材料中の水素の存在状態 II

— 水素のトラップ状態 (1) —

南 雲 道 彦*

*早稲田大学名誉教授

States of Hydrogen in Materials II

— Trapped States (1) —

Michihiko Nagumo*

* Professor Emeritus, Waseda University

Succeeding the hydrogen states in solid solution, interactions of hydrogen with various defects such as dislocations, vacancies, precipitates, grain boundaries and voids have been reviewed. The binding energies of hydrogen with defects are collected with emphasis on experimental methods and assumptions in the theoretical analyses. The origins of the interactions are briefly described in terms of electron theories on the states of hydrogen.

Key words: hydrogen states, hydrogen traps, hydrogen-defect interactions, hydrogen-defect binding energy, dislocation, vacancy, precipitate, grain boundary, voids, electron theory, internal friction

1. はじめに

前報で材料中の水素固溶状態について述べた。実際の結晶中にはいろいろな格子欠陥があり、水素原子（厳密には自由原子と同じ状態ではないが便宜的に水素原子とよぶことにする）はそれらの欠陥のまわりでエネルギー状態が変化する。材料特性に対する水素の作用はこれらの欠陥との相互作用によるところが大きい。合金における平均的な電子状態の変化を別にすれば、長範囲には欠陥の作る弾性応力場と水素原子のまわりの歪み場との相互作用が、短範囲には局所的な応力場や隣接原子との結合状態の変化が系のエネルギーを変えている。欠陥のまわりで水素原子のポテンシャルエネルギーが正規結晶中の固溶状態に比べて低いときには、欠陥のまわりに存在する確率が高くなるから水素原子は欠陥にトラップされているという。図 2.1 は金属中における水素の自由エネルギーモード図である。小さな周期的変動が結晶格子を表し、その底、すなわち固溶状態から水素分子のエネルギーの $1/2$ との差が水素原子の固溶熱 E_s である。また固溶状態とトラップ状態との差が結合エネルギー E_B である。また、水素がトラップから離脱して拡散するためには、さらに移動のための活性化エネルギー E_m を必要とするが、図 2.1 でトラップの近くではポテンシャルエネルギーが周期的な正規格子における値と異なる可能性がある。

本報では金属中の水素原子のトラップ状態について述べる。上記の量を直接に求めることは難しい場合が多く、文献値もその根拠を理解することが大切である。そこで、実験値については実験条件やデータの解析法、理論値については前提条件に注意した。

2. トラップ状態

2.1 固溶状態

2.1.1 固溶水素の電子状態

前報の続きになるが、まず基準になる水素の固溶状態について述べる。金属中の固溶水素のエネルギーは近接金属原子の影響を受けた電子状態で決まる。前報 (1.8) 式の固溶熱 ΔH^0 はいろいろな手法で電子論的な計算がなされている。有効媒体理論 (effective-medium theory, EMT) はその一つで、ホストを均一な電子ガスで置き換え、局所的な電子密度を挿入された異種原子から見た距離の関数として表す。Nørskov は電子ガス密度分布が挿入原子への電荷移動に伴って局所的に変動することを取り入れ、また挿入原子のエネルギー (embedding energy) E_{em} に異種原子とホスト原子との共有結合効果を加える計算を行って、K から Cu にいたる金属で水素固溶熱の実験値とかなりよく一致する値を得ている¹⁾。ここで E_{em} は合金のエネルギーからホスト金属と分離された異種原子のエネルギーを差し引いた値である。 E_{em} には異種原子に対する反発力と、電子ガスから異種原子へ

図 2.1 金属中の水素原子のエネルギーモード図 (E_s : 固溶エネルギー, E_B : トラップとの結合エネルギー, E_m : 移動の活性化エネルギー (トラップに近接した領域では正規格子中での値と異なる可能性がある), E_{ad} : 原子状水素の表面吸着エネルギー)

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

の電荷移動に伴う吸引力との効果がある。遷移金属中の水素の固溶は原子番号（平均電子密度）の増加に伴って発熱反応から吸熱反応に移るが、これは反発力の増加に起因している。一方、遷移金属では水素の 1s 軌道と遷移金属の 3d 軌道の混成がある。これにより、水素 1s 準位は低下して結合力を増加させるが、3d 順位は上昇して反結合状態を強める。

近年の電子計算機の進歩に伴い、経験的なパラメータを用いない (*ab initio*) 第一原理計算で電子状態や固溶熱を計算することがいろいろな方法で行われている。とはいえ、実際には扱う系の大きさに制約があり、また、計算手法や基底関数の選び方による近似は免れない。逸見らは水素 1 原子を含む 32 の bcc Fe 原子クラスターについて、局所的に一樣な電子密度を仮定して交換相互作用を近似する方法 (Local Density Approximation) で分子軌道計算 DV-X α 法を行い、近接する Fe 原子の主に 4s から H 原子 1s へ約 0.6 e の電荷移動があることを示している²⁾。H 原子と隣接 Fe 原子との結合の強さを原子の重なりを表す結合次数 (bond order, BO) で表すと、Fe-H 間隔の増加に伴って Fe-H の BO が変化し、Fe-H は局所的には反発力から吸引力に変わる。しかし、Fe-Fe 結合の変化も考慮すると系全体としては水素はどの位置にいても反発的になって水素の固溶が吸熱反応であることを裏づけている。

Nørskov の計算¹⁾ では最近接原子位置の緩和や水素原子の零点振動は含まれていない。一方、逸見らの Fe-H 間隔と結合次数との関係の計算結果からは、エネルギーの最小化に向かって水素原子のまわりで格子緩和が起きることが予想されている。館山らは密度汎関数理論 (Density Functional Theory, DFT) に平面波基底関数と擬ポテンシャルを用いて格子緩和や零点振動の効果を取り入れた全エネルギーの計算を行い、 α -Fe の水素固溶熱として実測値 (27 kJ/mol) に近い値 (32.8 kJ/mol) を得ている³⁾。計算の単位となるセルサイズは 54Fe 原子で十分に大きいとしている。fcc あるいは hcp の Fe シリーズ遷移金属中の水素については、足立らの DV-X α 法による先駆的な計算がある⁴⁾。ただ、この場合クラスターサイズは H $\cdot$ Me₆ と小さい (Me は金属原子)。

2.1.2 固溶度に及ぼす応力・歪み場の影響

前報で述べたように、固溶水素は 2.0 cm³ 程度の部分モル体積を持っているので、そのまわりに弾性歪みを生じている。前報でも触れたように、bcc では四面体位置でも八面体位置でも結晶対称性から歪みテンソルは

$$\varepsilon_{ij} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{22} \end{pmatrix} \quad (2.1)$$

の正方性 (tetragonality) をもつが、VA 族金属中の水素では両者の差は小さくて立方対称に近いとされている⁵⁾。線形弾性論による扱いを不純物にごく近い非線形領域に適用することはその妥当性に限界があるが、固溶水素原子を弾性応力・歪みの発生源として捉える手法は他の格子欠陥との長範囲の相互作用を扱う上では便利である。

弾性論でよく説明出来る現象は応力集中場における水素固溶度の増加である。試料に応力を負荷したときの水素固溶度の変化は、熱力学的には水素原子の化学ポテン

シャルの変化に起因する。水素部分モル容積 V_H は水素透過の実験から前報 (1.20) 式のように得られており、これを用いて応力場と水素原子との弾性相互作用エネルギーが求められる。溶質原子の化学ポテンシャルが変化すると平衡を保つために外系との間で溶質原子の移動がおきる。引張り応力のもとでは化学ポテンシャルは低下するので、外部逃散能が一定であれば固溶度は増加することになる。Wriedt と Oriani は 75%Pd-25%Ag 合金に弾性範囲で引張り及び圧縮応力を負荷したときに、水素ガス雰囲気から試料に吸収あるいは放出される水素量を測定している⁶⁾。一軸応力 σ が加えられたとき、逃散能 f のもとでの固溶水素濃度 C_σ は応力がない場合の濃度を C_0 、気体定数を R として

$$\ln(C_\sigma/C_0) = \sigma V_H / 3RT \quad (2.2)$$

となる。 V_H と f の濃度依存性に既知の値を用いれば固溶水素濃度の応力依存性が得られ、実測値と理論値はほぼ一致してこの扱い方が妥当であることが示されている。定性的ではあるが直接的な観察としては切欠き底の応力集中部への水素集積が水素マイクロプリント法によって確認されている^{7), 8)}。しかし、応力場だけではなく、歪み集中に伴う新たな欠陥の生成によってトラップされた水素量が増加する効果もある^{8), 9)} ことに注意が必要である。鉄合金の結晶格子と水素との弾性相互作用については応力場の影響を含めて Puls の総説がある¹⁰⁾。

2.2 転位による水素のトラップ

2.2.1 水素と転位の相互作用

塑性変形の主な担い手は転位であるから、とくに塑性変形に伴う水素脆性では水素と転位との相互作用が重要である。侵入型固溶元素の炭素や窒素が鉄の降伏挙動に大きな影響を及ぼすことは、固溶元素が転位のまわりにいわゆる Cottrell 雰囲気を作る効果としてひろく受け入れられている。水素についても同様に転位のつくる応力場との弾性相互作用を考えると、刃状転位との相互作用エネルギー W は

$$W = p\delta v = \frac{Gb(1+\nu)\delta v \sin \theta}{3\pi(1-\nu)r} = \frac{\beta \sin \theta}{r} \quad (2.3)$$

で見積もられる。ここで p は静水応力 (hydrostatic pressure), G はせん断剛性率, ν はポアソン比, b はバーガースベクトル, r と θ は転位線に固定した円柱座標である。炭素についての詳しい計算では W は約 72 kJ/mol 以下である¹¹⁾。一方、水素原子では体積変化 δv は

$$\delta v = V_H(1+\nu)/3(1-\nu) \quad (2.4)$$

で、鉄中では 1.2 ml/mol である¹²⁾。 $\beta/kT = 4.416 \text{ nm}^{13)}$ (k は Boltzmann 定数) とすると、刃状転位では単純に (2.3) 式から計算した W の値は転位から 0.4 nm, $\theta = \pi/2$ の距離にある水素原子で 28 kJ/mol 程度になる。

一方、らせん転位の応力場は静水応力成分を持たず、また水素原子のまわりの歪み場は立方対称に近いので両者の相互作用は刃状転位に比べてずっと小さくなる。炭素や窒素では正方歪みを持つためにせん断応力場を介してらせん転位でも刃状転位とほぼ等しい大きさの相互作用がある¹¹⁾ が、水素では事情が異なることに注意が必要である。したがって、水素とらせん転位との相互作用があるとすれば転位芯を考えなくてはならない。後で述べる水素透過の実験から求められている 59.9 kJ/mol という

う転位との結合エネルギーが弾性相互作用エネルギーよりずっと大きいことが、水素は転位芯にトラップされるという根拠のひとつとなっている。しかし、転位芯であるとの実証は乏しい。また、理論計算でも芯の領域の構造は明確でない上に短範囲の力は線形弾性論の範囲を超えるのでいろいろな仮定をおかなくてはならない。

2.2.2 転位との相互作用の測定

水素と転位との相互作用は試料を塑性変形させたときの透過特性、昇温放出特性、水素吸蔵量、拡散係数などから推定される。しかし、塑性変形によって生じる欠陥は転位だけではないが、それらを分離した検討は少ないことに注意が必要である。水素と転位の相互作用を比較的直接的に検出する方法として内部摩擦法（内耗, internal friction）がある^{14), 15)}。試料に降伏強さよりずっと小さい振動応力をかけたときに、付随する歪みがHookeの法則からずれて時間遅れがあると振動エネルギーの損失が起きる。これは緩和型の内部摩擦とよばれ、周波数あるいは温度を変化させるとエネルギー損失にピークが生じる。結晶の変形と関係した緩和現象は原子移動の熱活性化過程を通して起きる。内部摩擦による転位と不純物原子との相互作用に関する研究は1950～80年代に活発に行われた。

転位に関連しては冷間加工した鉄では測定周波数によって異なるが約30 K (α -peak) と300 K (γ -peak) にピークが表れ、水素の効果としては水素添加して加工、あるいは加工材に水素添加した試料で新たに80～170 Kに水素冷間加工ピーク (hydrogen cold-work peak, HCWP) または Snoek-Köster ピークとよばれるピークが現れる¹⁴⁾。模式図が図2.2¹⁴⁾である。また、 α ピークの高温側に小さなピークも報告されており、振動応力に伴って生じるエネルギー的に異なるサイト間を水素原子がジャンプするために生じる Snoek ピークとされている¹⁶⁾。ただ、水素で Snoek ピークが生じることには異論が多く、水素と他の不純物との相互作用によるピークと考えられている¹⁷⁾。

α , γ -ピークは転位の intrinsic な運動によるとされていて、それぞれバーガースベクトルが転位線と71°をなす混合転位¹⁸⁾、及びらせん転位¹⁹⁾にダブルキンクが生成することに対応するとされている。この中間に β -ピークとよばれるピークがあることも報告されており、転位と点欠陥の相互作用に帰着されている。 α 及び γ ピークは水素添加材では小さくなり、したがって HCWP が水素と

図 2.2 変形および変形後に水素添加した鉄の内部摩擦ピーク模式図 (HCWP: 冷間加工ピーク, Annealed は焼きなまし試料) (文献 14) による)

転位の相互作用を特徴づけることになる。CWP の成因としては、低温では溶質原子によって連続的にロックされている転位が温度が高くなると溶質原子を引きずりながら運動するという Schoek のモデル²⁰⁾、らせん転位の運動にはキンクペアの生成を伴うことから、らせん転位がダブルキンクを作って張り出すという Seeger²¹⁾、およびその場合に転位芯への水素トラップに注目した Hirth²²⁾ のモデルがある。それらを図 2.3¹⁷⁾ に示した。

Schoek のモデルは内部摩擦機構として Koehler-Granato-Lücke の弦モデル¹⁵⁾ と類似に、断続的にピンニングされた転位が弦振動するとしたもので、内部摩擦のピークを与える角速度 ω は一様なループ長さを仮定すると緩和時間 τ と

$$\omega\tau = 1 \quad (2.5)$$

の関係がある。試験温度を変えたときのピーク周波数 ω の変化を測定すれば τ の温度依存性が得られ、

$$\tau = \tau_0 \exp(E_a/RT) \quad (2.6)$$

から活性化エネルギー E_a が求められる。 E_a は溶質原子と転位との結合エネルギー E_B と溶質原子の移動の活性化エネルギー E_m の和である。Schoek のモデルでは τ は転位振動のダンピング特性から転位の平均ループ長さ l_0 の 2 乗と転位に集積している水素濃度 C_d に比例し、水素の拡散係数 D_H に逆比例する²⁰⁾。 C_d は Boltzmann 統計、

$$C_d = C_0 \exp(E_B/RT) \quad (2.7)$$

で表している。別に E_a を一定周波数におけるピーク温度との比例関係から求める簡便法も Wert らによって提案されている²³⁾。

この事情は E_a から E_B を推定する上で気をつけなくてはならない。転位が溶質原子を引きずって動く場合には溶質原子の拡散を伴い、その速度は転位に近い領域では歪みがあるためにバルク領域中よりも遅くなる、すなわち E_m が大きくなる可能性がある。また、転位にトラップされた水素が転位から離脱・拡散・再捕捉の過程をとって引きずられていくとすれば、 E_m は正規格子中での水素の拡散の活性化エネルギー E_m^0 (~ 6.9 kJ/mol) に対して

$$E_m \approx E_m^0 + E_B \quad (2.8)$$

の程度に大きくなることも予想される²⁰⁾。さらに、 C_d が温度にほとんどよらないとすれば、 E_a は E_m で決まってしまう。すなわち、 E_a は

$$E_m^0 < E_a < E_m + 2E_B \quad (2.9)$$

の範囲の値をとることになり²⁰⁾、測定された E_a から E_B を推定する上に不確定さを伴う。

一方、Seeger, Hirth のモデルは HCWP を、とくに γ ピークが不純物原子の作用によって変化したものとして捉えたことになる。HCWP の起因は水素がダブルキンク生成を容易にするためだとすると、活性化エネルギーはキ

図 2.3 水素冷間加工ピーク機構の模式図 (●は水素原子)
(a): 弦振動の Schoek モデル, (b): キンクの生成 (Hirth モデルではキンクの部分にも水素原子が存在する), (c): ダブルキンク生成による転位の張り出し (文献 17) による)

ンク生成のエネルギーで支配される¹⁷⁾。Hirth は転位をピンニングしている平均セグメント長さ l が平衡キンク間隔 (キンク密度の逆数) よりも小さい場合について

$$\tau = \tau_0 \exp(E_a/kT) \quad (2.10)$$

$$\tau_0 = 2lkT/\pi^2 vGb^4 \quad (2.11)$$

$$E_a \approx 2F_k + E_m^0 \quad (2.12)$$

と表している¹⁷⁾。 F_k は孤立キンクの生成エネルギー、 v は Debye 周波数、 G はせん断剛性率、 k は Boltzmann 定数である。ここでは転位芯に水素が飽和していることと、キンクの移動は転位芯に沿う水素のジャンプを伴うことが仮定されている。重要なことは、Hirth のモデルではキンクの生成に際して水素が転位芯から離脱することを必要としないから、 E_a には E_B は含まれない。したがって内部摩擦の結果から E_B は求まらないことになる。表 2.1 は報告されている E_a と推定された E_B 、その際に採用した E_m の値の例である。このように採用するモデルによって E_a から E_B は一義的には求められないことに注意する必要がある。

内部摩擦にはそのほかに不純物の効果もあり、実際に鉄では共存する C, N や変形後の室温時効によって HCWP のピーク温度が変化することが報告されている²⁴⁾。多くの場合、C, N の存在や時効処理は E_a を減少させるが逆の場合もある。C, N の作用としては転位のピンニング間隔を変えたり、転位に集積することによって転位の応力場を変化させて水素と転位の相互作用を減少させたりすることが考えられる。以上のように、水素は Cottrell 雰囲気形成のような機構で転位の運動を阻害するとは限らない。逆に転位間あるいは転位と他の不純物との弾性相互作用を低下させることが Sofronis-Birnbaum によって弾性論で計算されている²⁵⁾。これについては機械的性質に及ぼす水素の影響の項で詳しく述べる。

水素と転位との結合エネルギーは水素透過実験からも推定される。前報で述べたように、金属膜の片側を水素雰囲気にしたときに膜を透過してくる水素には時間遅れがある。これはトラップがある中では水素の実効的な拡散速度が遅くなるため、水素の吸収あるいは吸蔵水素の放出過程でもその効果が表れる。次報で詳しく述べる

が、トラップがある場合の水素拡散は、水素の捕捉と離脱によってトラップの占有率 (fractional occupancy) n が変化する McNabb-Foster の式²⁸⁾、

$$\frac{\partial n}{\partial t} = kC_L(1-n) - pn \quad (2.13)$$

(k と p はそれぞれ格子からトラップへの水素捕捉及び離脱の確率、 C_L は結晶格子間の固溶水素濃度) や、トラップサイトの占有率が小さく、格子間水素とトラップ水素が局所平衡にある場合の拡散係数 D についての Oriani の式²⁹⁾

$$D = D_L \left[1 + K \frac{N_x}{N_L} \right]^{-1} \quad (2.14)$$

(D_L は正規格子中の拡散係数、 N_L , N_x はそれぞれ正規格子点及びトラップサイトの単位体積当たりの数、 K は格子間水素とトラップされた水素との平衡定数で結合エネルギーを E_B (< 0) として

$$K = \exp(E_B/RT) \quad (2.15)$$

である) などから解析される。

Oriani は水素透過や放出の従来のデータを解析して加工された鉄鋼について E_B を求めている。この中には占有率が大きいと考えられる場合の解析データも含まれているが、 E_B はほぼ 20~30 kJ/mol の範囲にあって内部摩擦による値と一致する。一方、水素透過の時間遅れは (2.13) 式の近似解として p , k , C_L などのパラメーターを用いて表すことが出来る²⁸⁾。Kumnick-Johnson は 0~80% の加工を与えた純鉄試料の水素ガス雰囲気からの透過実験を行い、高占有率の場合の近似解に捕捉・離脱の熱活性過程を仮定して 59.9 kJ/mol の E_B を得ている³⁰⁾。加工量によってトラップ密度は増加するが、 E_B の値は大きくは変わらない。59.9 kJ/mol という内部摩擦法による結果とは大きく異なる値が得られた理由として、Kumnick-Johnson は内部摩擦法では大きな E_B は求められないのではないかと、また Oriani の解析結果と異なる理由としては Oriani が取り上げた実験例では水素濃度が高く、水素の状態が異なるためではないかとしている³⁰⁾。

表 2.1 は以上のような測定から求められた鉄鋼における水素と転位の相互作用エネルギーの例である。59.9

kJ/mol の E_B は転位芯へのトラップとしてよく引用されるが、その根拠としてはさきに触れたように転位の応力場との弾性相互作用として計算される値よりもずっと大きいことと、トラップ密度が $10^{22} \sim 10^{23}/\text{m}^3$ と小さいことが挙げられている³⁰⁾。 $10^{11}/\text{cm}^2$ の転位密度では転位線にそって 1 原子面あたり 5 個のサイトがあるとすると N_x は $3.5 \times 10^{25}/\text{m}^2$ になる²⁹⁾。Kumnick-Johnson は転位芯といってもジョグや運動転位の後に残される点欠陥などの不均一なサイトで

表 2.1 水素と転位の相互作用エネルギー (E_a : 活性化エネルギー, E_B : 結合エネルギー, E_m : 移動の活性化エネルギー, IF: 内部摩擦法。高占有率とは水素濃度が高く、転位への配位が多いと考えられる場合)

材料	歪み量 (%)	E_a (kJ/mol)	E_B (kJ/mol)	E_m (kJ/mol)	測定法	注	文献
超高純度鉄	10	32.7			IF		24)
0.018%C 鉄	15	29.6			IF		24)
純鉄	16	30	17-25	8.4-12.5	IF		26)
高純度鉄	25	35.1	27	8.4	IF		16)
6.2at%Cr 鋼	20	71	32	39	IF		27)
SUS 430	20	75	43	32	IF		27)
0.16%C 鋼	30		25		水素吸収		29)
0.16%C 鋼	60		36		水素吸収		29)
フェライト鋼			20		水素透過		29)
AISI4340 鋼			30.5		水素透過	高占有率	29)
0.23%C 鋼			25		水素放出	高占有率	29)
純鉄	0-80		59.5		水素透過	高占有率	30)

はないかとしている。しかし、(2.14)式からもわかるようにトラップ密度と結合エネルギーはセットになっていて、拡散定数だけからそれぞれを分離することは一般に困難である。Kumnick-Johnson の解析は N_x と E_B をパラメーターとして実測データと合わせたものである。

荻野らは 35% の冷間加工後にいろいろな温度で焼きなまし高純度鉄について電気化学的水素透過法で拡散定数を求めている³¹⁾。方法としては水素透過は最初に定常状態に達した後で電位を下げたときの過渡現象を測定する 2 段階法を用いている。これは単一トラップを仮定した解析法を用いて複数のトラップサイトの効果を分離するため、結果としては E_B が 63 kJ/mol, N_x が $10^{23}/\text{m}^3$ の T1 と、 E_B が 46 kJ/mol, N_x が $7 \times 10^{23}/\text{m}^3$ の T2 の 2 種類のトラップが得られている。さらに E_B が約 30 kJ/mol, N_x が $10^{25}/\text{m}^3$ の T3 の存在も推定されている。T1 は 400℃ 以下の焼きなましで大部分消失し、T2 は 300℃ 以下で大きく低下するものの再結晶まで残存する。焼きなまし温度の影響から、トラップは転位そのものよりも、転位と C, N のような不純物元素との相互作用や空孔が寄与していることを示唆している。

2.2.3 塑性変形効果の作用因子

上記の拡散挙動から求められた E_B はトラップを 1 種類として計算したものである。変形量の増加に伴ってトラップ密度が増加することから関与するトラップは転位とされるが、よく考えるとその直接的な証明があるわけではない。Oriani も指摘しているように、第二相界面や微小クラックも水素のトラップサイトになり、それらが塑性歪みの影響を受けることもあり得る。内部摩擦の実験でも塑性変形の効果をすべて水素と転位との相互作用に帰着させることは自明にはなっていない。したがって、水素のいろいろなトラップ状態を検出しなくてはならないが、当時は水素の直接的な状態分析は充分に行われていなかった。

塑性歪みを与えると水素吸蔵量が顕著に増加することは一般的に認められていて、これは塑性歪みによって水素のトラップサイトとなる欠陥が導入されることを意味している。図 2.4(a)³²⁾ は低炭素フェライト鋼に引張り変形で塑性歪みを与えたときに、水素（この場合はトリチウム）吸蔵量が増加する様子を昇温放出分析から示したものである。水素放出速度は約 150℃ にピークを持って 200℃ でほぼ終了するが、注目すべきことは歪み量が一定であっても変形温度が低い方が水素をトラップする欠陥生成が多いことである。これは水素吸蔵に単に転位密度ではなく、転位組織の形成過程が関与していることを示唆している。また吸蔵量増加の歪み量依存性が凹型であることも重要なことで、生成した水素トラップの主体は転位ではないことを示唆している。そしてさらに重要なことは、図 2.4(b) に示したように、水素吸蔵量の増加は変形した試料を 200℃ 程度の低い温度で焼きなますと消えてしまうことである。荻野らの水素透過の実験でも比較的低温での焼きなまし効果が大きい³¹⁾。このような低温では転位の回復は考えられないから、検出された塑性歪みによって生成した多量の欠陥は点欠陥（おそらく原子空孔）である。同様な焼きなまし効果は塑性変形させたマルテンサイト鋼に添加した水素の昇温分析でも認められている³³⁾。

図 2.4 塑性変形を与えたフェライト鉄の水素（トリチウム）吸蔵量³²⁾
(a)：歪み量依存性、(b)： -50°C で 20%変形後の焼きなまし温度依存性（○及び□は変形後それぞれ室温あるいは -80°C で保存した試料）

転位密度が高いマルテンサイト鋼ではフェライト鉄に比べて水素吸蔵量が多いが、それにもかかわらず塑性変形による水素吸蔵量の増加に昇温分析では転位へのトラップが検出されないことは意外である。しかし、上記の他の方法でも塑性変形の効果は水素と転位の相互作用を前提にして解析されたものがほとんどで、転位へのトラップを直接的に検出したものではない。より注意深い実験条件と精密な解析法が今後の課題である。水素昇温放出特性の解析法については後述する。

2.3 原子空孔による水素のトラップ

2.3.1 空孔密度

原子空孔は代表的な点欠陥で^{34), 35)}、熱平衡濃度 C_V は生成エネルギー（熱力学的にはエンタルピー）を E_f として

$$C_V = A \exp(-E_f/RT) \quad (2.16)$$

で与えられる。A はエントロピー項で、金属では普通 1～10 である。 C_V は直接的な測定方法として試料の熱膨張から格子定数の変化を差し引いて求められ、その温度依存性から E_f が計算される。 E_f は Al, Cu, α -Fe でそれぞれ 65, 124, 154 kJ/mol で、室温における C_V は (2.16) 式で $A=5$ として 2.4×10^{-11} , 1.3×10^{-21} , 7.6×10^{-27} と極めて小さい。しかし、高温から急冷した状態では高密度の空孔が保たれる。空孔は陽電子の消滅サイトになることから、陽電子消滅法でも E_f が測定されており、強磁性の α -Fe の E_f は 193 kJ/mol の値が報告されている³⁶⁾。 C_V は温度

上昇とともに急増し、融点直下では金属の種類によらずに 10^{-4} 程度になる。金属の融解現象は空孔密度の増加によって結晶が不安定化するためではないかという考えもある³⁷⁾。

空孔は高温クリープの担い手になり、また放射線照射による空孔密度の増加は材料の放射線損傷として問題になるが、室温で起きる通常の破壊現象に対する寄与は従来はあまり注目されていない。しかし、空孔密度は塑性変形によっても著しく増加し、後で述べるように延性破壊におけるボイドの起点になるという考えもある。20%の塑性歪みを与えた 0.03% C 鉄及び純鉄の回復過程で電気抵抗を測定した結果では、 4×10^{-5} の密度の点欠陥生成を推定している³⁸⁾。この値は電気抵抗変化を点欠陥 1 at% あたり $2.5 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ として欠陥密度に換算したものであるが、その誤差を考慮しても熱平衡値よりははるかに大きく、結晶を保つ限界値に近いことは注目すべきである。

塑性変形に伴って空孔が生成する機構は転位同士の相互作用である。よく知られている点欠陥の生成機構はらせん転位に生成したジョグの引きずりである。Frank-Reed 源から転位ループが生成する過程で他の転位と切りあってジョグを生成するというモデルで、van Bueren が欠陥密度の歪み量依存性を計算しており³⁹⁾、また Cuttiño-Ortiz は二重交差すべりに伴って生成する転位の切りあいから計算している⁴⁰⁾。1 軸変形させた Cu 単結晶では多重すべりがあると空孔密度は歪みの 2 乗に比例して増加し、10%の歪みで空孔密度は約 2.5×10^{-6} 、30%で 1×10^{-4} という大きな値になる。図 2.4(a) の水素吸蔵量の歪み依存性はこの空孔密度の歪み量依存性に対応していると考えられる。高密度の空孔生成機構としてはさらに逆符号刃状転位の合体消滅がある。Essmann-Mughrabi は変形中の転位構造を透過電子顕微鏡で観察し、転位双極子間隔に下限値があることからごく接近したすべり面にある逆符号の刃状転位が不安定になること、それにより転位密度に上限があることや、それに伴って生成する空孔密度を理論的に示している⁴¹⁾。Cu についての計算では点欠陥密度は変形中のマトリックスで空孔密度は 10^{-5} 程度であるが、高転位密度領域、例えば疲労で生成する固執すべり帯の転位セル壁では 2.7×10^{-3} に達するとしている。

転位の非保存運動で生成する点欠陥には空孔のほか格子間原子がある。しかし、空孔に比べて格子間原子の生成エネルギー ($\sim 500 \text{ kJ/mol}$) は大きく、移動の活性化エネルギーは小さいことから空孔が主体であると考えてよく、また Essmann-Mughrabi は疲労固執すべり帯の転位セル壁に観察される微小欠陥は空孔の凝集によるものではないかとしている⁴¹⁾。

2.3.2 空孔の移動と消滅・クラスター化

熱平衡値に対して過剰な空孔は結晶粒界や転位、析出物界面などに移動して消滅し、また単空孔の拡散は低温で容易に起きる。電子照射した高純度鉄 (C : 5 ppm) では陽電子消滅の寿命測定により約 120 K で格子間原子との再結合、220 K で空孔凝集体への吸収が報告されている⁴²⁾。したがって室温で大きな空孔密度が生じるにはそれなりの事情が必要になるが、空孔は不純物原子との結合あるいは複数の空孔がクラスターを作ると移動速度は

遅くなり回復は遅れる。ここで空孔-不純物ペア、あるいは空孔クラスターの結合エネルギーとは、それぞれが単独に存在する場合と結合した場合との系のエネルギーの差で定義される。空孔と不純物原子との結合エネルギーを $E_b (>0)$ とすれば、空孔の実効的な生成エネルギー E_f^* は純金属での値 E_f から

$$E_f^* = E_f - E_b \quad (2.17)$$

と減少し、(2.16) 式から空孔密度が著しく増加することがわかる。逆に実効的な移動のエネルギー E_m^* は不純物を伴うために

$$E_m^* = E_m - E_b \quad (2.18)$$

と増加して移動し難くなる。空孔-不純物ペアや空孔クラスターの解離活性化エネルギーは E_b と E_m の和になる。

高村らの電気抵抗による低炭素鉄の回復過程の測定では空孔の寄与が 250°C 程度まで残ることが認められており、Vehanen らの陽電子消滅法では高純度鉄で空孔クラスターの消滅が 500~600 K に、C をドープした鉄では C-空孔ペアの消滅が 490 K で起きることが結論されている⁴²⁾。C-空孔ペアの結合エネルギーは $\alpha\text{-Fe}$ で約 96 kJ/mol と見積もられていて³⁶⁾、水素も空孔密度や安定性に大きな影響を与える。深井らは Pd や Ni について高温・高圧水素環境で X 線回折のその場測定を行い、格子定数が温度上昇と水素吸収でいったん増加した後に減少することを見い出して、それを 20%に達する空孔密度の増加としている⁴³⁾。

空孔では電子密度が正規格子原子よりも少なくなり、陽電子寿命は電子密度にほぼ比例するために空孔での陽電子寿命は長くなる。しかし、測定される寿命は平均的な値だから、複数の消滅サイトがある場合には測定値を 2~3 の成分に分解して解析し、それぞれは理論計算や強度の試験条件依存性から格子間、転位あるいは空孔での寿命に対応づけることがなされる。水素を電気化学的に添加した Nb の陽電子消滅実験では単空孔より寿命が短い (自由体積の小さい) 新しい空孔生成が観察され、その密度は $(0.3-3) \times 10^{-3} \text{ at\%}$ になると報告されている⁴⁴⁾。その新しい型の空孔は水素量との対比から、ひとつの空孔に 4 個の水素原子が配位したものとされている。水素化物を作るケースでは、榊らは 50 気圧、296 K の水素環境で Pd に水素を添加して水素化物を作り、室温の真空中で脱水素後の欠陥を陽電子消滅法で測定している⁴⁵⁾。その結果、密度が $10^{-3} \sim 10^{-2}$ の空孔の存在が推定され、陽電子寿命の値から空孔は 2~3 個のクラスターになっていることが考えられている。

以上のように、塑性変形や水素を含めた不純物原子との結合で空孔密度は著しく増加するが、一口に空孔といってもクラスター化あるいは不純物原子との複合体を形成して、その実体は単純ではない。ここで空孔クラスターについて触れておく。クラスター生成エネルギーや移動エネルギーの計算は古くに Beeler らが $\alpha\text{-Fe}$ について行っている⁴⁶⁾。計算方法としては弾性マントルの中に約 540 の原子からなる格子を置き、そこにいろいろな配列の空孔を導入したときの系のエネルギー変化を計算する。 n 個の空孔クラスターの結合エネルギー E_{BV} をここでは n 個の単空孔として存在する場合のエネルギー $nE(V_i)$ と、クラスターとして存在する場合のエネルギー

表 2.2 水素と原子空孔との結合エネルギー（水素の多重配位の場合の計算では 1 個の水素トラップに対する値を載せた）

	材料	E_{V-H} (kJ/mol)	同定した空孔の型	方法	文献
実験値	Fe	46	単空孔	イオン注入とイオンビーム分析	48)
	Fe	51	単空孔	同上	49)
	Fe	68	クラスター	同上	49)
	fcc ステンレス鋼	22	照射損傷 (空孔)	同上	50)
	Ni	23	単空孔	同上	51)
	Ni	41	多重空孔	同上	51)
	Cu	41	単空孔 小クラスター	同上	52)
	Mo	111	クラスター	同上	53)
	Mo	99	単空孔 (低配位数)	同上	53)
	Mo	77	単空孔 (高配位数)	同上	53)
理論値	Cu	35	単空孔	EMT	54)
	Cu	29	単空孔	EMT	57)
	Ni	42	単空孔あるいは 小クラスター	EMT	54)
	Ni	50	単空孔	EMT	57)
	Pd	24	単空孔	EMT	54)
	Fe	51	単空孔	EMT	54)
	Fe	80	単空孔	EMT	57)
	Fe	53	単空孔	DFT	3), 58)
	Mo	93	単空孔	EMT	57)

$E(V_n)$ との差として

$$E_{BV} = nE(V_1) - E(V_n) \quad (2.19)$$

で定義する。 $E_{BV} > 0$ ならばクラスターを作った方が安定である。 E_{BV} の計算結果は、divacancy では最近接、第 2 近接および第 4 近接位置の配置でそれぞれ 13, 19, 5 kJ/mol で、第 2 近接がもっとも安定で亜鈴状の配列になる。Trivacancy になると E_{BV} は空孔の配置の仕方によるが最大で 47 kJ/mol である。さらにクラスターサイズが大きくなると結合エネルギーは空孔 1 個あたり約 77 kJ/mol 増加していく。一方、移動エネルギーは trivacancy までは約 65 kJ/mol で変わらない。このように、クラスターの結合エネルギーは同じサイズであっても配置によって E_{BV} に幅がある。空孔集合体のエネルギーは第一原理計算でも求められており⁴⁷⁾、 α -Fe の divacancy では最近接、第 2 近接での E_{BV} は一例ではそれぞれ 6, 14 kJ/mol であるが、計算の前提条件のとり方で値が異なることに注意が必要である。

2.3.3 水素と原子空孔との結合エネルギー

不純物原子と空孔の結合エネルギーを実験的に求めるには複合体が解離するときの kinetics を解析するのが一般的である。その際に注意が必要なことは対象とする現象に空孔の寄与が特定出来ることと、採用する解析法である。Myers らは重水素 (D) の注入と欠陥の導入を高エネルギーイオンビーム照射で行って、D と欠陥との結合エネルギーを求める一連の測定を行っている。D は表面下の薄い層に分布し、そこでの濃度をさらに $D(^3\text{He}, p)^4\text{He}$ の核反応で検出する。D は連続昇温過程で検出層から拡散し、電気抵抗の回復と類似して温度上昇に伴ってステッ

ブ状の濃度低下が起きる。この解析から得られた空孔と水素との結合エネルギー $E_b(E_{V-H})$ を表 2.2 にまとめた。Fe で 2 つの値が得られているのは実験法とそれに伴う解析法の違いのためである。最初の方法⁴⁸⁾ では欠陥導入と D 注入が同時の照射で行われ、昇温過程で D が試料表面から放出されるとして解析している。しかし、表面では放出の障壁があることが予想されるので、後の実験⁴⁹⁾ では D 注入に先立って He を試料表面直下に注入して表面からの D 放出の障壁とし、D の内部拡散のみが D 注入層の濃度減少に寄与するとして解析している。文献 48) では $D(^3\text{He}, p)^4\text{He}$ のイオンチャネリング法を用いて結晶中の重水素位置測定も行っており、表 2.2 の 46 kJ/mol は単空孔に隣接した八面体位置からの放出であろうとしている。水素の位置は八面体位置の中心から最近接の Fe 格子位置に $<100>$ 軸に

沿ってやや近づいている。

解析ではトラップからの解離と再捕捉過程を考慮した拡散方程式の数値解から空孔密度を求めるが、結合エネルギーや欠陥濃度をパラメーターにとって、計算値を実測された温度上昇に伴う D 濃度減少曲線と合わせている。この場合、温度上昇に伴って欠陥自体が消滅することは考慮されていない。また境界条件の設定も重要である。イオン照射法では欠陥導入や D 検出に用いられる He が試料内部に残り、これと D との結合もあるとともに、欠陥のタイプの同定は直接的ではない。一般に欠陥の実体や水素の配位状態を直接に観察することは困難であり、空孔クラスターの生成エネルギーや水素との結合エネルギーは計算で求められている。電子論による空孔と水素との結合エネルギーの計算値も、単空孔に 1 つの水素原子が結合した場合について表 2.2 に載せた。有効媒体理論によって単空孔との結合エネルギーはイオン注入された重水素の実験値とよく一致している⁵⁴⁾。ただ、Ni でさきに実験で単空孔とされた値は侵入型原子へのトラップと修正されている。

一方、水素の最近接格子内位置は 1 つの空孔のまわりに八面体位置は 6 個、四面体位置は fcc と bcc でそれぞれ 8 個と 24 個あり、水素と空孔が 1 対 1 の対になるとは限らない。水素の多重配位を取り入れたエネルギー計算は有効媒体理論 (EMT)^{54), 56)} および密度汎関数理論 (DFT)^{3), 57)} を用いて行われている。空孔に N 個の水素がトラップされたときのエネルギーと固溶状態での水素のエネルギー E_{int} との差、 $\Delta E(N)$ は次式で定義する。

$$\Delta E(N) = E(N) - E(N-1) - E_{\text{int}} \quad (2.20)$$

図 2.5 単空孔に水素が n 個トラップされた場合の n 番目水素のトラップエネルギー計算値³⁾ (●は DFT 計算)

すなわち、水素の配位を 1 つ増やすときのエネルギー増で、すべての水素が固溶状態から複合体を生成するまでのエネルギー変化とは異なることに注意が必要である。混乱を避けるために ΔE をトラップエネルギーとよぶことにする。α-Fe についての結果を図 2.5³⁾ に示した。水素の位置は Nordlander らの EMT, 館山らの DFT と同、八面体位置から空孔側に少しずれた位置で安定になる。配位数が 1 の場合の実験値とはイオン注入した重水素の焼きなまし実験データに合わせるようにパラメータを合わせたものであるが、実験データでは文献 56) では先の 51 kJ/mol⁴⁹⁾ を 61 kJ/mol に修正している。全体のレベルを決める配位数 1 のときの値を別にすれば、配位数の増加に伴うトラップエネルギーの変化の傾向は EMT と DFT 計算ではほぼ同様である。

水素が多重配位する場合は水素原子間の反発力が生まれ、そのためにとりうるサイトが制約される。八面体位置に水素が入る場合、2 個までは空孔の反対側の位置に入れるので結合エネルギーはほとんど変わらないが、3 個以上では水素間の距離が接近するために反発力の効果で結合は弱くなっていく。そのために、多重配位している水素は配位数が多くなると配位する水素を 1 つ増やすための結合エネルギー、逆に見れば水素を 1 つ解離するエネルギーは小さくなる。EMT 計算では配位数 6 まで水素吸収が発熱反応になっているが、館山らの結果では配位数 2 がもっともトラップエネルギーが大きく、また配位数 4 以上では水素吸収は吸熱反応になって配位数が 6 になると結合が不安定になる。館山らはさらに水素が多重配位した空孔が divacancy を作るときにトラップエネルギーを計算しており、配位数 2 の空孔が $\langle 111 \rangle$ 方向に結合するのがエネルギー的に有利であるとしている。

岩本らは高温・高圧下の水素環境で Fe に吸収された水素量を昇温分析で測定し、400~440 K で放出される水素が空孔にトラップされたものとして解析している⁵⁹⁾。放出水素量は温度 T にたいして $1/T$ に比例する Arrhenius 型の依存性を示す。単空孔に 6 個の水素が配位していると仮定し、空孔生成エンタルピーを既知の 193 kJ/mol にとって、水素と空孔の結合エネルギーは 6 個の水素原子に均等に割り付けると 44 kJ/mol になる。しかし、図 2.5 から多重配位した水素の解離エネルギーは解離の進行に伴って段階的に増加することに注意が必要で

ある。

ここで空孔へ水素がトラップされる物理的なイメージに触れておく。EMT では均一電子ガス中の水素原子のエネルギーはそこから見た平均電子密度の関数で、ある電子密度のところで最低になる¹⁾。正規格子間位置の電子密度はその最適値よりも大きい。一方、空孔サイトでは電子密度が小さいので水素原子はエネルギーを最低にするように空孔側に移動して安定化することになる⁵⁴⁾。第一原理計算で具体的な電子状態についての知見が得られる。固溶状態の項で述べたように Fe の 3d と H の 1s との軌道混成があり、Fe 原子から H への電荷移動が起きる。軌道混成は水素のエネルギー状態を安定化するが、空孔のまわりでは混成状態が変化する。水素の配位数が増え、3 以上になると水素間の最短距離が急激に減少し、負に帯電した水素間の反発力が顕著になるために水素が八面体位置に押し戻され不安定さが増す。その結果として水素原子が正規格子間位置から空孔側に少しシフトした位置で安定になる。館山らは DFT の計算で、この軌道混成と水素間反発の競合から、配位数 2 が最も安定になると説明している⁵⁸⁾。EMT でも軌道混成の効果も補正項として取り入れられる。

このように、水素と空孔との結合エネルギーは空孔のクラスター化や水素の多重配位に依存して一定ではなく、広い幅のスペクトルを持つことになる。さらに計算では完全結晶をマトリクスとしてその中にある空孔と水素の相互作用を扱っている。しかし、水素の固溶エネルギーは隣接ホスト原子との距離によって敏感に変化する。したがって、塑性変形に伴って転位密度が高い領域に空孔が生成する場合や、他の合金元素や不純物がある場合には、わずかな位置の違いによって、空孔や水素のエネルギー状態が変化してトラップエネルギーにも影響を与えるであろう。とくに水素脆性に関連した現象では、材料や水素添加などの実験条件を考慮した検討が必要である。

2.4 析出物による水素のトラップ

水素脆性は材料組織に敏感であることはよく知られており、析出物や結晶粒界などの組織因子は水素のトラップサイトになることから、そこでの水素の状態を調べることが重要である。しかし、組織因子は格子欠陥を含めて多くの種類のものが共存しており、各因子単独の作用を実験的に取り出すことは一般に難しい。また、析出物に伴う水素のトラップサイトとしては析出物自体、マトリクスとの界面、周囲の歪み場などが考えられ、その実体解明も必要である。

鋼では析出物として TiC と水素との結合エネルギーがトリチウムオートラジオグラフから浅岡らによって⁶⁰⁾、水素透過実験から Pressouyre らによって⁶¹⁾ 求められている。Pressouyre らは Ti や C 濃度を変えた Fe-Ti, Fe-Ti-C 合金を用いて電気化学的水素透過の過渡現象における時間遅れから拡散係数を求め、測定値に合わせるパラメータとして結合エネルギーを決めている。合金元素としての Ti は水素に可逆的なトラップとなっており結合エネルギーは 26 kJ/mol, TiC は不可逆的なトラップで結合エネルギーは 95 kJ/mol と求められている。一方、浅岡らは水素の昇温放出とそれに伴うトリチウムオートラジオ

オグラフから吸収水素量と放出水素量とを測定し、固溶水素とトラップ水素との平衡を仮定して結合エネルギーを求めている。解析にはいくつかの仮定を必要とするが、TiC 界面への水素の結合エンタルピーは 71~79 kJ/mol としている。ただ、この実験の水素添加は 1 規定硫酸、電流密度 20 mA/cm² とかなり強い条件である。

電気化学的水素透過は室温での水素拡散で支配されるが、昇温分析では拡散の温度依存性が求められる。Lee および Lee は昇温分析で TiC による水素トラップを調べている⁶²⁾。水素昇温放出の解析法については後で詳しく取り上げる。試料は Ti/C を重量比で 4 と一定にして Ti を 0.10~2.0% に変えた鋳鉄を 700℃ で焼きなましたものである。水素添加は 0.1 MPa, 600℃ の水素雰囲気で行い、室温 4 h 放置して拡散性水素を一部放出させた後で昇温分析を行っている。TiC に関連した水素放出ピークは約 720℃ にあり、ピーク温度の昇温速度依存性から求めた解離の活性化エネルギーは 86.9 kJ/mol である。一方、水素との結合エネルギー E_B は水素添加温度 T_H を変えて水素量を測定し、次式から求めている。

$$C_x = N_x C_0 \exp\left(\frac{E_B - E_0}{RT}\right) \quad (2.21)$$

トラップ水素量 C_x は測定した水素量から水素固溶度 C_0 を差し引けばよい。 C_0 と水素固溶熱 E_0 に文献値を使って、 E_B が 28.1 kJ/mol、トラップ密度 N_x が 10²³/cm³ のセットが得られている。この結果として、 E_a と E_B との差になる移動の活性化エネルギーは 58.8 kJ/mol と大変に大きいことになる。トラップサイトは直接の観察はないが、TiC 界面であろうとしている。Lee らはさらに TiC の析出状態を隣接マトリクスと整合 (coherent) 及び非整合 (incoherent) 状態に変えた実験を行い⁶³⁾、非整合 TiC 界面からの水素放出ピークが約 600℃、半整合 TiC からのピークはそれより低温の 475℃ であるとしている。

一方、韋らは 0.42C-0.30Ti(wt%) の鋼試料を 1350℃ から焼き入れてマルテンサイト組織とし、焼き戻し温度を変えて TiC の析出状態と水素トラップ挙動との関係を調べている⁶⁴⁾。二次硬化は焼き戻し温度が 500℃ を超えて現れる。陰極電解法で添加した水素の昇温放出曲線は約 150℃ と 600℃ に 2 つのピークがあり、二次硬化に伴っていずれも大きくなる。二次硬化特性や高分解能電子顕微鏡観察結果とあわせて、低温側のピークは整合 TiC に、高温側のピークは非整合 TiC に帰せられる。それぞれの界面がトラップサイトとすれば、整合界面は非整合界面と比べて単位面積当たりの水素捕集数は約 3 桁小さいと結論している。ただ、焼き戻し温度の上昇に伴って非整合 TiC のピーク温度は上昇していき、界面状態が変化することを示唆している。

析出物界面の影響としては、AlN 界面における H と N のサイト競合が Podgurski らによって報告されている⁶⁵⁾。冷間加工した Fe-2%Al 合金を高温で窒化後に水素還元してそこでの水素吸収を測定すると、水素吸収は発熱反応で吸収エネルギーは水素分子を基準にして -104 kJ/mol である。この値の 1/2 と水素の固溶熱 29 kJ/mol の和をとると結合エネルギーは 81 kJ/mol-H となる。(文献 5) の Table 1 ではこれを 65 kJ/mol としているが、その根拠は示されていない。水素の集積サイトが AlN 界面である直接的な証拠はないが、水素吸収量は N 濃度

図 2.6 冷間伸線加工した共析鋼に添加した水素の昇温放出曲線⁶⁷⁾ (数字は伸線加工の減面率)

の増加に伴って減少し、N は可逆的なトラップであることから AlN 界面で N と H のサイト競合があるとしている。しかし、水素の結合エネルギーの値は N 濃度にはほとんどよらない。

Fe₃C は鋼の主要組織因子のひとつである。水素がパーライトの Fe₃C 界面に集積していることは高分解能の水素マイクロプリント法で直接に観察されている⁶⁶⁾。ケーブルワイヤーやピアノ線などのように共析鋼を伸線加工した試料に水素添加し、その昇温放出を調べると図 2.6⁶⁷⁾ のように 2 つの放出ピークがある。フェライト鋼や単純マルテンサイト鋼では低温側に相当する単一ピークであることから、第 2 ピークは共析セメンタイトの存在に起因すると考えられる。しかし、熱処理ままの共析鋼では第 2 ピークは生じない。また、このピークの水素は室温で長時間放置していても放出されにくい非拡散性水素である。ピーク温度の昇温速度依存性から第 2 ピークの解離活性化エネルギーは 72 kJ/mol であり、また水素添加後に室温 1000 h 放置して拡散性水素を放出させた後では 96.7 kJ/mol でかなり大きい⁶⁸⁾。一方、韋らの中炭素マルテンサイト鋼の実験でも 500℃ 以下の焼き戻しでは Fe₃C の析出にもかかわらず水素放出ピークはほとんど変化していない⁶⁴⁾。したがって、高井らの第 2 ピークは塑性変形によって生じるものである。しかし、トラップサイトが加工された Fe₃C そのものかあるいは界面における加工組織か、実体は不明である。

水素脆性は応力下で起きる現象であり、ここで重要なのは応力あるいは塑性歪みが加えられた状態におけるトラップ効果である。材料の高強度化に析出強化が利用されることが多いので実用上も大切な検討項目である。マルテンサイト鋼では V を添加して VC の微細析出による顕著な二次硬化が得られる。この場合、鋼の焼き戻しに伴って水素吸蔵量は増加し、その昇温放出曲線は図 2.7⁶⁹⁾ に示したように高温側に新しいピークが表れる。二次硬化特性や電子顕微鏡観察との対応からこのピークの水素のトラップサイトを VC とすると、その結合エネルギーはかなり大きいことになる。重要なことは図 2.4 と同様に、試料に引張り強さの 40% 程度の応力を負荷した後では水素吸蔵量が顕著に増加する。吸蔵水素を室温で放出されやすい拡散性水素と放出されにくい非拡散性水素とに分けると、焼き戻し温度が低いときは負荷による増加

図 2.7 焼き戻し温度を変えた 0.37C-1.0Mo-0.54V マルテンサイト鋼に添加した水素の昇温放出曲線⁶⁹⁾

は拡散性水素であり、負荷後に試料を 200°C で焼きなますと負荷の効果は消失してしまう。一方、焼き戻し温度を上げて VC の析出が起きると高温側の放出ピークの水素量も増加し、拡散性、非拡散性ともに変形試料を焼きなましても負荷前の水素吸蔵特性には戻らない。この様子を図 2.8⁶⁹⁾ に示した。この結果は負荷によって VC の周囲の水素トラップ状態が変化する、すなわち新しい強い欠陥が生成していることを意味しており、伸線加工した共析鋼の Fe₃C と類似な事情である。この欠陥の実体は未解明であるが、水素脆性に関連しては析出物の水素トラップ効果は負荷の影響を含めて調べる必要がある。この鋼の水素脆化特性は水素脆性機構の項でとりあげる。

2.5 結晶粒界への水素のトラップ

鉄中の水素固溶度は 300°C 以上では単結晶と多結晶試料とで一致することから、結晶粒界への水素のトラップは弱いことが予想される。Choo らは電解鉄を 60% の冷間引抜き後に 800~900°C で再結晶させて結晶粒径を ASTM No.2~9 に変えた試料に水素添加し、その昇温放出特性を解析している⁷⁰⁾。細粒化に伴って 2 つの放出ピークが表れ、低温側のピークが粒径依存性を示すことから、このピークが結晶粒界からの水素放出としている。しかし、粒成長が続くことは歪みに伴うエネルギー、すなわち他の格子欠陥も残存していることを意味していよう。水素添加後に室温で真空中に 6 h 放置して拡散性水素をかなり放出させた試料の解離活性化エネルギーは 17.2 kJ/mol、これから水素の格子拡散の活性化エネルギーとして 7.6 kJ/mol を差し引くと結合エネルギーは 9.6 kJ/mol と求められている。これはさきの TiC や AlN 界面への結合エネルギーと比べるとはるかに小さい。ただし、トラップからの熱解離が放出を律速するという仮定でピーク温度の昇温速度依存性から求めたもので、このような小さい結合エネルギーの場合には試料が十分に薄くないと適用は不適切である。一方、結晶粒径を 130~450 μm に変えた純鉄に添加した水素を昇温分析し、水素の拡散過程が水素放出を律速とした解析では粒界の結合エネルギーは 49 kJ/mol と報告されている⁷¹⁾。また、

図 2.8 図 2.7 の 550, 650°C 焼き戻し試料に引張強さの 40% 応力を負荷後 (Loaded)、負荷後 200°C で焼きなました試料の水素吸蔵量⁶⁹⁾ (□は水素添加 15 分後、■は水素添加後 30°C で 24 h 放置した試料)

浅岡らの Fe-0.15Ti 合金のトリチウムオートラジオグラフによる実験では結合エネルギーが 59 kJ/mol のトラップサイトの存在が解析され、粒界とされているが⁵⁹⁾ 直接的な対応ではない。粒界構造は複雑であり、粒界の性格とともに結晶粒制御においては再結晶法では残存歪みの存在や、相変態法では粒界析出物の影響などが考えられ、粒界の一般的な値とするには注意が必要である。

水素分布の可視化測定から粒界への水素集積があることは確かである。しかし、サイトが原子配列の乱れた粒界内部なのか、あるいは粒界周辺の応力場や欠陥なのかは確認されていない。また、粒界にはしばしば不純物偏析や炭化物の析出などもあり、粒界への水素集積にはこれらの付随する因子の効果もあり、同一成分材料でも試料の履歴によって粒界の作用は異なることになる。さらに、析出物の場合と同様に、粒界の水素トラップについても外部応力の影響を含めて調べる必要がある。

2.6 内部き裂、ポイドへの水素のトラップ

外部応力や塑性歪みが加わった材料内部には第二相界面の剥離、転位反応、原子空孔の凝集などいろいろな原因で微小き裂やポイドが存在する可能性がある。水素の逃散能が高い場合には水素がここに分子状に析出することが、水素脆性では脆性破壊モデルのひとつとして考えられている。金属に高エネルギーの He イオンを照射して欠陥を導入し、それと重水素との結合を調べた Myers らの実験では、照射量が多いと高温で重水素の脱離が表れ、その結合エネルギーは鉄で 75 kJ/mol⁴⁹⁾、オーステナイトステンレス鋼で 41 kJ/mol⁵⁰⁾、Mo で 111 kJ/mol⁵³⁾ となって He バブルにトラップされた重水素の脱離としている。バブルの存在は電子顕微鏡観察で確認されている。また、H₂S の存在など強い腐食環境におかれた鉄では MnS のような第二相粒子に沿ってプリスターが生成することが光学顕微鏡で観察されるが、加工で導入されるという nm スケールの微小き裂は実証が困難である。

内部き裂やポイドに析出した分子状水素が再固溶して放出されるためにはき裂やポイド内面へ吸着、分解する過程が必要であり、試料表面からの水素侵入過程と同様の事情である。したがって、図 2.1 に示したように、結合エネルギーとしては水素分子のエネルギーの 1/2 を基準にした固溶エネルギー E_s と原子吸着のエネルギー E_{ad}

との和になり, α -Fe, Mo, Cu, Ni, Pd でそれぞれ 77, 106, 68, 58, 29 kJ/mol となる⁷²⁾. He バブルからの脱離とみなした実測値はこれらの計算値とほぼ一致する.

謝 辞

電子論計算の部分の記述をチェックして頂いた物質・材料研究機構の館山佳尚博士に感謝します.

参 考 文 献

- 1) J. K. Nørskov, *Phys. Rev. B*, **26**, 2875 (1982).
- 2) Y. Itsumi and D. E. Ellis, *J. Mater. Res.*, **11**, 2206 (1996).
- 3) Y. Tateyama and T. Ohno, *ISIJ Int.*, **43**, 573 (2003).
- 4) H. Adachi and S. Imoto, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **46**, 1194 (1979).
- 5) J. P. Hirth, *Metall. Trans. A*, **11A**, 861 (1980).
- 6) H. A. Wriedt and R. A. Oriani, *Acta Metall.*, **18**, 753 (1970).
- 7) A. Nagao, S. Kuramoto and M. Kanno, in "Hydrogen Effects on Materials Behavior and Corrosion Deformation Interactions", Eds. N. R. Moody, A. W. Thompson, R. E. Ricker, G. W. Was and R. E. Jones, pp.83-92, TMS, Warrendale OH., (2003).
- 8) T. Ohmisawa, S. Uchiyama and M. Nagumo, *J. Alloys and Compounds*, **356-357**, 290 (2003).
- 9) J. Lufrano and P. Sofronis, *Acta Mater.*, **46**, 1519 (1998).
- 10) M. P. Puls, in "Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys", Eds. R. A. Oriani, J. P. Hirth and M. Smialowski, pp.114-130, Noyes Pub., Park Ridge N. J. (1985).
- 11) A. W. Cochard, G. Schoek and H. Wiedersich, *Acta Metall.*, **3**, 533 (1955).
- 12) J. P. Hirth, in "Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys", Eds. R. A. Oriani, J. P. Hirth and M. Smialowski, pp.131-139, Noyes Pub., Park Ridge N. J. (1985).
- 13) J. P. Hirth and B. Carnahan, *Acta Metall.*, **26**, 1795 (1978).
- 14) R. Gibara and A. J. Kumnick, in "Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking", Eds. R. Gibara and R. F. Hehemann, pp.61-77, ASM, Metal Park Ohio (1984).
- 15) H. Mizubayashi, in "Atomic Theory of Material Strength", pp. 71-88, Jpn Inst. Metals, Sendai (1985). (in Japanese)
- 16) R. Gibara, *Trans. Metall. Soc. AIME*, **239**, 1574 (1967).
- 17) J. P. Hirth, *Metall. Trans.*, **11A**, 861 (1980).
- 18) A. Seeger and G. Wüthrich, *Nuovo Cimento*, **33B**, 38 (1976).
- 19) V. Hivert, P. Groh, P. Moser and W. Frank, *Phys. Stat. Sol. A*, **42**, 511 (1977).
- 20) G. Schoek, *Acta Metall.*, **11**, 617 (1963), *Scripta Metall.*, **16**, 233 (1982).
- 21) A. Seeger, *Phys. Stat. Sol. A*, **55**, 547 (1979).
- 22) J. P. Hirth, *Scr. Metall.*, **16**, 221 (1982).
- 23) C. Wert and J. Marx, *Acta Metall.*, **1**, 113 (1953).
- 24) A. Zielinski, E. Lunarska and M. Smialowski, *Acta Metall.*, **25**, 551 (1977).
- 25) P. Sofronis and H. K. Birnbaum, *J. Mech. Phys. Solids*, **43**, 49 (1995).
- 26) C. M. Sturges and A. P. Miodownik, *Acta Metall.*, **17**, 1197 (1969).
- 27) S. Asano and N. Shibata, *Scr. Metall.*, **16**, 1171 (1982).
- 28) A. McNabb and P. K. Foster, *Trans. Met. Soc. AIME*, **227**, 618 (1963).
- 29) R. A. Oriani, *Acta Metall.*, **18**, 147 (1970).
- 30) A. J. Kumnick and H. H. Johnson, *Acta Metall.*, **28**, 33 (1980).
- 31) Y. Ogino, M. Nagahama and T. Yamada, *J. Jpn. Inst. Metals*, **52**, 395 (1988). (in Japanese)
- 32) M. Nagumo, K. Ohta, and H. Saitoh, *Scripta Mater.*, **40**, 313 (1999).
- 33) S. Suzuki, N. Ishii and Y. Tsuchida, *Tetsu-to-Hagane*, **80**, 855 (1994).
- 34) J. Takamura, "Fundamentals of Materials Strength", The Kyoto Univ. Press, pp.23-55, (1999).
- 35) H.J. Wollenberger, in "Physical Metallurgy 4th Ed. vol. II", Eds. R. W. Cahn and P. Hansen, Chapter 18, North-Holland, Amsterdam, (1996).
- 36) L. De Schepper, D. Segers, L. Dorikens-Vanpraet, M. Dorikens, G. Knuyt, L. M. Stals and P. Moser, *Phys. Rev. B*, **27**, 5257 (1983).
- 37) R. W. Cahn, *Nature*, **273**, 491 (1978).
- 38) J. Takamura, I. Takahashi and M. Amano, *Trans. ISIJ*, **9**, 16 (1969).
- 39) H. G. van Bueren, *Acta Metall.*, **3**, 519 (1951).
- 40) A. M. Cuttiño and M. Ortiz, *Acta Mater.*, **44**, 427 (1996).
- 41) U. Essmann and H. Mughrabi, *Phil. Mag. A*, **40**, 731 (1979).
- 42) A. Vehanen, P. Hautojärvi, J. Johansson, J. Yl-Kaupilla and P. Moster, *Phys. Rev. B*, **25**, 762 (1982).
- 43) Y. Fukai and N. Okuma, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, L1256 (1993).
- 44) J. Čížek, I. Procházka, F. Bečvář, R. Kužel, M. Ciesler, G. Brauer, W. Anwand, R. Kirchheim and A. Pundt, *Phys. Rev. B*, **69**, 224106 (2004).
- 45) K. Sakaki, T. Yamada, M. Mizuno, H. Araki and Y. Shirai, *Mater. Trans.*, **43**, 2662 (2002).
- 46) J. R. Beeler, Jr. and R. A. Johnson, *Phys. Rev.*, **156**, 577 (1967).
- 47) C. Domain and C. S. Becqart, *Phys. Rev. B*, **65**, 024103 (2001).
- 48) S. M. Myers, S. T. Picraux, and R. E. Stoltz, *J. Appl. Phys.*, **50**, 5710 (1979).
- 49) S. M. Myers, D. M. Follstaedt, F. Besenbacher and J. Böttiger, *J. Appl. Phys.*, **53**, 8734 (1982).
- 50) S. M. Myers, W. R. Wampler and F. Besenbacher, *J. Appl. Phys.*, **56**, 1561 (1984).
- 51) F. Besenbacher, J. Böttiger and S. M. Myers, *J. Appl. Phys.*, **53**, 3536 (1982).
- 52) F. Besenbacher, B. B. Nielsen and S. M. Myers, *J. Appl. Phys.*, **56**, 3384 (1984).
- 53) S. M. Myers and F. Besenbacher, *J. Appl. Phys.*, **60**, 3499 (1986).
- 54) J. K. Nørskov, F. Besenbacher, J. Böttiger, B. B. Nielsen, and A. A. Pisarev, *Phys. Rev. Lett.*, **49**, 1420 (1982).
- 55) S. M. Myers, P. Nordlander, F. Besenbacher, and J. K. Nørskov, *Phys. Rev. B*, **33**, 854 (1986).
- 56) F. Besenbacher, S. M. Myers, P. Nordlander, and J. K. Nørskov, *J. Appl. Phys.*, **61**, 1788 (1987).
- 57) P. Nordlander, J. K. Nørskov, F. Besenbacher, and S. M. Myers, *Phys. Rev. B*, **40**, 1990 (1989).
- 58) Y. Tateyama and T. Ohno, *Phys. Rev. B*, **67**, 174105 (2003).
- 59) M. Iwamoto and Y. Fukai, *Mater. Trans., JIM*, **40**, 606 (1999).
- 60) T. Asaoka, C. Dagberi, M. Aucouturier and J. Galland, *Scr. Metall.*, **11**, 467 (1977).
- 61) G. M. Pressouyre and I. M. Bernstein, *Metall. Trans. A*, **9A**, 1571 (1978).
- 62) H. G. Lee and J.-Y. Lee, *Acta Metall.*, **32**, 131 (1984).
- 63) S. M. Lee and J. Y. Lee, *Acta Metall.*, **11**, 2695 (1987).
- 64) F.-G. Wei, T. Hara, T. Tsuchida and K. Tsuzaki, *ISIJ Int.*, **43**, 539 (2003).
- 65) H. H. Podgurski and R. A. Oriani, *Metall. Trans.*, **3**, 2055 (1972).
- 66) K. Ishitani, M. Kanno and S. Kuramoto, *ISIJ Int.*, **43**, 496 (2003).
- 67) K. Takai, G. Yamauchi, M. Nakamura and M. Nagumo, *J. Jpn. Inst. Metals*, **62**, 267 (1998). (in Japanese)
- 68) K. Takai, A. Nozue and H. Obata, *CAMP-ISIJ*, **15**, 1020 (2002). (in Japanese)
- 69) 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, G. W. Was and R. E. Jones, pp.999-1008, TMS, Warrendale OH., (2003).
- 70) W. Y. Choo and J. Y. Lee, *Metall. Trans. A*, **13A**, 135 (1982).
- 71) K. Ono and M. Meshii, *Acta Metall. Mater.*, **40**, 1357 (1992).
- 72) S. T. Picraux, *Nucl. Instrum. Methods*, **182/183**, 413 (1981).

(2005年1月5日受理)