が生成することが多く、き裂先端は鈍化するが塑性域を含めて

* 〒272-0827 市川市国府台1-8-10 (1-8-10, Konodai, Ichikawa, 272-0827 Japan)

実効的なき裂長さとすることによって条件式は保たれる⁴⁾。

体心立方晶の鉄鋼の低温脆性ではへき開破面が観察されることが多い。破面は $\{100\}$ 面に沿って全体としては平坦であるが、割れの進行方向にほぼ沿ってリバーパターンと呼ばれる筋模様を伴っているのが特徴である。水素脆性では Tetelman らが 3%Si 鉄単結晶試料に水素添加すると $\{100\}$ 面に沿う割れが生成することを報告し⁵⁾、脆性破壊であるとしている。この場合に外部負荷はかけられていないが、割れの先端からすべり面である $\{110\}$ 及び $\{112\}$ 面に沿って転位が生成していることをエッチピットから観察しており、割れの成長は断続的に起きている。これはき裂内部に高圧の分子状水素が析出していることを示唆しており、水素による内圧が外部応力に代わる作用をしている。水素添加は 4 vol% H_2SO_4 に微量の CS_2 と As_2O_3 を水素侵入促進材として添加した液で 20 mA/cm^2 の電流密度の陰極電解、あるいは 700~1200℃ の 0.125 MPa の水素ガス雰囲気中に 1 h おいた後で水焼入れの 2 つの方法を用いている。破面は水素を予添加した試料を引張り破断させた場合は低温脆性と同様であるが、水素添加しながら静荷重をかけて破断させる、いわゆる遅れ破壊では多数のわん曲したステップが表れるとしている。

寺崎らは鉄単結晶を用いて水素脆性破面の詳細な観察を行っている⁶⁾。サイドノッチ（深さ 1.5 mm, 先端半径 0.05 mm）をつけた 0.014 mass% C を含む単結晶試料（板状：厚さ 1.2 mm, 幅約 4 mm）を室温で水素添加しながら $\langle 100 \rangle$ 方向に低速引張り破断をさせるとリバーパターンを伴うへき開破面が観察されている。試料方位はへき開破壊にもっとも有利であり、水素添加条件は NaAsO_2 を添加した 0.05 N H_2SO_4 を用いた陰極電解で電流密度を 3 mA/mm^2 以上に行っている。ここで注目される現象はへき開破壊の発生に先行して次項で述べる縞模様を伴う特異な破面があることである。この縞模様破面が生成した後で脱水素して引張り続けた場合にはへき開破壊は発生せず、へき開発生には水素の存在が必要である。また、0.001 mass% C の鉄単結晶試料ではへき開破壊は観察されていない。

2.1.2 縞模様破面

寺崎らの結果で水素脆性破面として特徴づけられるのは縞模様で、striation-like hydrogen embrittlement (SHE) と名づけている。図 1⁶⁾ は 0.001 mass% C 単結晶試料の破面の例で、マクロ的には $\{001\}$ 面上でき裂進展方向と直角な縞模様は $\{112\}$ すべり面のトレースにはほぼ対応しており、割れ先端は $\langle 110 \rangle$ 方向に沿って進展している。この縞模様の部分を走査型トンネル顕微鏡 (STM) で凹凸を調べ、相対する破面を合わせると図 1 の下部に模式的に示したように谷になっており、微小空洞が 2, 3 μm の長さのトンネル状に出来ていると推定される。この様相はすべり帯の活動が微小空洞の生成に関係することを示唆している。

このような微細縞模様は以前にも Si 鉄で観察されている。Gerberich らは疲労き裂を入れた 3 mass% Si 鉄単結晶試料（直径 23 mm, 厚さ 4.8 mm）を室温、0.1 MPa の水素雰囲気中で $\langle 001 \rangle$ 方向に引張りを行い、割れ進展速度の測定とともにアコースティックエミッション (AE) の検出を行っている⁷⁾。予き裂は 34 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ の応

図 1 水素添加した純鉄単結晶破面に見られる縞模様 (上) とその STM 観察による凹凸の模式図 (下)⁶⁾

力拡大係数値で約 100 μm 進展し、その破面には図 1 に類似した約 1 μm 間隔の周期的な縞模様がある。縞は割れの進展方向に直交していて割れの段階的な停止線と考えられるが、割れが進展する $\langle 110 \rangle$ 方向に不規則ではあるが縞と直角に別のステップが約 5 μm 程度の間隔で存在している。このステップは割れが横に広がる際の分離単位ではないかとされ、微細へき開としているがそれを裏づける結晶面の確認はない。

Gerberich らの測定では割れの進展は AE の発生を伴っていて、数十の AE イベントが一つのグループとなっている。AE 発生数と縞との対応から、一つの AE グループは筋ひとつ分の進展に、個々の AE イベントは割れの横への広がりに対応するとして、測定された AE 発生時間間隔から筋ひとつ分の進展は平均 13 s 程度、分離単位の生成は約 0.01 s の間隔で不連続に起きるとしている。AE は割れの横の広がりて発生するが、筋が前進するときには発生しないことになる。この試料の降伏強さは 300 MPa で、予き裂先端から主に $\{110\}$ のすべりトレースが観察されている。破面はマクロ的には $\{100\}$ 面であるが、ミクロな進展はへき開面ではないことに注意が必要である。

さらに細かい縞模様の観察は Marrow らが粗粒 3 mass% Si 鉄に電解水素添加したときに生成したプリスターについて行っている⁸⁾。水素添加は 1 M H_2SO_4 + 4 mg/L As_2O_3 液を用いた陰極電解で電流密度は 5 mA/cm^2 である。割れは介在物起点でマクロ的には $\{100\}$ 面上にあるが破面はへき開とは明らかに異なっていて、明瞭ではないが約 0.3 μm 間隔の縞模様と、さらにその内部には約 30 nm の不規則な細かい縞がある。破面全体としては斑で丸みを帯びている。また、水素割れが伝播した領域を透過電子顕微鏡で観察すると高い転位密度の列が生成しており、微細な縞はすべり帯の生成に関連していると考えられている。

プリスターが $\{110\}$ に沿って $\langle 110 \rangle$ 方向にジグザグに進展し、プリスター内面の転位密度が高いことは以前に純鉄多結晶試料で報告されている^{9), 10)}。重要な問題はこれらの特徴が水素脆性、すなわち割れの早期の発生や成長の助長とどう結びつくかである。破壊過程については次節で述べるが、とくに縞模様が疲労における突き出し (extrusion) や入り込み (intrusion) のようなすべりステ

図2 水素添加しながら引張り破断させた粗粒純鉄試料内部の腐食組織（筋はすべり面のトレースに一致し、変形帯に沿ってエッチピットや微小割れが生成している）¹¹⁾

図3 図2の変形帯の部分の拡大写真¹¹⁾

ップなのか、あるいは図1のような微細空洞を伴うものか、そしてそれが割れ進展の停止線としての役割なのか、逆に割れを進展させる積極的な役割を持つのが水素脆性の本質として重要である。

南雲らは水素添加しながら 3×10^{-5} /s の歪み速度で引張り破断させた純鉄粗粒多結晶及びバンブー構造単結晶試料を引張り軸に平行に切断し、断面を研磨・腐食して顕微鏡観察を行った¹¹⁾。水素添加は 3% NaCl 水溶液を用い、電流密度 0.1 mA/cm^2 の陰極電解の比較的弱い条件で、破断までの変形量は大きい。いずれの試料でも図2¹¹⁾に示すように粗い帯状とさらにその内部に層状の組織が発達しており、その境界にエッチピットや微小ボイドが生成している。方位解析の結果、帯状及び層状の筋は $\{110\}$ 及び $\{112\}$ のすべり面のトレースと一致しており、さらに筋模様の部分を拡大すると図3¹¹⁾のように帯状境界では層状域が大きく屈曲している。筋がすべり面のトレースと一致し、境界を挟んで結晶回転が起きていることから、筋の部分は主すべりが二次すべり系の活動によって阻止された変形帯であると考えられる。変形帯では多重すべり系の転位間相互作用が大きく、転位密度が高い。実際に破面付近に転位セルが帯状に形成されていることが透過電子顕微鏡で観察されており、セル壁は $\{112\}$ 面のトレースと一致している¹¹⁾。

この場合、破断は丸棒試料がくびれた後で起きているが、破面は大きな筋状になっており、これは図4¹¹⁾に示したように試料内部の帯状組織に連続している。組織が腐食されやすく、エッチピットが生じることはその欠陥密度が高いことを意味しており、帯境界に沿って微小き裂が生成することも観察されている。このことは変形帯に割れの起点となる微小ボイドが発生しやすく、主き

図4 図2の試料の破面に表れた縞状模様と内部変形帯の生じたエッチピットとの対応¹¹⁾

裂と連結すればその進展を容易にすることを示唆している。すべり帯内部に欠陥が生じることは高い密度の転位の相互作用によるもので、第5報¹²⁾図1のトリチウムオートラジオグラフ¹³⁾で示したように必ずしも水素の存在を必要としない一般的な現象である。しかし、水素が欠陥密度を増大させる機構があれば延性破壊的なモードの脆化が助長されることになる。このことは次報の水素脆性機構で詳しく述べる。

図4に見られるような破面のファセットが試料内部のすべり帯とつながっていることは、水素添加して引張り破断させたオーステナイト系ステンレス鋼でも観察されている¹⁴⁾。この場合の試料厚さは $20 \mu\text{m}$ で水素添加は $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.25 \text{ g/L NaAsO}_2$ 溶液を用いた陰極電解で水素量は数 at% から 10 at% 程度である。割れはすべり帯に沿って発生し、破面のステップはすべり帯の境界である。また、マクロ的には粒界に沿う割れであっても、破面にはすべり帯の突き出しによるステップを伴っていること、水素量の増加に伴ってすべりの局所化が助長されることを示している。

2.1.3 ディンプル及び擬へき開破面

延性破壊は通常ディンプル破面で特徴づけられ、比較的大きな一次ディンプルとその中間領域に微細な二次ディンプルがある。ディンプルの周辺はせん断引裂き (tear ridge) である。ディンプルは微細ボイドが成長して連結したものであり、通常は第二相粒子が起点とされている。実際に一次ディンプルの底には第二相粒子が観察されることが多いが、二次ディンプルには異相を伴わないことが多く、その成因や連結の過程が問題である。3.1 節で後述する。

多結晶フェライト鋼やマルテンサイト鋼で水素脆化が小さい場合にはディンプルの痕跡が観察されることがある。Gordon らは下部ベイナイト組織の高純度ローター鋼 ($0.25\text{C}, 3.70\text{Ni}, 1.70\text{Cr}, 0.40\text{Mo}, 0.12\text{V}, 0.0015\text{S}$; wt%) に斜め切欠きをつけた小型引張り (compact tension) 試験を行い、水素予添加の影響を調べている¹⁵⁾。水素予添加は 100°C の 13.8 MPa 水素ガス中に 4 日間おき、水素量は 2 at.ppm である。破面はディンプルであるが、水素添加によって微細化し、せん断応力成分が増加するにつれてディンプルの微細化とせん断的な変形及び全体の不規則な平坦化が顕著になることが報告されている。

一方、擬へき開破面とは脆性破面に似た比較的平坦な破面であるが、へき開面の破断ではなく、リバーパターンとは異なる不規則な模様を持つ破面の総称である。マ

図5 低炭素フェライト・パーライト鋼の水素添加 (a) なし, (b) ありにおける3点曲げ試験の破面¹⁶⁾

ルテンサイト鋼の水素脆性破面にしばしば観察され、水素脆性破面の特徴の一つである。図5¹⁶⁾は低炭素フェライト・パーライト鋼を水素予添加有無で3点曲げ試験で破断させた試料の破面である。水素添加は3% NaCl+3 g/l NH₄SCN 水溶液で電流密度は0.5 mA/cm²で24 h行っている。水素添加しない場合はディンプル模様の延性破面であるが、水素添加すると不規則な破面になり、注意してみるとディンプルが平坦化してその境界が途切れたようになっている。すなわち、この場合の擬へき開は延性的な破壊でディンプルが発達せずにせん断変形で崩れたものに近い。破面が平坦化することは割れ伝播に伴うエネルギー消費が少ないことを意味している。

Morris らは疲労予き裂をつけた低炭素マルテンサイト鋼 (0.06C-5.86Ni-1.21Mn-0.69Cr-0.2Mo, mass%) に水素予添加して3点曲げ試験を行い、破面観察を行っている¹⁷⁾。水素添加はAs₂O₃とCS₂を加えた1 N H₂SO₄を用いた陰極電解で、電流密度は100 mA/cm²で24 h行っている。破面は{110}面に近く、マルテンサイトのラス構造を残した不規則なフレーク状で擬へき開破面としている。破面直下組織の透過電子顕微鏡観察から、破面は{110}面に近いマルテンサイトのラス境界に沿っていて、破面近傍の塑性歪みも大きく破面下に微細割れも生成していることが観察されている。擬へき開破面は一定の特徴を持つものではないが、マルテンサイトラス境界も転位セル壁も{110}面に近い転位密度の高い領域という点で共通している。

2.2 粒界破壊

高強度鋼の水素脆性破面にはしばしば結晶粒単位の平坦な形状を示す破面が観察され、粒界破壊と呼ばれる。このような破面は水素脆性に特有ではなく、マルテンサイト鋼の焼戻し脆性などでもよく知られている。焼戻し脆性では例えば延性・脆性遷移温度がP, As, Sbなどの粒界不純物濃度の増加に伴って上昇し、不純物偏析が粒界結合力を低下させるとされている。焼戻し脆化が水素脆化を助長することはHY 130 鋼 (0.1C-5Ni-0.5Cr-0.5Mo-0.1V, mass%) について吉野らが示している¹⁸⁾。試験は疲労ノッチを入れた片持ち3点曲げ試験でAs₂O₃を添加した0.1 N H₂SO₄中で定荷重遅れ破壊をさせている。焼戻し脆化処理した試料では割れ発生の限界応力拡大係数が顕著に低下する。破面を脆化処理の有無で比較すると、脆化処理しない場合にはき裂進展開始は粒界破壊であるがすぐにへき開破壊と延性破壊の混合となり、

図6 Mn量を変えたマルテンサイト鋼の水素脆性破面²⁰⁾
Mn量: (a)0.5, (b)1.0, (c)1.5 mass %²⁰⁾

最後はへき開で急速進展する。一方、脆化処理材は全面が粒界破面になる。

しかし、破面が結晶粒の形状を残すことは必ずしも割れが粒界結合の破断によるとは限らないことに注意が必要である。水素脆性ではないが、高強度7075Al合金の破壊靱性試験でMgやZnの添加量を増やして高強度化した材料はマクロ的には粒界破壊するようになる¹⁹⁾。この場合、破面には粗いすべり帯のトレースがあり、0.1 μm程度の浅い微細ディンプルがη析出物を起点として観察されている。そして粒界近傍には30 nm程度の幅の析出物がない層がある。これらの特徴から無析出層の強度低下が粒界に沿う歪み集中を起し、延性破壊的に粒界に沿う破壊になるとしている。

水素脆性との関係では、図6²⁰⁾にMn量を変えた0.3 mass% Cマルテンサイト鋼に水素添加しながら低歪み速度で引張り破断させたときの破面を示した。水素添加はNH₄SCNを添加した3% NaCl水溶液中で0.5 mA/cm²の電流密度による陰極電解である。全体としては粒界破面であるが不規則でちぎれたようなこまかい筋状パターン (tear ridge) があり、Mn量が増加するとそれが少なくなって平滑化してくる。走査型レーザー顕微鏡で測定した破面表面の平均粗さを図7²⁰⁾に示した。引裂き状のパターンは大きな塑性変形が起きていることを意味している。0.5% Mn鋼の破面を化学腐食して破面と組織の対応を調べるとtear ridgeはマルテンサイトのラス界面にある。すなわち、ラス境界の転位密度が高まり、それに伴って割れが進展することを示唆しており、擬へき開や縞状破面の生成と共通している。

水素脆性との関係で見れば破面が平坦化することは割れの進展抵抗が少なくなることを意味し、実際に破断応力や破断伸び、あるいは断面減少率で評価した水素脆化度はMn量の増加に伴って増大する。そして重要なのは一定の塑性歪みを与えたときの水素吸蔵量、すなわち水素をトラップする欠陥密度がMn量が増加すると増大す

図7 走査型レーザー顕微鏡で測定した図6の破面平均粗さ Ra と破面形態との関係²⁰⁾

ることである²⁰⁾。これは粒界破壊であっても粒界近傍の局所的な塑性変形とそれに伴う欠陥生成を伴っていて、その程度が水素脆化度と関係あることを示唆している^{*1}。

図6の試料で旧オーステナイト粒界に炭化物が電子顕微鏡で観察されるが、Mn量に伴う粒界性状の違いは明確にはなっていない。一方、焼戻し脆性における粒界への不純物偏析は粒界割れを伴う水素脆化を増大させるが、BNなどの粒界微細析出物があると水素脆化がさらに増大することが報告されている²¹⁾。これらの結果は、粒界割れが単に水素による粒界結合力の低下によるものではなく、粒界近傍における転位すべりが割れの生成と成長に本質的な役割を果たしていると考えられるが、水素脆性機構で後述する。

2.3 破面形態の応力依存性

破面形態は破断試料の全面で均一とは限らず、応力条件や水素濃度の影響を受けるので材料の特徴づけには注意が必要である。Beachemは高強度マルテンサイト鋼の応力腐食割れ(SCC)及び水素割れ破面形態の応力拡大係数に伴う変化を報告している²³⁾。試料は切欠きをつけたAISI 4300鋼(0.15または0.15C, 1.7Mn, 0.7Cr, 0.3Mo, mass%)で、切欠きに楔を入れて小さなき裂を発生(pop-in)させ、SCCは3.5% NaCl水溶液に浸漬、水素割れは試料をMg陽極に接触させて、き裂の進展に伴う破面の変化を2段レプリカ法による電子顕微鏡観察で調べている。

この試験法ではき裂の進展に伴って応力拡大係数は低下し、SCCではき裂の進展は途中で停止する。Pop-inしたき裂は最初ディンプル状の延性破面で進み、擬へき開になった後粒界破面を呈するという一般的な傾向があり、SCCでも水素割れでも共通している。ディンプルや擬へき開あるいは粒界破面上のtear ridgeは破壊が塑性変形を伴っていることを表しているが、Beachemはそれぞれの破面形態は大気中破壊と同じであり、水素の存在による特徴的な違いは認められないとしている。また水素量の測定はないが、水素が塑性変形を助長するという

考えから、応力拡大係数が一定の場合にはき裂先端領域の水素濃度が増加するにつれて粒界→擬へき開→ディンプル破面になると推定している。

なお、水素脆性の破壊形態については寺崎らの解説がある²⁴⁾。

3. 水素脆性の破壊過程

3.1 延性破壊の基本事項

脆性破壊の理論は材料の破壊特性の評価法に直結して破壊力学として展開されており、教科書も多い^{4), 25)}。一方、延性破壊は比較的徐々に進行するので、試料全体の破断に脆性破壊におけるGriffith条件のようなクライテリアやcriticalな事象が乏しく、またミクロ的な実体や支配要因の体系化も不足している。しかし、破壊形態でみたように、水素脆性には延性破壊的な性格が強い。そこで水素による特徴を見る前に、まず延性破壊の主な事項を要約しておく。

延性破壊を特徴づけるのはディンプル破面であり、それは微細ボイドの発生と成長・連結を表している。ディンプルの起点としてよく知られているのは第二相粒子で、材料の破断伸びや断面減少率が比較的大きい第二相粒子の量の影響を強く受けることはよく知られている。粒子の界面剥離あるいは粒子自体の割れを作るのは塑性歪みあるいは応力である。したがって、延性破壊は歪みや応力が集中する領域で発生しやすい。また、支配している応力や歪み成分が引張りかせん断かによって、ディンプル形状は等軸か伸張型になる。

一方、第二相粒子を伴わないディンプル生成も実際に観察されている。van Stoneら²⁶⁾は α Ti合金の低温における破壊でせん断変形帯がぶつかる粒界や双晶境界に微細ボイドが生成すること、Wilsdorfら²⁷⁾は電子顕微鏡による動的観察でAg単結晶試料のき裂先端に結晶学的な特徴を持つ微細ボイドが連続して生成することを見出している。また、純鉄単結晶試料でき裂先端の塑性歪みが大きくなって転位セルが生成するとき、セル間の方位関係からセル壁に微小ボイドが生成していると結論している²⁸⁾。理論的にはCuitiñoとOrtizは塑性変形で生成する原子空孔の凝集によって延性破壊に導く微小ボイドが形成することを導いている²⁹⁾。このボイド生成機構は高純度材料以外では異相粒子に起因する機構に比べて通常はマイナーな作用である場合が多いが、空孔生成が容易になるような状況では破壊に支配的になり得ることに注意すべきである。

いったん生成した微小ボイドは塑性変形の進行に伴って成長する。その要因にはボイド表面からの、あるいは表面へのすべりがあるが3軸応力の寄与が大きい。実際に同一歪み量におけるボイドの断面積は切欠きつき試料の方が平滑試料よりも大きく³⁰⁾、3軸応力の効果と考えられる。また、ボイドの成長のほかにボイドが合体して大きくなる効果もあり、McClintockは塑性力学計算でボイドの成長を求め、ボイドの接触・合体による破壊条件を示している³¹⁾。3軸応力の存在によってボイド成長が助長され、とくに加工硬化指数が小さいと顕著になる。

ボイドの連結にはさらに離れたボイドが帯状のボイドシートによって連結する機構があり、実際にCu³²⁾及び

*1 この場合水素脆化は水素を添加しながらの引張り試験で評価している。したがって試験中の水素吸収があるので破断時の水素量は予歪み試料の水素吸蔵量とは異なる。しかし、粒界水素濃度が一定の場合でも水素脆化感受性は塑性歪み誘起空孔量に伴って増加する²²⁾。

図8 介在物に生成したボイドを連結する最大せん断応力面に沿うボイドシートの模式図

AISI 4340 鋼³³⁾で観察されている。図8がその模式図で、大きい介在物に生成したボイドから最大せん断応力面にそってせん断変形帯が出来るが、そこに微小ボイドがシート状に生成して大きなボイドを連結する。第二相粒子から生成する一次ディンプルの数が少ない場合にはこの機構がボイド連結に支配的になる。

一方、隣接するボイドの中間領域が塑性不安定化して連結する機構が内部くびれ (internal necking) として Thomason によって示されている^{34), 35)}。不安定条件は試料内部に蓄えられる、あるいは消費されるエネルギーよりも外力がなす仕事が大きくなることで、塑性力学による計算が同じ大きさのボイドを規則的に配置した剛塑性体モデルについて行われている。加工硬化は取り入れていない。3軸応力が大きくなると破断歪みが低下することは McClintock の結果と共通しており、ボイドの配列としては中間の領域が細長くなると不安定化しやすくなる。これは隣接して平行に並んだボイドの連結機構であり、図8のような強いせん断変形帯に生成したボイドシートによる連結とは別である。

大小の第二相粒子があるときに、き裂先端からの歪みの局所化とそれに伴うボイドの生成・連結は Needleman と Tvergaard によって示されている³⁶⁾。計算法は弾・粘塑性体の有限要素法解析 (FEM) で、モデルとしては大きな粒子をき裂の周囲に規則正しく配列させ、小さな粒子はその中間に存在させる。変形の進行に伴って大きな粒子からは局所応力で、小さな粒子からは局所歪みで支配されてボイドが発生するとし、き裂先端の要素のボイド体積率がある限界を超えるとき裂の進展が起きるとする。ここで小さな粒子は体積率とボイド発生限界歪みで特徴づけられているので、このモデルでは必ずしもボイド起点として粒子を想定する必要はない。計算では鈍化するき裂先端から歪みが局所化し、き裂が進展する過程が示されている。Needleman らはまた3軸応力の分布も計算しているが、延性き裂の進展は3軸応力では支配されていない。これを水素脆性に適用した解析は後で 3.3, 3.4.3 項で述べる。

なお、ディンプル型破壊のミクロ的な様相については文献 30) が総説である。

3.2 R 曲 線

材料の破壊特性は破壊時における応力や伸び、あるいは応力拡大係数などの靱性値で表現されることが多い。水素脆性でも同様であるが、それらの値は結果であってそこに至る過程は別な問題である。また破面は割れが進展した経路を示すが材料内部の変化は直接的にはわから

図9 延性・脆性破壊遷移温度域における R 曲線と割れ進展の模式図

ない。そこで R 曲線 (resistance curve)^{25), 37), 38)} を用いて割れの発生や成長、最終破断過程の負荷状態を順を追って求めることが出来る。これは予き裂をつけた試料のき裂進展量とそれに対応する J 積分値とをプロットしたもので、延性・脆性破壊遷移温度域における形をき裂の模式的な形と合わせて図9に示した。遷移温度域では応力の増加に伴ってまず予き裂の先端が鈍化した後で新たに延性き裂が発生し、それが安定的に成長して不安定破壊になり急速破断する。

J 積分は材料の靱性を表す量の一つで、非線形挙動を示す物体のき裂進展に伴う歪みエネルギー開放率の拡張として

$$J = \int_{\Gamma} \left[W dy - T \frac{\partial u}{\partial x} ds \right] \quad (1)$$

で定義される^{25), 39), 40)}。積分はき裂先端を囲むようにき裂下面から試料内部を通ってき裂上面にいたる閉曲線 Γ で行い、 T は線要素 ds 部分での応力ベクトル、 u は変位ベクトル、 W は歪みエネルギー密度である。 J 積分値は Γ のとり方によらないのが特徴で、き裂先端に塑性域が生成している場合に、そこを迂回して弾性計算で求められるという利点がある。逆に、き裂近傍の応力・歪み場を J 積分値をパラメーターとして表すことが出来る。

J 積分の物理的な意味はき裂が進展するときの試料のポテンシャルエネルギー U の変化率、

$$J = -dU/da \quad (2)$$

で、線形弾性体では歪みエネルギー解放率 (strain energy release rate) G や応力拡大係数 (stress intensity factor) K などの破壊靱性パラメーターと (3) 式のように関係づけられる。

$$J = G = K^2/E \quad (\text{平面応力}) \\ = (1-\nu^2)K^2/E \quad (\text{平面ひずみ}) \quad (3)$$

E はヤング率、 ν はポアソン比である。したがって、R 曲線は J 積分値の代わりに K 値やき裂開口変位を用いても類似の形になる。

(1) 式は例えば有限要素法で局所応力・歪み場が計算出来れば求められるが、実験的には荷重～荷重点変位のプロットから、

$$J = \frac{2A}{bB} \quad (4)$$

図10 低炭素フェライト鋼の3点曲げ試験におけるき裂進展に伴うき裂開口変位(δ)とき裂先端リガメントの電気抵抗変化¹⁶⁾
 (a) 水素添加なし, (b) 水素添加ありの場合

で簡便に求められる⁴¹⁾。Aは荷重～荷重点変位曲線下の面積、bは試験片のリガメント長さ、Bは試験片厚さである。

R曲線の終端は脆性破壊、あるいは不安定延性破壊の発生であり、R曲線の勾配は試験温度でほとんど変わらない⁴²⁾ので破壊靱性の温度依存性は不安定破壊の発生で支配される。不安定破壊発生後の消費エネルギーは小さいから、破壊靱性は不安定破壊の発生と、それまでに費やされるエネルギーで決まることになる。したがって、破壊靱性の支配過程としては延性き裂の発生とその伝播抵抗、それに不安定破壊の発生が問題になる^{*2}。

3.3 安定延性き裂の発生

R曲線に戻って破壊過程における水素の影響を調べることにする。予き裂から新しく延性き裂が発生するときのJ積分値が J_{IC} であるが、R曲線上でそれを明確に判定することは難しい場合が多い。延性き裂の発生は予き裂がその先端領域に生成した微小ボイドと連結することで起きる。NeedlemanとTvergaardは延性き裂が発生するときにき裂先端開口変位(CTOD) δ とJ積分との比例関係に小さな“jog”が表れることを有限要素法解析から理論的に予測している³⁶⁾。ジョグは極めて小さいが、藤井(現姓松原)らは δ のJに対する微分をとることによってジョグを顕在化することに成功した⁴³⁾。

この手法を用いて下村と南雲は水素添加した低炭素フェライト・パーライト鋼について延性き裂発生を検出を行った¹⁶⁾。試験は切欠きつき試験の3点曲げ試験で、水

素予添加を3% NaCl+3 g/L NH₄SCN水溶液を用いた陰極電解で0.5 mA/cm²の電流密度で24 h行なっている。き裂先端開口変位 δ とJ積分の測定のほかに、き裂進展をリガメント長さの減少に伴う電気抵抗の増加から検出している。図10¹⁶⁾はその結果で、J積分は降伏強さ σ_{ys} で規格化し、 δ は J/σ_{ys} の比をとっている。電気抵抗で検出された延性き裂発生は水素予添加によって早期に起きる。この発生点は水素添加がない(a)の場合は δ/J が最大となるJ積分値とほぼ一致し、藤井らの結果⁴³⁾を再現している。しかし、水素添加された試料(b)では δ/J に最大値が表れないのが特徴である。

き裂開口変位 δ とJ積分との比例関係にジョグが表れる理由は、予き裂が先端域に生成した微小ボイドと連結するとき δ が不連続的に増大するためである。したがって、水素が存在するときにジョグが表れないのは、小さなジョグが連続的に生成するためと考えてよい。Needlemanらの理論予測³⁶⁾は大小の介在物が存在する場合にすべりの局所化によってマクロなせん断帯が発生してボイドシートが形成されること、そして鈍化した予き裂先端の要素中のボイド体積率が限界値に達したときに応力伝達能“stress carrying capacity”が消失するとしたモデルに基づいている。したがって、“stress carrying capacity”が連続的に失われれば微小ジョグもまた連続的に生成することになる。Needlemanらのモデルでは介在物を微小ボイド源としているが、ボイド生成はCuitiñoとOrtizが示した²⁹⁾ように原子空孔の凝集であってもよい。そのときに水素の存在が欠陥生成を容易にすれば、 δ すなわちJ積分値が小さい段階で延性き裂の進展が連続的に開始することになる。

なお、次項で述べるき裂進展を含めて比較的延性のある材料の破壊靱性についてはRitchieとThompsonの総説⁴⁴⁾がある。

3.4 延性き裂伝播抵抗

3.4.1 延性き裂進展抵抗の支配因子

R曲線はき裂が進展する際のき裂進展力の変化、言い換えれば延性き裂進展抵抗を表す。八木らは低炭素フェ

*2 き裂進展の不安定性は引裂き剛性率 (tearing modulus) T_R

$$T_R = \frac{E}{\sigma_y^2} \cdot \frac{dJ}{da}$$

で議論されている^{25), 37)}。(E:ヤング率)Jの増加によってき裂の進展が起こると荷重の低下があるが、それは試験片変位に占める弾性変位の減少を伴う。不安定条件はこの弾性変位の減少がき裂進展に伴う塑性変位の増加を上回るとして与えられ、中心き裂を持つ長さL、幅Wの試験片の引張りでは

$$T_R \leq 2L/W$$

と導かれる。したがって、不安定破壊の開始は必ずしも脆性き裂の発生ではない。

図 11 粒界炭化物量が異なる低炭素フェライト・パーライト鋼の3点曲げ試験による R 曲線^{45), 46)}

図 12 図 11 の鋼で未変形及び室温で 20%引張り変形材に添加したトリチウムの室温放出特性⁴⁶⁾

ライト・パーライト鋼の3点曲げ試験から R 曲線を求め、き裂進展抵抗を支配する因子を調べている⁴⁵⁾。J 積分はそれ自体がき裂進展抵抗を意味するが、そのき裂進展に伴う変化をみるためにさらに R 曲線の勾配、 dJ/da をとっている。a はき裂長さである。図 11^{45), 46)} は 3 点曲げ試験で求めた粒界炭化物の量が異なる 3 種の鋼の R 曲線で、炭化物量の増加に伴って延性き裂進展抵抗が低下している。3 種の鋼は Mn と Ni の添加量比率を変えたもので粒界炭化物以外の組織や強度はほぼ同じである。炭化物量を粒界すべり拘束率 η 、すなわち炭化物が占めている粒界長さの全粒界長さに対する比率で表すと、 η の値は鋼 A, B, C でそれぞれ 58.1, 33.2, 43.5% である。粒界炭化物はすべりが粒界を越えて伝播することの障害となり、転位の多重すべりを誘起して粒界近傍に転位の相互作用に起因する多数の格子欠陥を生成すると考えられる。

そこで塑性歪みを与えた試料に欠陥検出のプロープとして水素（ここではトリチウム）を添加し、その室温放出特性を測定した結果が図 12⁴⁶⁾ である。未変形材では鋼による差はないが、20℃で 20%の塑性歪みを与えると拘束率が大きいほど拡散性及び残存吸蔵水素量が増える。これはすべり拘束が多いと塑性変形に伴って水素をトラップする欠陥が多く生成することを意味している。また、図 13⁴⁶⁾ は変形温度を変えて 20%の歪みを与えた試料に吸蔵させたトリチウムの 250℃までの昇温放熱量である。

図 13 いろいろな温度で 20%の引張り歪みを与えた試料に添加したトリチウムの昇温放熱量⁴⁶⁾

やはりすべり拘束率の増加に伴って水素吸蔵量が増加し、また同一歪み量であっても変形温度が低いと欠陥生成が助長される。このことは欠陥の実体は歪み量に対応して密度が決まる転位そのものではなく、転位のすべり挙動に伴って二次的に生成されることを示唆している。また、昇温放出水素の内容は室温で容易に放出される拡散性水素と、強くトラップされた非拡散性水素の一部から構成されている。すなわち生成された欠陥は 1 種類ではないが、この場合は塑性歪みで増加する吸蔵水素の内訳は前者の比率がずっと大きいことも示されている。

さきに述べたように⁴⁷⁾、塑性変形に伴って拡散性水素のトラップとなる格子欠陥が生成するが、その多くは変形させた試料を 200℃程度の低温で焼なますと消滅してしまうことが確認されており、原子空孔性の点欠陥と考えられる。そこで粒界炭化物に伴う図 11 のき裂伝播抵抗と図 12, 13 の塑性誘起欠陥量とを対応させると、き裂進展抵抗を低下させているのは塑性変形に伴って生成する空孔性欠陥が多くなるためと考えられ、これはさきに述べた延性破壊のミクロ的な様相と一致する。

3.4.2 欠陥生成に伴う R 曲線の変化—有限要素法による解析

き裂先端には塑性歪みの集中があり、そこでの欠陥生成がき裂の成長を容易にするという考えは、さきに述べたき裂先端の微小領域でボイド体積率が増加すると“stress carrying capacity”が低下するという Needleman らのモデル³⁶⁾に対応する。R 曲線の形はき裂進展に伴う J 積分値が求められれば理論的に計算出来る。そのためにはき裂先端の応力・歪み場を知ることが必要であるが、例えば FEM で求められる。

J 積分はその定義の (1) 式からわかるように、連続体力学でき裂先端領域における応力と歪み場で決まる量である。しかし、図 11 に示した材料はマクロな変形応力がほぼ同じなので計算には欠陥量の効果を取り入れなければならない。組織中に微小ボイドがある場合の応力・歪み場の FEM 計算法として Gurson のモデルがある^{48), 49)}。これは FEM でメッシュ要素の降伏関数 F にボイド体積率を取り入れて

$$F(\sigma_{ij}, \sigma_y, f) = \frac{3}{2} \frac{\sigma'_{ij} \sigma'_{ij}}{\sigma_y^2} + 2f q_1 \cosh \left[\frac{3q_2 \sigma_m}{2\sigma_y} \right] - (1 + q_3 f^2) = 0 \quad (5)$$

図14 図11のB鋼でR曲線の実測値とFEMによる計算値との比較⁵⁰⁾ (試験温度を153 Kと303 Kにとっている)

としたもので、ボイドが存在すると要素の降伏応力が低下する。ここで f はボイド体積率、 σ_y は降伏応力、 σ_{ij} 、 σ'_{ij} 及び σ_m はそれぞれ応力テンソル成分、偏差応力テンソル成分、静水応力である⁴⁹⁾。(5)式からボイドが存在すると要素の降伏応力が低下することがわかる。ボイド体積率 f は歪み増加に伴って増加する。上記のNeedlemanらの理論³⁶⁾はこのGursonモデルをもとにしている。

吉田らはこの方法を用いて J 積分を計算し、八木らが求めたR曲線を再現することに成功した⁵⁰⁾。計算にあたっては破面解析及び組織観察から実測した微小ボイド体積率と、引張試験から求めた降伏応力や歪み硬化特性を用いている。図14⁵⁰⁾は実測されたR曲線とシミュレーション曲線とを比較したもので、き裂進展量の小さい段階であるが両者はよく一致している。試験温度が153 Kと303 Kの場合について、それぞれの温度で測定された降伏応力を用いてR曲線を計算しているが温度依存性は表れず、これも実験結果⁴²⁾と一致する。この理由はき裂先端領域で変形応力と歪みの温度依存性が J 積分としては打ち消してしまうためであることが示されている。

塑性変形に伴って空孔が生成する機構は転位同士の動的相互作用であるから、すべりが集中して転位密度の高い領域で空孔生成も活発になることが予想される。結晶粒界におけるすべり拘束は、転位の堆積と多重すべりを介して粒界近傍にそのような領域を作る。図4のR曲線は「延性き裂進展抵抗はき裂先端域のボイド生成の容易さで支配され、さらにボイド生成は塑性変形に伴う空孔密度の増加でもたらされる」として理解される。また、き裂先端の歪みやボイドの二次元的な分布もGursonモデルによるFEM計算から求められ、要素中に初期微小ボイドが存在すると、き裂先端の歪みやボイド生成の局所化が助長されることが示されている⁵⁰⁾。このことは要素の降伏関数だけではなく幾何学的にもき裂の延性破壊的な進展が容易になることを意味している。

3.4.3 R曲線に及ぼす水素の影響

上記の結論は韌性に対する金属組織の機能として重要であり、塑性変形に伴うボイド生成と容易になればき裂進展抵抗が低下することになる。したがって、水素が塑性変形に伴うボイド生成を容易にするのであれば、R曲

図15 図11のB鋼の水素添加有無におけるR曲線の実測値とFEM計算値の比較⁵¹⁾ (○, ●: 実測値, △, ▲: 計算値)

線にその効果が表れることになる。

そこで、図14に示した低炭素B鋼試料に水素添加し、同様な3点曲げ試験によるR曲線を示したのが図15⁵¹⁾である。断面が $10 \times 18 \text{ mm}^2$ の切欠きつき試験片に図10と同様に、3% NaCl + 3 g/L NH_4SCN 水溶液、0.5 mA/cm²の電流密度24 hの陰極電解で水素添加を行っている。図にみられるように、水素添加によってき裂進展抵抗の著しい低下が起きるが、この実測されたR曲線に及ぼす水素の効果をシミュレーションで再現するには、核ボイドの体積率を2.0%から3.5%に増加させればよいことを図15に同時に示してある。また図16⁵¹⁾は同じくB鋼の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ある。核ボイド体積率の増加に伴ってき裂先端における局所化が進む。また引張り歪みの局所化も進むがボイド密度で顕著である。

さきの図14ではR曲線のシミュレーションには実測されたパラメーターを用いている。しかし、図15に示した水素の効果の計算ではボイド体積率の値は実測R曲線と一致するようにパラメーターとしてとっていて、その等価な実体は別に検討しなくてはならない。シミュレーションに用いたGursonモデルはボイドの生成・連結におけるNeedlemanらの理論³⁶⁾のもとになっているもので、物理的にはき裂進展抵抗の低下はき裂先端の要素の応力伝達能が低下することに帰着される。そして図11と図13との対応に見られるように、き裂進展抵抗の低下は塑性変形に伴う欠陥密度の増大と関係している。したがって、定量的な表現は困難であるが、水素がき裂先端領域における欠陥密度を増加させて応力伝達能を低下させていると推定される。

実際に観察される破面形態は一次ディンプルの扁平度、すなわち深さ h と径 w との比でみると、水素添加によってディンプルが浅くなっている。この特徴は欠陥密度の高い領域がき裂先端に局所化することを水素が助長することを示唆しており、FEM計算で欠陥の二次元分布を示した図16の結果と一致する。

応力腐食割れで進展するき裂先端が鋭くなっていることは、環境中疲労試験機に走査型原子間力顕微鏡(AFM)を設置したナノノスコピックその場観察で確かめられてい

図16 図11のB鋼で水素添加 (a) なし, (b) ありのき裂先端領域における核ボイド密度分布⁵¹⁾

る⁵²⁾。試料はHSL180鋼で環境は21℃の3.5% NaCl+3 g/L NH₄SCN水溶液である。動的負荷条件で腐食環境ではき裂先端の開口変位(CTOD)が乾燥空気中よりも鋭くなっている。

4. 変形の局所化と塑性不安定性

4.1. 塑性不安定性

材料の変形は実際には一様ではなく、局所的に進行することが多い。破壊現象ではその前駆段階として変形の局所化が重要なことは言うまでもない。前節でみたように、ボイドの生成や成長・連結は局所応力や歪みで支配されることが多く、破壊現象ではき裂発生や伝播の経路になる変形の局所化が重要である。塑性変形の局所化が進むと外部応力の増加を伴わずに変形が進行する、いわゆる塑性不安定性があり、引張り試験片のくびれ現象がよく知られている。一方、前節でみた延性破壊におけるボイドシートの生成や3.3項で述べた応力伝達能の消失も局所的な塑性不安定化の例で、局所化は試料全体に起きるとは限らない。切欠きは応力や歪みの局所化を起こすが、これがミクロな塑性不安定性と割れ発生に進む例としては切欠き底に特性すべり線に沿う割れの発生が観察されており^{53), 54)}、理論的にもFEM解析から裏づけられている。

塑性不安定性は力学的には変位勾配の不連続が生因であり、材料因子としては降伏応力の結晶方位依存性、加工硬化特性、すべり系、転位に働く表面力などのような内質的因子と、局所化のきっかけとなる表面切欠きや粗さ、内部割れや第二相粒子、結晶粒界などの外質的因子、さらに変形条件として変形速度などいろいろな要因がある^{55), 56)}。引張り試験におけるくびれの発生が材料のマクロな加工硬化特性で支配されることはよく知られているが、組織や試料の幾何学的形状の不均一性も塑性不安定化のひとつの要因になる。塑性不安定性による破断には必ずしも第二相粒子を必要としない。実際に時効硬化型アルミニウム合金単結晶平滑試料の引張りでは、粗いすべり帯が生成した後にその面上に大きなせん断すべりが発生して破断することが観察されており⁵⁷⁾、割れの起点は粗いすべり帯の根元である。

水素脆性では塑性不安定性における水素の役割が材料特性によるせん断変形帯生成と、不均一性としてのボイド生成のどちらなのかは大きな問題である。そして実験としては試料内部で水素析出による損傷がないかなど、水素添加条件をよく吟味しなくてはならない。なお、文献55)は高速変形、56)は水素による塑性不安定性の集録

及び総説である。

4.2 水素による塑性不安定性の助長

水素脆性における延性き裂進展ではき裂先端の鈍化が小さく破面は平坦で、これらの特徴は塑性域が局所化する塑性不安定性が水素によって助長されることを示している。H₂Sを含む環境で鋼中の伸長したMnSに割れが生成し、それがせん断変形帯に沿って連結することがラインパイプなどで観察されているが、これは図10のボイドシート生成と同様な現象が水素によって塑性不安定性が助長されているために起きるひとつの例であろう。

ParkとThompsonは炭化物を球状化したAISI 1520鋼(YS:300 MPa)の丸棒試料(試験片直径:5 mm)で1軸引張り試験を行い、水素添加材では試料中心部に生成したクラックが図10のような引張り軸に55°傾いたボイドシートで連結することを観察している⁵⁸⁾。水素予添加は1 N H₂SO₄+1 mg/L As₂O₃溶液中1 mA/cm²の電流密度で24 h行い、Cuめっきを施している。水素添加だけでは不可逆的な損傷は起きていないことを確かめている。水素添加で一樣伸びは約30%低下するが、内部の割れの観察から水素の影響はボイド成長の後期から破断過程にかけて顕著である。そこで、炭化物界面が先にせん断で剥離することが水素が塑性不安定性を助長する要件であるとしている。破面はディンプル形態である。

Parkらはさらに同じ鋼の切欠き試料の曲げ試験を行っている⁵⁹⁾。割れが切欠き底表面から特性すべり線に沿って発生することは水素添加の有無にかかわらず共通であるが、水素添加材では割れの生成は曲げ対称軸の近くで多く、さらに図17⁵⁴⁾の模式図のように切欠き底の試料内部でも特性すべり線に沿って二次割れが多数観察されている。しかし、二次割れの生成が多いのは切欠き底真下の曲げ対称軸の近くではない。そして、水素添加材では割れの成長方向はすべり線に沿うモードIIから切欠き底に直角の引張り型モードIに移る。

このように、水素添加による二次割れ発生が切欠き直下の3軸応力最大サイトよりもすべり線に沿って多いことから、Parkらは水素が割れ発生を助長するのは単純な水素量支配ではなくて機構は不明ながら塑性不安定性の促進作用があるとしている。一方、モードIIのき裂進展はそれだけでは説明出来ず、3軸応力を含めた引張り応力の影響もあることを示唆している。3軸応力状態は水素濃度の増加とともに微小ボイドの成長も促進するが、それらの作用の分離はなされていない。

破壊靱性は脆性破壊に有利なモードIの負荷条件で評価されることが多いが、せん断変形が破壊に寄与する場

図17 曲げ試験におけるU-切欠き下領域で特性すべりに沿う割れ発生の様式図⁵⁴⁾

合にはモード III の負荷が加わると割れの発生が容易になる。水素脆性が脆性破壊的なか延性破壊的なかは、負荷モードを変えたときの破壊靱性の違いを調べればよい。そこで、Hirth らは小型引張り試験片の切欠き角度を変えて混成負荷モードとし、R 曲線から延性き裂の発生における水素の影響を調べている^{60), 61)}。試料は 0.25C-3.7Ni-1.7Cr-0.4Mo-0.12V(mass%) の焼戻し下部ベイナイト鋼 (YS: 752 MPa, TS: 855 MPa) で、水素添加は 100℃, 13.8 MPa の H₂ 雰囲気中で 4 日間保ち、Cu めっきで封じ込めている。水素量は 2 at.ppm で、この水素量は固溶水素としては室温では 1.26 GPa の H₂ 雰囲気に相当する。

延性き裂が発生する J 積分値, J_{TC} , は水素添加材で低下し、水素がき裂発生を促進することは明らかである。切欠きを斜めにしてモード III 成分を増やすと水素による低下が大きくなり、45° の切欠き角度で水素添加による J_{TC} の低下は約 30% になる。 J_{TC} をモード I 成分とモード III 成分に分けると、混成モードによる J_{TC} の低下はモード III 成分が変化するためである。破面はディンプル状であるが水素添加材のディンプルは小さく、モード III 成分の増加に伴ってさらに 1 μ m 以下に均一になってくる。FEM 解析からモード III 成分の増加によって切欠き先端のせん断歪みが増加することが示され、これがせん断変形の局所化と不安定化を導くことになる。Hirth らは、水素の作用としてせん断変形による炭化物界面の剥離を助長し、この剥離がさらに歪みの局所化を助長する相乗効果を提案している。しかし、微細ディンプルの起点は確認されていない。

3.1 項で述べたように、延性き裂先端に第二相粒子を伴わないで微小ボイドが生成することはいくつかの報告があり、さらに原子空孔密度の増加でボイドが生成することも報告されている。南雲らは低炭素フェライト鋼に水素添加しながら引張り破断させ、破面直下及びき裂先端領域の組織を透過電子顕微鏡で観察している⁶²⁾。水素添加は 3% NaCl+3 g/L NH₄SCN 水溶液、電流密度 1 mA/cm² の陰極電解で、12 h の予添加に継続して水素添加と引張りを行っている。またきわめて局所的な観察試料を採取するために FIB(focused ion beam) 法を用いている。図 18⁶²⁾ は破断面近くの試料表面に生成したき裂先端の写真で、明視野像 (a) には円で示した領域の制限視野電子線回折パターンも示してある。電子線回折にはハローパターンが表れ、非晶質化していることを示唆して

図18 水素添加しながら引張り破断させた低炭素フェライト鋼試料の表面割れ先端域の透過電子顕微鏡写真⁶²⁾
(a) 明視野像と制限視野回折パターン、(b) 暗視野像

いる。(b) はハローリングからの暗視野像で、非晶質域がき裂先端に生成していることがわかる。非晶質化は破面直下の 1 μ m 程度の領域及び内部の高転位密度領域の転位セルに沿っても観察されている。

電子線回折のハローパターンだけでは非晶質かナノ結晶かの区別は困難であるが、高分解像でも不規則な原子配列が観察され、結晶が大きく崩れていることが明らかである。き裂進展が非晶質を伴っている観察例は少ないが、き裂先端域の非晶質化は水素脆性ではないが NiTi⁶³⁾ でも報告されている。空孔密度が 10⁻⁴ 程度に増加することによって非晶質化することは十分に予想されることであり、非晶質合金の水素脆化は大きい。空孔密度の増加が塑性不安定性を導いてき裂の進展を容易にしている可能性が大きく、水素はその作用を助長していると考えられる。

5. 遅れ破壊 ～応力緩和とクリープ～

上記のように、水素脆性は引張りあるいは曲げ試験で観察・評価されることが多い。一方、高強度鋼の水素脆性としては高強度ボルトにみられるように使用中に破断する遅れ破壊が知られており、高強度鋼の実用上の大きな問題である。遅れ破壊については松山の著書⁶⁴⁾ や、2 回にわたって行われた日本鉄鋼協会の共同研究会報告書がある^{65), 66)}。遅れ破壊特性は材料強度や組織に敏感であるが、一般に破断時間や限界応力が水素量の増加によって低下することが多いので、従来は侵入水素量に注目した整理が主である。しかし、破壊現象としてみた場合には材料の力学挙動から水素の作用を考察しなくてはならないが、遅れ破壊に対して従来はそのような扱いはほとんどない。本報では遅れ破壊現象の一般的な特徴については既書にゆずり、今までに述べてきた破壊過程における水素の作用という統一的な観点から遅れ破壊の力学的な扱いを取り上げる。遅れ破壊感受性の低減や機構解明の新しい観点となろう。

5.1 応力緩和

遅れ破壊にはボルトの締め付けのような定変位条件と、実験室的にしばしば用いられる定荷重条件がある。変位が一定の状態は動的には歪み速度が零の状態であるが、全歪みは弾性歪み ϵ_e と塑性歪み ϵ_p の和だから、全歪み速度零は弾性歪み速度と塑性歪み速度が逆符号で大きさが等しい状態でもある。弾性変形の Hook の法則か

ら Young 率を E として,

$$\varepsilon = \varepsilon_e + \varepsilon_p = \text{const} \quad (6)$$

$$\therefore \dot{\varepsilon}_p = -\dot{\varepsilon}_e = -\frac{\dot{\sigma}_e}{E} \quad (7)$$

である. これは塑性歪みの変化が弾性応力の変化として表れる応力緩和現象にはかならない. すなわち, 定変位の遅れ破壊試験では応力緩和があり, それに伴って塑性変形が進行していることになる.

水素が応力緩和に及ぼす影響についてはいくつかの報告がある. Lunarska は鉄試料の応力緩和試験中に水素添加すると緩和速度が変化することを観察している. 純鉄単結晶試料 (直径約 3.5 mm) をくびれが発生する前の一樣伸び域に引張って応力緩和を開始し, 1.5~5 分後に水素添加を始めると応力緩和速度が増大する⁶⁷⁾. 水素添加は 0.1 N $\text{H}_2\text{SO}_4 + 3 \text{ mg/L As}_2\text{O}_3$, 電流密度は 2~17 mA/cm^2 である. 一方, 多結晶低炭素鉄細線試料 (直径 1.4 mm) では一樣伸び域で応力緩和を開始して途中で水素添加すると単結晶試料と同様に緩和速度が増大するが, くびれを起こした状態で応力緩和を開始すると水素添加後にある潜伏時間を経て緩和速度が逆に小さくなり, 長時間後には破断にいたる⁶⁸⁾. 陰極水素添加は 0.1 N $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ g/L As}_2\text{O}_3$, 電流密度は 0.4 mA/cm^2 である. 潜伏時間は 10 分程度でくびれが大きいと短くなる. また, くびれ部の水素濃度はほぼ一定である.

一方, Oriani と Josephic はパーライト組織の AISI 1045 鋼 (厚さ 0.25 mm の平板試料) を用いて応力緩和がある程度進行したところで水素添加し, 緩和速度に及ぼす電流密度の影響を調べている^{69), 70)}. 陰極電解液は 0.1 N $\text{NaOH} + 10 \text{ mg/L As}_2\text{O}_3$ である. 水素添加によって緩和速度が増大するがその程度は電流密度に依存し, ある限界電流密度以下では効果がない. 限界電流密度は水素逃散能に換算すると応力緩和を開始させる初期歪みが 5% のときに 3.2 MPa, 22 % では 7.4 MPa 程度 (電流密度では 0.1 mA/cm^2 以下) であるが, 初期歪みの増加に伴って大きくなる. 逃散能への換算は水素透過試験から求めた表面水素濃度に Sievert 則を適用したものである.

これらの実験では応力緩和で歪み速度の低下が定常的になった後で水素添加を行っている. 応力緩和試験では変位増加を停止した直後に大きな荷重低下があるが, その段階に及ぼす水素の影響はみていない. また, 限界電流密度 (逃散能) があることは水素が炭化物界面を剥離し, それに伴う内部応力の低下が転位密度を増加させるとしているが, 不可逆的な損傷生成の検証はされていない.

これらの研究の主な目的は水素と転位の kinetics との関係で, 例えば歪み速度を転位の粘性流動モデルで表すと, 転位速度 v はせん断応力を τ , 内部応力を τ_i として

$$v = A(\tau - \tau_i)^m \quad (8)$$

と表され, 応力指数 m が水素添加すると小さくなる⁶⁷⁾. A は定数である. しかし, 粘性流動モデルが適切である保証はない. 緩和速度は試験温度に極めて敏感であり, 次項のクリープで述べるように転位運動は熱活性によって短範囲の障害を越える過程である可能性がある.

一方, 高強度鋼の遅れ破壊特性との関係について南雲らは Mo-V マルテンサイト鋼 (0.37C, 0.61Si, 0.20Mn, 1.0Mo, 0.54V, 0.51Cr; mass%) の応力緩和特性を調べてい

図 19 焼戻し温度を変えた Mo-V 添加マルテンサイト鋼の水素添加有無における応力緩和曲線⁷¹⁾. 緩和開始応力: $0.6 \sigma_B$, 試験温度: $28 \pm 0.5^\circ\text{C}$.

図 20 焼戻し温度を変えた Mo-V 添加マルテンサイト鋼の遅れ破壊特性⁷¹⁾. 水素添加は 3% $\text{NaCl} + 3 \text{ g/L NH}_4\text{SCN}$ 水溶液, 電流密度 0.5 mA/cm^2 を用いた陰極電解.

る⁷¹⁾. この鋼は二次析出硬化を利用して強度を一定にしたまま組織を変えることが出来る. 焼戻し温度が 450~650°C で硬さはほぼ一定であり, 高温焼戻しで V 炭化物の微細析出がある. 図 19⁷¹⁾ は焼戻し温度が 550°C と 650°C の試料 (厚さ 2 mm の平板試験片) を用いて引張り試験中に変形を停止したときの応力緩和曲線を比較したもので, 水素添加の効果も示されている. 水素は試験直前の予添加で, 条件は 3% $\text{NaCl} + 3 \text{ g/L NH}_4\text{SCN}$ 水溶液, 電流密度 0.5 mA/cm^2 で 8 h の陰極電解である. 無負荷試料の水素量は約 3 mass ppm で, 応力緩和試験中の水素添加はない. 応力緩和開始の初期応力は引張り強さ σ_B の 0.6 で, その応力値までは $2.8 \times 10^{-3}/\text{s}$ の歪み速度で到達させている. また, 応力緩和は試験温度に敏感なので $28 \pm 0.5^\circ\text{C}$ に制御してある. 図にみられるように, 水素を予添加すると応力緩和が大きくなるが, 析出硬化させた 650°C 焼戻し材は 550°C 焼戻し材に比べて応力緩和が小さく, 水素添加の影響も小さい.

この試料の遅れ破壊特性として上記と同じ厚さ 2 mm の平板試験片と陰極電解条件を用いて, 水素添加しながら定荷重遅れ破壊試験を行った結果が図 20⁷¹⁾ である. 同一強度でも析出硬化させた 650°C 焼戻し材では遅れ破壊寿命が改善されている. これを応力緩和特性と対応させ (7) 式を参照すると, 塑性歪み速度は転位密度と転位運動速度の積に比例するから, 転位運動が不活発な, いい

かえれば転位配列が安定化していることが遅れ破壊感受性を低下させていることになる。一方、析出強化したマルテンサイト鋼の水素トラップサイトは塑性変形の影響も含めて複雑である。水素吸蔵量は微細析出物によって増加し、さらにこれも塑性歪みの影響を受ける。この場合は単純に塑性変形による増加量をとってみても遅れ破壊特性との対応はみられなかった。

5.2 クリープ

試料に弾性限以上の応力を急速にかけると応力一定の状態では変形が進行するクリープ現象が起きる。一般に最初の遷移クリープに続いて定常クリープ状態になる。室温では多くの場合にクリープ歪みは実用的には問題にならない程度で、定常クリープ速度も小さいがゼロではない。金属では材料内部に負荷によって転位密度の増加とすべりが起き、その応力に見合った転位配列が形成される。変形が進行すると加工硬化によって内部応力が高まり、また転位の運動に対する短範囲の障害物によって転位の運動は止まる。しかし、熱エネルギーでバランスがくずれ、熱活性で塑性歪みが進行する。クリープ現象の基本的な概念は例えば Cottrell の教科書⁷²⁾ に詳しい。

転位が熱活性の助けなしに動くことが出来る応力を“降伏応力” σ_y (強度特性としての降伏強さとは異なる) と定義すれば、外部応力 σ が σ_y 以下であっても熱エネルギーがあれば動くことが出来る。しかし、クリープ歪みが大きくなると降伏応力が増加し、障害を越えるのに必要な活性化エネルギーも増加して一定値に近づく。運動転位が障害を越えるには交差すべりによる迂回、上昇運動などがあり、障害が転位林の場合は転位の切り合いがある。活性化エネルギーはこれらの過程によって値が異なることになる。

遷移クリープは一般に運動出来る転位が枯渇して短時間で終わるが、温度がある程度高ければ内部応力の部分的な回復がある。定常クリープではクリープ速度 $\dot{\epsilon}$ は温度と外部応力 σ の関数として実験的に

$$\dot{\epsilon} = K \exp \{ - (U - b\sigma) / RT \} \quad (8)$$

で表される。 b はバーガースベクトルである。上記の定義のように降伏応力 σ_y を障害物の位置における転位運動に対する抵抗力とすると、活性化エネルギーには σ_y と障害物から離れたところでの内部応力との差が問題になるが、内部応力は場所によって一定ではない。Cottrell は新しい論文⁷³⁾ で内部応力の変動があるときに転位が障害物を外部応力 σ_{ap} で越えるときの活性化エネルギー U が

$$U = 2bl\xi(\sigma_y - \sigma_{ap}) \left[\ln \left[\frac{\sigma_y}{\sigma_{ap}} \right] \right]^{1/2} \quad (9)$$

と表されることを導いている。 b はバーガースベクトル、 l は障害を越える転位線の長さ、 ξ は障害物の作用が働く範囲である。ここでは障害物の作用 (σ_a/σ_y) を中心からの距離について Gauss 分布にとっている。この理論は転位が障害物に近づくときに応力緩和が起きることを取り入れたものである。その基本的に重要な事情は、障害物が転位林のように複数が近接して存在することと、転位セグメントの運動も集団として扱わなければならないことである。すなわち、障害物が多いとひとつの障害を越えるときに応力変動の作用がある領域が小さくなり、障害物が単一で独立にある場合は広い領域が関わるから

両者では事情が異なる。また、ひとつの障害が越えられると荷重は転位のほかの部分にかかるので、他の障害に対する活性化が容易になる。

水素がクリープに及ぼす研究は少ないが、飯井らは単結晶及び多結晶鉄 (板厚 2 mm 程度の平板試料) を用いてクリープ試験中に水素添加してクリープ速度の変化を調べている⁷⁴⁾。試験温度は 200 K、水素添加は陰極電解で 70% CH_3OH + 27.6% H_2O + 2.4% H_2SO_4 + 10 mg/L NaAsO_2 液中 0.5~30 mA/cm² の電流密度で行っている。2 mA/cm² 程度でも水素添加によってクリープ速度は始めにゆっくり増加した後で大きな増加を示し、ほぼ定常状態になった後で減少する。クリープ速度の増加はクリープを開始する歪みが大きいと顕著である。水素添加を中断するとクリープ速度は 2, 3 分後に水素添加前の値に戻る。また、水素添加してクリープさせた試料の内部には変形の大きい場合に単結晶では主すべり系に、多結晶では粒界に沿って微細なボイドや割れが観察されている。これらの現象は、応力緩和試験と同様に、水素が転位速度を増加させるとともに割れの生成を助長することを示唆している。

一方、Oriani らは炭化物を球状化させた AISI 1040 鋼 (試料直径 0.12 mm) を用いて室温のクリープ特性に及ぼす水素添加の影響を調べている⁷⁵⁾。水素添加は陰極電解で、0.1 N NaOH + 10 mg/L As_2O_3 液中、電流密度は文献 69) と同様に水素逃散能に換算している。クリープの進行は初期歪みを ϵ_0 として

$$\epsilon - \epsilon_0 = k \ln (t - t_0) \quad (10)$$

と表される。クリープ試験中に水素添加するとクリープ歪みは急速に増加するが、それには 40 MPa 以上の逃散能が必要である。クリープ歪みの増加はすぐに緩やかになり、クリープ速度は始めの水素添加がない場合の値以下になる。そこで水素添加を停止するとクリープ歪みは増加するが立ち上がりは緩やかで、水素添加の際の急速な変化とは全く異なる。また、最初から充分に大きな逃散能 (100 MPa) で水素添加しながら負荷してクリープを開始したときは、クリープ速度は水素添加がない場合とほとんど同じである。逃散能がある限界値以上で水素の影響が表れることは、さきの応力緩和試験の結果⁶⁹⁾ と同様で、炭化物界面剥離によるとしている。水素添加でクリープ速度が大きくなるのは転位運動が助長されることになるが、すぐに小さくなるのは逆に加工硬化が助長されることにもなる。クリープ速度は転位速度に直接関わる量であるが、クリープ歪みの変化が急速に起きる場合には速度の決め方が難しく、また装置上の過渡現象もある。

以上のように応力緩和やクリープは遅れ破壊現象と深く関わるものであるが、実験例は少なく、材料や実験条件を系統づけて遅れ破壊特性との関係を調べる必要がある。また、解析方法も転位運動モデルによって異なるし、試験中に材料内部で起きている変化を検出することも課題である。

なお、試験温度が高くなるとクリープには空孔拡散の効果が表れる。Xu と McLellan は多結晶純 Pd 試料 (直径 0.1 mm) を用いて 736~1200 K の温度で 0.1 MPa の Ar と H_2 雰囲気におけるクリープを測定している⁷⁶⁾。Ar 雰囲気中に比べて H_2 雰囲気ではクリープの途中で水素

図 21 いろいろな鋼の変動応力付加による遅れ破壊下限応力の低下⁸⁰⁾

を導入した場合を含めてクリープ速度が約 6 倍に増加する。クリープ速度と応力及び試験温度との関係から、クリープは粒界に沿う空孔の拡散で支配される Coble 型と推定され、 H_2 雰囲気での活性化エネルギーは 30.0 ± 1.5 kJ/mol で、 Ar 雰囲気中の 38 ± 1.9 kJ/mol から大きく低下している。以前に述べたように⁷⁷⁾、水素は空孔と結合して空孔生成エネルギーを低下させて空孔密度を増加させるので、水素によるクリープ速度の増加は空孔密度の増加として理解される。しかし、これは合金の種類や試験温度によって異なる。Ni-Fe 合金では Ni が多い組成で 900~1200 K におけるクリープ寿命が H_2 雰囲気では He 雰囲気と比べて大きく減少するが⁷⁸⁾、クリープ速度はクリープの stage や合金組成によって単純ではない。

5.3 遅れ破壊寿命に及ぼす環境変動の効果

構造部材の使用中には負荷荷重や環境の変動を受ける場合が多く、遅れ破壊でもこれらの影響を検討する必要がある。腐食環境における疲労は腐食疲労として疲労寿命の減少が起きる。定応力における遅れ破壊は静疲労とも呼ばれるが、中佐らは SNCM8 鋼 (TS: 1800 MPa) の片側切欠きつき試料に一定の曲げ応力をかけた状態で応力を周期的に変動 (15 及び 40 cpm の正弦波) をさせ、き裂発生時間の変化を測定している⁷⁹⁾。応力レベルや変動振幅、周波数によって程度は異なるが、一般に応力を変動させると静疲労の場合に比べてき裂発生までの時間は短くなり、切欠き部分に水を滴下すると顕著になる。下限き裂発生応力も大きく低下する。変動応力の効果は静応力の 10 % 以下の変動振幅でも表れ、周波数の高い方が効果が大きい。木戸らはさらに鋼種によってこの変動応力の効果の程度が異なることを調べている⁸⁰⁾。図 21⁸⁰⁾はその結果で、直径 7 mm の試料について水滴添加における静疲労と 5 kg/mm² の変動応力振幅を付加した場合の下限き裂発生応力を比較したものである。

一方、井筒らはプレストレス鋼棒 (TS 1473 MPa のマルテンサイト組織、試料直径 5 または 7 mm) を FIP 試験液 (50℃ の 20 % NH_4SCN 水溶液) 中で引張り型の遅れ破壊試験を行い、その際に応力変動を与える効果を調べている⁸¹⁾。応力変動は 5 及び 10 cpm の台形波形で、応力

図 22 負荷応力を変動させたときの高強度鋼の FIP 試験遅れ破壊寿命の低下⁸¹⁾

図 23 FIP 遅れ破壊試験中の水素侵入量に及ぼす負荷応力変動の効果⁸¹⁾

を変動させるても最大応力は一定になるように注意している。図 22⁸¹⁾は直径 7 mm の試料の遅れ破壊試験結果で、10 % の変動応力を与えると破断寿命が減少し、同様の結果は直径 5 mm の試料でも観察されている。平均負荷応力は応力変動によって図の負荷応力値よりも低く、また破断までのサイクル数は 10^5 以下で通常の疲労寿命よりもはるかに少ない。試験中に侵入する水素量を測定した結果は図 23⁸¹⁾に示したように浸漬時間で決まり、変動応力の付加による侵入水素量の増加は認められない。

一方、さきに示したように⁷⁷⁾、塑性歪みを与えると試料の水素吸蔵量は増加し、変形後に 200℃ 程度の焼なましを施すとその増加効果は消失する。そこで、 $0.5 \sigma_B$ の負荷応力で 48 h の FIP 試験を行った試料と、試験後に 200℃、30 min の焼なましを施してから FIP 液に 48 h 浸漬して水素を再添加した試料の昇温放出量を比較した。低温焼なましにより遅れ破壊試験中に生成した空孔性の点欠陥は消失しているとしてよい。したがって再水素添加では欠陥の消失分だけ水素吸蔵量は減少することになる。遅れ破壊試験直後の試料と試験後に焼なまし処理を施してから水素を再添加した試料について 200℃ までに放出される水素量の差をとると、一定応力負荷の場合には 0.642 ppm、10 % の変動応力を付加した場合には 0.728 ppm となり、変動応力を付加すると焼なましで消失する欠陥量が増加していることになる。しかし、この差は水素量としてはわずかであり、水素脆化感受性との関係は分析精度とともに水素量の持つ意味を慎重に検討しなけ

図 24 水素添加電流密度を変動させたときの高強度鋼の遅れ破壊寿命の低下⁸³⁾.
 負荷応力: $0.7\sigma_B$, 電流変動振幅: 10%

ればならない。水素脆性機構と関連して次報で述べる。

環境変動としては他に水素添加条件の変動がある。前報⁸²⁾で紹介したように乾湿繰り返しにより水素侵入が促進され、pH や表面皮膜の変化など材料表面の電気化学反応から説明されている。一方、定応力遅れ破壊試験で水素添加を陰極電解で行い、その際に電流密度を周期的に変動させると破断時間が短くなることが南雲らによって見出されている⁸³⁾。試料は高強度マルテンサイト鋼 (0.30 mass% C, TS: 1390 MPa, 試料直径 5 mm) で陰極電解は 3% NaCl + 3 g/L NH_4SCN を用い、電流密度は最大値を一定にして振幅を変えた正弦波で変動させている。

図 24⁸³⁾ は最大電流密度を 0.75 mA/cm^2 として 10% の変動を与えた場合の破断時間で、電流変化の周波数を 0.1~100 cpm に変化させている。負荷応力は引張り強さの 0.7 である。ばらつきが大きい、水素添加条件を変動させると早期に破断するようになり、その効果は周波数が大きいほど顕著になる。同一添加条件における水素吸蔵量は負荷によって増加しているが、電流変動の影響は認められていない。一方、昇温分析曲線のプロファイルは水素添加時間によって変化する。負荷材と無負荷材の放出曲線の差をとると、負荷材の水素吸蔵量増加は始めは放出ピークの低温部分で起きるが添加時間が長くなると代わって高温部が増加するようになる。そして電流変動を与えた場合はその移行が早くに起きている。同様な遅れ破壊特性と水素昇温放出曲線の形の変化との関係は、焼戻し温度を変えたマルテンサイト鋼⁸⁴⁾、予疲労を与えた高強度ばね鋼⁸⁵⁾ などでも観察されている。この現象は水素のトラップ状態、あるいは水素をトラップする欠陥の状態が水素の添加、あるいは環境条件の変動によって変化することを示唆している。遅れ破壊は塑性変形を伴う動的な現象であり、その過程における水素の作用を考察しなくてはならない。

6. ま と め

水素が関わったときに通常の雰囲気における破壊がどのように影響を受けるのか、破壊過程に分解しながら主に現象面から全体的に整理してみた。破面パターンは一般に tear ridge を伴って微細になり、脆性破面とみられ

るものでも塑性変形の痕跡がある。破面全体としては平坦化し、き裂は広い範囲の塑性変形を伴わずに進展している。水素によって延性き裂の発生が早期に起こり、き裂進展抵抗も低下する。R 曲線とその解析から、き裂先端にボイド生成につながる歪みとそれに伴う欠陥の生成が水素の存在によって局所的に促進され、破面の特徴と一致する。延性破壊の前駆現象として塑性不安定性があるが、水素はそれを助長する。特徴的な水素脆性である遅れ破壊には力学的プロセスとして応力緩和やクリープがあるが、これらは水素によって助長される。これらの特徴は延性破壊過程で一般的に起きる転位の相互作用に伴うナノスケールの損傷～原子空孔性欠陥～生成を水素が助長するとして理解される。

参 考 文 献

- 1) M. Nagumo, *Tetsu-to-Hagane*, **66**, 1696 (1980).
- 2) M. Nagumo, *Tetsu-to-Hagane*, **90**, 756 (2004).
- 3) E. Lunarska, in "Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys", Eds. R. A. Oriani, J. P. Hirth and M. Smialowski, pp. 321-352, Noyes Pub., Park Ridge N.J., (1985).
- 4) J. F. Knott, "Fundamentals of Fracture Mechanics", pp.65-72, 98-113, Butterworths Pub., London, (1973).
- 5) A. S. Tetelman and W. D. Robertson, *Trans. AIME*, **224**, 775 (1962).
- 6) F. Terasaki, T. Kawakami, A. Yoshikawa and N. Takano, *Rev. Metall-CT/Sci. Génie Matér.*, 1519 (1998).
- 7) M.-J. Li, X.-F. Chen, Y. Katz and W. W. Gerberich, *Acta Metall. Mater.*, **12**, 2435 (1990).
- 8) T. J. Marrow, M. Aindow, P. Prangnell, M. Strangwood and J. F. Knott, *Acta Mater.*, **44**, 3125 (1996).
- 9) F. Nakasato and I. M. Bernstein, *Metall. Trans. A*, **9A**, 1317 (1978).
- 10) H. Takahashi, T. Takeyama, T. Hara, *J. Jpn. Inst. Metals*, **43**, 492 (1979).
- 11) M. Nagumo and K. Miyamoto, *J. Jpn. Inst. Metals*, **45**, 1309 (1981).
- 12) M. Nagumo, *Zairyo-to-Kankyo*, **55**, 42 (2006).
- 13) M. Aoki, H. Saito, M. Mori, Y. Ishida and M. Nagumo, *J. Jpn. Inst. Metals*, **58**, 1141 (1994).
- 14) D. G. Ulmer and C. J. Altstetter, *Acta Metall. Mater.*, **39**, 1237 (1991).
- 15) J. A. Gordon, J. P. Hirth, A. M. Kumar, and N. E. Moody, Jr., *Metall. Trans. A*, **23A**, 1013 (1992).
- 16) Y. Shimomura and M. Nagumo, in "Environment-Induced Cracking of Materials: Chemistry, Mechanics and Mechanisms", Eds. S.A. Shipilov, R.H. Jones, J.M. Olive, R.B. Rebak, pp. 285-294, Elsevier, Oxford, (2007).
- 17) Y. H. Kim and J. W. Morris, Jr., *Metall. Trans. A*, **14A**, 1883 (1983).
- 18) K. Yoshino and C. J. McMahon, Jr., *Metall. Trans.*, **5**, 363 (1974).
- 19) G. M. Ludtka and D. E. Laughlin, *Metall. Trans. A*, **13A**, 411 (1982).
- 20) M. Nagumo and H. Matsuda, *Phil. Mag. A*, **82**, 3415 (2002).
- 21) T. Inoue, K. Yamamoto and M. Nagumo, in "Hydrogen Effects in Metals", Eds. I. M. Bernstein and A. W. Thompson, pp. 777-784, Metall. Soc. AIME, Warrendale PA, (1981).
- 22) H. Fuchigami, H. Minami and M. Nagumo, *Phil. Mag. Lett.*, **86**, 21 (2006).
- 23) C. D. Beachem, *Metall. Trans.*, **3**, 437 (1972).
- 24) F. Terasaki and N. Takano, *Materia (Bull. Jpn. Inst. Metals)*, **7**, 922 (1994).
- 25) 矢川元基編, 破壊力学, 培風館, 東京, (1988).
- 26) R. H. van Stone, J. R. Low, Jr. and J. L. Shannon, Jr., *Metall. Trans.*, **9A**, 539 (1978).
- 27) R. L. Lyles and H. G. F. Wilsdorf, *Acta Metall.*, **23**, 269 (1975).
- 28) R. N. Gardner and H. G. F. Wilsdorf, *Metall. Trans. A*, **11A**, 659 (1980).
- 29) A. M. Cuitiño and M. Ortiz, *Acta Mater.*, **44**, 427 (1996).

- 30) R. H. van Stone, T. B. Cox, J. R. Low, Jr. and J. A. Psioda, *Int. Metals Rev.*, **30**, 157 (1985).
- 31) F. A. McClintock, *Trans. ASME, J. Appl. Mech.*, **35**, 363 (1968).
- 32) H. C. Rogers, *Trans. TMS-AIME*, **218**, 498 (1960).
- 33) T. B. Cox and J. R. Low, *Metall. Trans.*, **5**, 1457 (1974).
- 34) P. F. Thomason, *J. Inst. Metals*, **96**, 360 (1968).
- 35) P. F. Thomason, *Acta Metall.*, **29**, 763 (1981).
- 36) A. Needleman and V. Tvergaard, *J. Mech. Phys. Solids*, **35**, 151 (1987).
- 37) P. C. Paris, H. Tada, A. Zahoor and E. Ernst, in "Elastic-Plastic Fracture", pp.5-36, ASTM STP-668, ASTM, Philadelphia, (1979).
- 38) "Standard Practice for R-Curve Determination", ASTM Standard E-561-81.
- 39) J. R. Rice, *J. Appl. Mech.*, **35**, 379 (1968).
- 40) 弾塑性破壊靱性 J_{IC} 試験方法, 日本機械学会 (1992).
- 41) J. R. Rice, P. C. Paris and J. G. Merkle, in "Progress in Flaw Growth and Fracture Toughness Testing", pp. 231-245, ASTM STP-536, ASTM, Philadelphia, (1973).
- 42) M. Koide, A. Kikuchi, T. Yagi and M. Nagumo, *Mater. Sci. Eng. A*, **A176**, 171 (1994).
- 43) Y. Fujii, A. Kikuchi and M. Nagumo, *Metall. Mater. Trans. A*, **27A**, 469 (1996).
- 44) R. O. Ritchie and A. W. Thompson, *Metall. Trans. A*, **16A**, 233 (1985).
- 45) T. Yagi, A. Itoh and M. Nagumo, *Tetsu-to-Hagane*, **81**, 225 (1995).
- 46) M. Nagumo, T. Yagi and H. Saitoh, *Acta Mater.*, **48**, 943 (2000).
- 47) Fig. 2.4 in M. Nagumo, *Zairyo-to-Kankyo*, **54**, 251 (2005).
- 48) A. L. Gurson: *Trans. ASME, J. Eng. Mater. Tech.*, **99**, 2 (1977).
- 49) A. L. Gurson: Fracture 1977, vol. 2A, 357, Oxford Press (1978).
- 50) H. Yoshida and M. Nagumo, *ISIJ Int.*, **38**, 196 (1996).
- 51) M. Nagumo, H. Yoshida, Y. Shimomura and T. Kadokura, *Mater. Trans.*, **42**, 132 (2001).
- 52) K. Minoshima, Y. Oie and K. Komai: *ISIJ Int.*, **43**, 579 (2003).
- 53) V. J. Russo, A. K. Chakrabarti and J. W. Spretnak, *Metall. Trans. A*, **8A**, 729 (1977).
- 54) O. A. Onyewuenyi and J. P. Hirth, *Metall. Trans. A*, **14A**, 259 (1980).
- 55) Rogers, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **9**, 283 (1979).
- 56) O. A. Onyewuenyi, in "Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys", Eds. R. A. Oriani, J. P. Hirth and M. Smailowski, pp. 414-453, Noyes Pub., Park Ridge N.J. (1985).
- 57) R. J. Price and A. Kelly, *Acta Metall.*, **12**, 979 (1964).
- 58) I-G. Park and A. W. Thompson, *Metall. Trans. A*, **21A**, 465 (1990).
- 59) I-G. Park and A. W. Thompson, *Metall. Trans. A*, **22A**, 1615 (1991).
- 60) J. A. Gordon, J. P. Hirth, A. M. Kumar, and N. E. Moody, Jr., *Metall. Trans. A*, **23A**, 1013 (1992).
- 61) J. P. Hirth, in "Hydrogen Effects in Materials", Eds. A. W. Thompson and N. R. Moody, pp. 507-522, TMS, Warrendale, (1996).
- 62) M. Nagumo, T. Ishikawa, T. Endoh and Y. Inoue, *Scr. Mater.*, **49**, 837 (2003).
- 63) P. R. Okamoto, J. K. Heuer, N. Q. Lam, S. Ohnuki, Y. Matsukawa and K. Tozawa, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 473 (1998).
- 64) 松山晋作, "遅れ破壊", 日刊工業新聞社 (1989).
- 65) "水素による遅れ破壊の機構", 鉄鋼基礎共同研究会遅れ破壊部会報告書, 日本鉄鋼協会 (1975).
- 66) "遅れ破壊解明の新展開", 日本鉄鋼協会 (1997).
- 67) "Advances in Delayed Fracture Solution", Iron Steel Inst. Japan, Tokyo, (1997).
- 68) E. Lunarska, *Scr. Metall.*, **11**, 283 (1977).
- 69) E. Lunarska, *Acta Metall.*, **26**, 1805 (1978).
- 70) R. A. Oriani and P. H. Josephic, *Acta Metall.*, **27**, 997 (1979).
- 71) R. A. Oriani, in "Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys", Eds. R. A. Oriani, J. P. Hirth and M. Smailowski, pp. 353-365, Noyes Pub., Park Ridge N.J. (1985).
- 72) M. Nagumo, T. Tamaoki and T. Sugawara, in "Hydrogen Effects on Materials Behavior and Corrosion Deformation Interactions", Eds. N. R. Moody, A. W. Thompson, R. E. Ricker, C. W. Was and K. H. Jones, pp. 999-1008, TMS, Warrendale PA, (2003).
- 73) A. H. Cottrell, "Dislocations and Plastic Flow in Crystals", Chap. 16, Oxford Univ. Press, London, (1956).
- 74) A. H. Cottrell, *Phil. Mag. Lett.*, **82**, 65 (2002).
- 75) J. Nagakawa, K. S. Shin, C. G. Park and M. Meshii, in "Hydrogen in Metals", *Suppl. Trans. Jpn. Inst. Metals*, **21**, 549 (1979).
- 76) R. A. Oriani and P. H. Josephic, *Acta Metall.*, **29**, 669 (1981).
- 77) Z. R. Xu and R. B. McLellan, *Acta Mater.*, **46**, 4543 (1998).
- 78) M. Nagumo, *Zairyo-to-Kankyo*, **54**, 251 (2005).
- 79) G. B. A. Schuster, R. A. Yeske and C. J. Altstetter, *Metall. Trans. A*, **11**, 1657 (1980).
- 80) K. Nakasa, M. Kido and H. Takei, *J. Jpn. Inst. Metals*, **40**, 744 (1976).
- 81) M. Kido, K. Nakasa and H. Takei, *Tetsu-to-Hagane*, **65**, 535 (1979).
- 82) K. Izutsu, K. Takai and M. Nagumo, *Tetsu-to-Hagane*, **83**, 371 (1997).
- 83) M. Nagumo, *Zairyo-to-Kankyo*, **55**, 430 (2006).
- 84) M. Nagumo, H. Uyama and M. Yoshizawa, *Scr. Mater.*, **44**, 947 (2001).
- 85) M. Nagumo, M. Nakamura and K. Takai, *Metall. Mater. Trans. A*, **32A**, 339 (2001).
- 86) M. Nagumo, S. Sekiguchi, H. Hayashi, K. Takai, *Mater. Sci. Eng. A*, **A344**, 86 (2003).

(2006年9月12日受理)

要 旨

水素脆性破壊の特徴を主に実験結果からまとめた。水素が作用する破壊過程を明らかにするために、通常の破壊と比べて異なる点に注目した。破面形態の特徴やR曲線の解析から調べたき裂の発生及び進展過程を示した。水素による塑性不安定性の助長も破壊の前駆過程として取り上げた。遅れ破壊の力学的側面として応力緩和やクリープを紹介し、また外部応力や水素ポテンシャルなどの環境変動の効果についても述べた。

キーワード 水素脆性, 延性破壊, 脆性破壊, 破面, R曲線, 水素脆性破面, 塑性不安定性, 遅れ破壊, 応力緩和, クリープ