鉄および低合金鋼の水素脆性機構

寺崎 富久長* 高野 則之**

1. はじめに

鉄鋼材料の水素脆性破壊機構の研究は古くから多くの報告がありトピックスとしては古い課題である。しかしながら、まだその機構が議論されている段階で定説はない。また単純に一つの機構で説明できるかどうかは疑問とする人も多く⁽¹⁾、現在でも研究が続けられており、その意味では古くて新しい課題である。非常に多くの研究にも関わらず問題の解明が難しいのは二つの理由があるように思われる。

その一つは鉄中での水素の固溶量が非常に小さいことで、例えば室温で0.1 MPa(1 気圧)の水素ガスと平衡する鉄中の水素固溶量はトラップされたものを除くと 10^{-3} 質量 ppm のオーダーである⁽¹⁾⁽²⁾。したがって、破壊を論じる場合には水素の濃化を考える必要があり、固溶状態のままでは何かある性質——機械的性質にしても物理的性質にしても——に及ぼす水素の影響を調べるには変化量が小さすぎるという点にある。また、水素が集まって何かするにしても水素は容易に拡散、消失するので現行犯として調べるのが難しく間接的な証拠で議論する他はないところもある。

もう一つの理由は水素脆性がかなり広範な事象を対象にしていることである。水素脆性という現象は工業的にいろいろの方面で問題になってきたことであるが⁽³⁾、その目安としては定荷重試験における破断時間が短いこと、亀裂伝播速度が速くなること、亀裂発生開始の臨界応力拡大係数が小さいこと、引張破断時の伸びや絞り小さいことなど幅広い現象に用いられている。材料としても高強度材料から低強度材料ま

で幅が広く、環境に依存する固溶水素量や温度、歪速度などによって現象が異なることもあり、ある一つの条件で得られた結果が水素脆性全体の普遍的な事実として通用するとは限らないからである。例えば破壊のモードとしてもディンプル破壊や擬劈開破壊、粒界破壊と種々ありこれらが共通の機構として論じられるかどうかの保証はない。水素脆性の研究の歴史は Oriani も述べているように “The fable of the blind men and the elephant.”⁽⁴⁾ と言えるところがある。

水素脆性についてのレビューや解説も多いが最近のものを含めてここで挙げておきたい。水素脆性の研究が盛んになってきたのは実用的な問題の発生と関連が深く⁽³⁾、1950年代になってからのようである。1970年代になって水素と塑性変形の関係の研究が活発に行われ、比較的強度の低い材料の水素脆性機構に関連して新しい見地から研究が行われるようになった。1980年初めまでの仕事についてはいくつかの興味あるレビュー⁽¹⁾や出版物⁽⁵⁾が出されている。わが国においても多くの解説があるが、1980年代後半以降のものを列記すると深井の講義⁽⁶⁾⁽⁷⁾や飯野⁽⁸⁾、高野⁽⁹⁾の解説もある。とくに松山の書物⁽³⁾には水素脆性の歴史や工業的な問題も含めて詳しく解説されている。

水素脆性は材料によってもその挙動は様々であり、材料因子については Moody ら⁽¹⁰⁾の詳しいレビューがある。後でも触れるように最近の解説では破壊機構として格子脆化モデルと局部塑性変形モデルが取り上げられる場合が多い⁽¹¹⁾。前者を中心とした議論としては Oriani の報告⁽⁴⁾があり、また後者を中心に論じられたものとして Lynch のレビューを挙げておく⁽¹²⁾。

* 金沢工業大学教授；機械システム工学科(〒921 石川県金沢南局区内野々市町扇が丘7-1)

** 金沢工業大学講師；機械システム工学科

Mechanism of Hydrogen Embrittlement in Iron and Low Strength Steels; Fukunaga Terasaki, Noriyuki Takano(Department of Mechanical Systems Engineering, Kanazawa Institute of Technology, Nonoichi-Machi, Ishikawa)

Keywords: hydrogen embrittlement, fracture, iron, low strength steel, environment degradation, hydrogen

1994年3月3日受理

以上いくつかの解説などの例を挙げたが、水素脆性破壊の範囲は非常に広いので本報ではその対象を鉄と比較的強度の低い鋼を中心に取り上げる。このような材料の水素脆性破壊にはかなりの塑性変形を必要とし、例えば破壊力学手法として小規模降伏条件の成立が難しい材料である。また、破壊モードとしては粒界破壊の寄与が比較的小さく、いわゆる擬劈開破壊が破壊形態の中心となる脆化を示す材料である。さらに材料因子としても比較的単純で多少の合金元素はあるにしても球状炭化物など組織も単純である。このような材料について水素脆性破壊を現象論的ではなく、完結性には乏しいながらも実験事実としてどのようなことが行われているかを最近の研究について取り上げてみたい。とは言うものの最近の5~6年間に限ってみると話題となる画期的な考えや目立った実験事実もないように思われる。しかしながら、このような広範な課題を内蔵している現象について多少の整理をしておくことも意味があることと思われる。水素脆性破壊機構を論じるためには最終的には電子論にまで議論が広がり、多くの文献でもこの種の研究に期待が寄せられているが⁽¹⁾⁽⁴⁾⁽¹²⁾現状では必ずしも楽観的な状況にはない。本報ではまだ限られた分野の域をでないこれらの状況についても触れておくことにしたい。

2. 水素脆性破壊機構のモデル

水素脆性という表現からもわかるように歴史的には水素脆性は低温脆性の延長として考えられてきた。鉄は低温では劈開破壊を生じ、脆い破壊をするが常温付近では延性破壊となる。延性破壊の場合、破面はディンプル破面や剪断破面などになる⁽¹³⁾。低温脆性亀裂の発生についてはよく知られているようにGriffith亀裂を用いた議論があり、この発展として破壊力学がある。水素脆性の考え方が低温脆性を土台に発展してきたことをみるためにGriffith亀裂から出発して各水素脆性機構のイメージについて述べる。

Griffith亀裂として長さ $2c$ の亀裂を考え、これに外部応力 σ が加わったとき脆性亀裂が発生する条件(Griffithの条件)は $\sigma > \sigma_c = \beta \sqrt{2E\gamma/\pi c}$ で与えられる。ただし、 E はヤング率、 γ は表面エネルギーであり、 β は亀裂の形状に依存した因子で1に近い値である。亀裂先端の曲率半径が原子間距離のオーダーと十分に鋭く、 $\sigma > \sigma_c$ の場合には亀裂先端の局部応力は理論強度に達することが知られている。水素の吸着により γ が小さくなると σ_c が小さくなるので脆化を生じると考えることができる。いわゆる表面エネルギー低下説である。また、亀裂内に水素がガスとして析出し高い内圧を与えた場合には外部応力としてはその分だけ低い条件で脆性破壊が発生する。いわゆる内圧説である。格子脆化説は水素の侵入により原子間結合力が低下すると考える説である。Griffith亀裂で考えると亀裂先端部で生じた高い静水圧の部分に水素が濃化しこの部分の格子を脆化させる。Griffithの

条件にみられた表現では定性的には γ が低下すると考えることができる。すなわち亀裂が Δc 進みそれに応じた表面エネルギーを $2\gamma\Delta c$ 増加させるために要する外部応力による仕事、すなわち原子間力に逆らって原子を引き離すに要する仕事小さくなる分 γ が低下したものと考える。このような水素脆化の諸説のより正確で詳しい内容については松山の書物を参照して頂きたい⁽³⁾。これらの説の中で水素の吸着による γ の低下と格子脆化で表現した γ とは同じものではないことを注意しておきたい。水素吸着による脆化説に対する批判としては以下のものがある。亀裂進展前後の熱力学的取り扱い形式上できるにしても破壊のメカニズムとは異なったものであること⁽⁴⁾、また表面エネルギー γ は新たにつくられる表面自体のエネルギーとその表面をつくるための塑性変形に必要なエネルギーとからなるが前者は後者に比較して非常に小さく水素吸着は量的には大きな影響を持たないこと、さらに酸素の吸着は γ の低下に著しい寄与をするが水素脆性亀裂は酸素の吸着により阻止されること⁽¹⁾などの理由から最近では破壊機構として支持されていない。

以上述べたような脆性破壊の流れとは全く別の観点から脆化機構を論じたのは1972年のBeachemの論文である⁽¹⁴⁾。彼はAISI1020鋼のパイプを用いてねじり試験を行い水素添加のトルクに及ぼす影響を調べた。その結果、水素添加がトルクを低下させることを見出し、これを基に水素の役割として次のように考えた。すなわち水素は塑性変形を容易にし、またこの塑性変形部に水素が集積しさらに塑性変形が加速される相乗効果により歪の局部集中が生じる。また、水素添加の効果は各種の破壊モードを変化させないが各種の破壊の生じる応力拡大係数 K を小さくすることを報告し、これらの結果から水素は脆化を引き起こすのではなく、各種の破壊を助長するすなわち水素脆化ではなく水素助長割れ(Hydrogen Assisted Cracking: HAC)であると結論した。このような議論は従来の脆化の概念とは逆であり発表当時はほとんど注目されなかった。しかし最近では鉄やニッケルなどかなり広範な材料についてHAC説を支持する論文が多く水素脆性機構の主要な一説となっている。

以上述べたように現在においてもどの機構が妥当なのかまだ明らかではないが、その後の発展について簡単に述べる。

(1) 格子脆化説

周知のようにTroiano⁽¹⁵⁾に始まりOrianiら⁽¹⁶⁾により発展されてきた説であり、その根拠とする仮定は原子間結合力が格子間に固溶した水素量に比例して減少するとするものである。水素がこのような効果により破壊に影響を与えるためには高い濃化が必要であるが、それは亀裂先端部に高い静水圧が存在すれば可能となる。この亀裂先端部での応力は完全弾性体ならば無限大となる。水素固溶量がどのくらいになるかは亀裂先端の状態や亀裂発生のプロセスをどのように扱うかによって異なってくる⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾。また鉄単結晶の場合は弾性異

方性や水素自体のもたらす歪異方性によっても異なってくる⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾。後述するように Gerberich ら⁽²⁰⁾は Elliott 亀裂とその先端から発生した遮蔽転位の応力場の下では固溶水素量は最大で鉄原子数と同じくらいになると計算している。Oriani ら⁽¹⁶⁾は 1700 MPa の AISI4340 鋼を用いた実験で亀裂伝播停止の応力拡大係数(K_{th})と外部水素圧(P)の関係を求めた。この場合亀裂先端部の固溶水素量は平均値の $10^3 \sim 10^4$ 倍となり前述の格子脆化の仮定を用いると K_{th} - P の関係が定量的に極めてよく説明できる。これが格子脆化説の根拠となっている。この考えはイメージとしては簡明であり、破壊力学を用いた解析に便利である。このような基本に立って多くの計算が行われ、 K_{th} - P の関係⁽¹⁷⁾や亀裂伝播速度⁽¹⁸⁾など実験値とよく一致することが示されている。亀裂先端部の水素量が実際にどのくらいになっているかを実験的に得ることは大変難しい。固溶水素は量的にも少なく、また応力が除去されると容易に再分布するなど難しい要因があるからである。したがって、鉄の場合の直接的なデータはないが、Robinson ら⁽²¹⁾は水素吸収量の多い Ti-30 質量 %Mo の WOL 試験片を用いてトリチウムによる実験を行っている。この結果を図 1 に示す。トリチウムの固溶量は弾塑性界面で最大値を示している。この材料の応力条件の場合には著しい濃化ではないが、この図から計算したトリチウムの部分モル容積は水素のそれと大体一致する結果となった。したがってこの実験は計算から推定した水素濃度への一つの根拠ともなるが、いずれにしても亀裂先端部の状態を明らかにする必要はある。

以上述べたように格子脆化説はモデルとしても大変イメージし易くいろいろな現象を定量的に説明できるが、Oriani⁽⁴⁾も述べているように水素により格子が脆化することに対する直接的な証拠はない。また南雲も指摘しているように⁽²⁾破壊

図 1 切欠底近傍の水素濃度分布⁽²¹⁾。縦軸は水素濃度に対応した量で横軸は切欠底からの距離。

図 2 微小劈開と交叉すべりで形成された亀裂の模式図⁽²³⁾。 Δa_i^H は水素により生じた劈開亀裂部分の長さで Δa_i^d は交叉すべりによる部分である。両者の混合割合によって亀裂先端角度 α が決まる。

のモードは必ずしも同じでなく、これを一つの機構で説明する点は問題である。少なくともディンプル破壊の場合には塑性変形の役割が大きい。破壊力学的な評価については単一のモード I のみでなくモード II や III との混合状態になればどのような変化が生じるかの研究も活発になってきているが、比較的低強度でディンプル破壊する場合にはモード III が増加するにつれて水素脆性し易くなるなどの報告がある⁽²²⁾。

格子脆化説に立脚してミクロな観点から破壊機構を論じたのは Vehoff ら⁽²³⁾である。彼らは Fe-2.7%Si 単結晶を用いて水素雰囲気中で亀裂の進展を解析した。亀裂は図 2 に示すような一定角度で進展し、この亀裂先端の角度は交叉すべりによる開口変位と劈開破壊による開口変位の割合で定まると解釈し、これを脆化のパラメータ ($a_n = \cot(\alpha/2)$) として多くの研究を行っている。この研究の中で興味ある事実は以下の通りである。

(1) 亀裂先端前方にはディンプルや独立した微小亀裂などではなく、また図 2 中に示された延性と脆性のステップは SEM の分解能 ($0.1 \mu\text{m}$) の範囲では検出されない。したがって水素脆性は延性と脆性が非常に細かいスケールで混合されて生成したものである。

(2) 水素脆性は水素ガス圧が $1 \sim 10^5 \text{ Pa}$ の範囲で同じ機構で生じる。すなわち非常に低いガス圧でも生じる。

(3) 外部水素ガス雰囲気中に酸素を導入すると亀裂は 1 s 位で停止する。すなわち亀裂はこの間に $50 \sim 100 \text{ nm}$ 位しか進まない。内部に濃化している水素と言うよりは表面に吸着した(もしくは表面直下の浅い層中の)水素が脆化を支配している。これらのことから水素脆性亀裂の進展は亀裂先端部で転位の発生を伴いつつ、 100 nm 位の単位で微小な劈開破壊を行いながら進展すると結論している。水素ガス中での亀裂進展が微量の酸素ガスの混入により停止する現象はかなり古くから知られているが⁽²⁴⁾、水素の吸着によってどのような機構で劈開破壊が生じるのかまだ課題として残されている。

図3 Fe-3%Si 単結晶の 0.1 MPa H_2 ガス中における破面で(100)面で不連続的に劈開することにより亀裂は進展している⁽²⁰⁾。(a) 二つの<110>方向へ約 1 μm 幅の停止線を示している。(b) AE による破面の解析で図中に示された数字はそれぞれの現象が生じた時間を示している。亀裂は小さな分離単位で進展する。

Narita ら⁽²⁵⁾ は Fe-2.5%Si 単結晶の CT (Compact Tension) 試験片を用いて亀裂進展速度や K_{IC} に及ぼすプラズマチャージの影響を調べた。その結果 H プラズマはもちろんであるが He プラズマの場合にも著しい脆化が生じていることを明らかにしている。これは亀裂と H, He などとの弾性的相互作用によるもので、これらの不純物原子は亀裂先端の応力場に対して反遮蔽効果を持つことに由来すると解釈している。

最近 Gerberich らのグループは Fe-3%Si 単結晶を用いて一連の研究を行った⁽²¹⁾⁽²⁶⁾⁻⁽²⁹⁾。彼らは Fe-3%Si 単結晶を水素ガス中で[001]方向に引張破断し(予亀裂は[010]方向で亀裂の進展はマクロ的には[010]方向)、図3に示すように破面に 1~2 μm 間隔のストライエーション状の縞模様を見出した。マクロ的には[010]方向に進展しているがミクロ的には[10 $\bar{1}$], [101]の二つの方向に進展しているもので、ストライエーションはこの方向に直角に生じている。彼らは AE (Acoustic Emission) を併用してこの破面の解析を行い⁽²⁶⁾⁽²⁸⁾、このストライエーションが約12秒毎に生ずる劈開亀裂の不連続伝播の後であると解釈した。また、SACP (Selected-Area Channelling Pattern) や顕微鏡観察から亀裂の伝播にはかなり多くの塑性変形が伴っていることに基づき、破壊の応力場として図4に示すような鋭い亀裂(Elliott亀裂)とその先端から発生した遮蔽転位によるモデルを用いて解析した。この場合には亀裂の先端から 20 nm 位のところに最大応力が存在し、この部分に鉄原子とほぼ同量の水素

図4 Modified Elliott 亀裂とその先端から放出された遮蔽転位の模式図⁽²⁰⁾。

が濃化し格子脆化が生じる。その結果劈開破壊を生じると解釈している。しかし、ストライエーションが 1~2 μm の幅で生じる理由については明らかになっていない。

(2) 局所変形助長説

Beachem に始まった水素助長割れ説は水素の作用として SL (Strain Localization) の形成や HELP (Hydrogen Enhanced Localized Plasticity), HEPI (Hydrogen Enhanced Plastic Instability) などの表現があるが、いずれにしても水素が塑性変形を容易にし局所的な変形を生じるためマクロ的には小さな変形で破断すると考えるものである。降伏点や塑性流動応力に及ぼす水素の影響については1970年代に非常に多くの研究が行われ、その実体はかなり明らかになってきた。すなわち高純度鉄においては水素により軟化が生じるが、純度の悪い鉄や商用鋼では硬化を生じる場合もあり、これらについては解説やレビューも多いのでここでは二、三の文献を例示するに留める⁽³⁰⁾⁻⁽³²⁾。このような塑性流動応力が水素により低くなるか高くなるかの議論は水素脆性の議論としては基本的な課題ではあるが、それが脆化機構にどのように関わり合ってくるかが問題である。劈開破壊する低温脆性のアナロジーからは塑性変形による応力緩和が生じやすくなるので脆化し難いことになる。Beachem の説がすぐに受け入れられなかったのは一つにはこのような感覚が働いたことによるものであろう。純鉄のような低強度の材料では水素脆性破壊の場合でもかなり塑性変形が生じた後破壊する。特に平滑材を用いた場合には亀裂の発生までにかかなり大きい塑性変形が生じるので、その段階における水素の役割が重要となる。これについてはさらに後で触れる。

破壊の機構として Beachem の説をさらに進めたのが Lynch である⁽²⁹⁾。Lynch は水素脆性破面と液体脆化破面が極めて類似したものであることを示した。Fe-2.6%Si 単結

晶, Al 合金, Ni 単結晶, 高張力鋼, 純 Mg など広範な材料を用い、疲労亀裂による予亀裂試験片について片持ちばり曲げ試験を行った。環境としては水素ガスのほかに水銀やアルカリ金属、ビスマス合金などの熔融金属中で破壊し、その破面を比較した。その結果、水素による脆化(HE)の場合も液体金属による脆化(LME)の場合もほとんど同じであった。Ni 単結晶の場合の例を図5に示す。LME の場合に液体金属は試料内部まで拡散せず明らかに表面吸着の効果である。Johnson⁽³⁴⁾は亀裂伝播過程で亀裂前面で水素の拡散がどの程度になるかを計算し、亀裂先端から x だけ離れた場所での水素濃度が

$$c/c_0 = \operatorname{erfc}(vx/D)^{1/2}$$

となることを示した。ここで、 c_0 は亀裂先端の水素濃度であり、 v は亀裂進展速度、 D は水素の拡散係数である。水素脆性はかなり v の大きいところでも生じるので⁽³⁴⁾、この式から有効な水素濃化層 ($c/c_0 \sim 0.5$) を求めると x としては数原子間距離となる。すなわち表面から極めて短距離にある水素が脆化に有効に働く⁽³³⁾⁽³⁵⁾。以上の結果を基に Lynch は図6に示すようなモデルを提唱した。すなわち表面に吸着した水素が原子間結合力を弱めすべりの発生を助長する。このすべりによって亀裂先端前方に空洞が発生し、これが主亀裂と浅くて小さいディンプルをなして結合する。しかし、すべりがどのようなもので空洞がどのようにして発生するかについては言及していない。また、HE 破面は図に示したストライエーション状模様のみでなく粒界破面など材料によって多様な破面を形成している。このようなすべての HE 破面と LME 破面とはほとんど同じ形態を示しているが、これが図に示したすべりとどのように関係してくるのか必ずしも明ら

図5 <100>方位に破断された Ni 単結晶の破面⁽²⁹⁾。水銀中で急速な破壊を進展させ(~ 1 mm/s), 次に 101 kPa の水素ガス中で急速破断(~ 1 mm/s)させた破面の比較。ステップやディンプル, すべり線がみられる。

図6 環境助長割れの模式図⁽²⁹⁾。(a) 吸着した金属もしくは水素(この場合は数原子層まで侵入したものであっても含まれる)が原子間結合力を弱め転位の生成を助長する。(b) 交差すべりの発生により Δa だけ亀裂が進展する。

かではない。

Fe-2.6%Si 単結晶の場合に低倍率の観察では Gerberich らと同様に $\langle 110 \rangle$ 方向に沿ったリバーパターンを持つ破面で HE と LME での差は全くない。しかし、高倍率では Gerberich らの報告したストライエーションに代わって、これより1桁細かいすべり模様が観察されている。Lynch の示した HE と LME 破面の類似性はかなり説得力のあるものであるが機械的性質についても定量的に議論する必要がある。例えば、Price ら⁽³⁶⁾による Monel 400 合金の場合、脆化の歪速度依存性は両者でかなり異なり亀裂伝播は水素環境よりも水銀環境の方が速い。以上述べたように Lynch の水素脆化機構は鉄系材料のみならず Ni など他の金属についても共通のものとしており、さらに LME や SCC (Stress Corrosion Cracking) も破面からみて HE と類似の機構によるものと推測されている。

Ni 系の水素脆性についても1970年以降多くの研究があるが、粒内破壊機構として HELP 機構によるものが主流である⁽³⁷⁾。また Ni についても塑性流動応力に及ぼす水素の影響の研究も多く、水素による表面の応力状態の変化や水素化物の生成により可動転位の生成が容易になると推測されている⁽³⁸⁾⁽³⁹⁾。

(3) 内部応力説など

本節の始めにおいて Griffith 亀裂を用いて各モデルの概念を述べたが、前述の格子脆化説や局部変形説は予亀裂が直接環境と接している場合の実験に基づいたものである。内部応力説の場合には内部の欠陥に水素原子が分子として析出し、その圧力によって亀裂もしくは空洞を形成し拡大するものである。水素の逃散能の高い環境では内部欠陥の圧力も高くなり外部応力のない場合でもブリストアがみられることは周知の通りである。例えば H_2S の存在による水素の逃散能の高い環境では低強度鋼の水素割れは非金属介在物周辺に形成された空洞もしくは亀裂の結合によって生じる⁽⁴⁰⁾。

Tetelman⁽⁴¹⁾は Fe-3%Si 単結晶に陰極チャージにより外部応力のない状態で亀裂が進展した過程を調査した。エッチピットによる転位の観察によってすべりは亀裂進展につれて不連続的に生じていることを見出した。この結果から亀裂の進展は以下の過程で進行すると推定している。すなわち水素により欠陥部に生じた亀裂の内圧により亀裂先端に新たなボイドを形成し、これが主亀裂と結合し成長する。応力の発生源は異なるが亀裂の進展機構としては Lynch のものと類似したものである。このような内圧説は亀裂先端の空洞の発生のミクロなプロセスについては言及していないが、格子脆化説で考えることもできる⁽⁴²⁾⁽⁴³⁾。すなわち内圧により亀裂先端に生じた応力集中部に水素が濃化し脆性亀裂が生じるプロセスの繰り返しと考えてもよい。

実用材料ではマトリックス内に微細な析出物を持つ場合が多い。この場合延性破壊は析出物の周囲に空洞を生じそれが結合してディンプル破壊が生じることが知られている。Kwon ら⁽⁴⁴⁾は約 $1 \mu m$ の球状炭化物を用いて実験を行い、大気中の破断過程に及ぼす水素の影響を調べた。破壊のプロセスは両者で変わらないが空洞の生成や成長は水素環境下では著しく加速されることを得た。図7にその結果の一例を示す。この結果は水素により炭化物とマトリックスの界面の結合力が低下することによって由来すると解釈している。水素の役割は塑性変形自体には大きな影響を与えないが空洞の発生および成長を促進し、また内圧により塑性変形による連結を促進し脆化をもたらすと報告している。

以上いくつかの内圧説の例を述べたが、内圧説で注意すべきは外部環境の問題である。水素の逃散能が低い場合には内部の圧力も低く十分な応力供給源とはならない。南雲ら⁽⁴⁵⁾は電子顕微鏡で見られる微小空洞が転位のセル壁で発生し、この連結により亀裂が進展することを実験的に明らかにし

図7 空洞の容積率と塑性歪の関係⁽⁴⁴⁾.

た. 水素は転位によって運ばれ転位セル壁では0.1 ppm程度の高い水素濃度が期待できるので, 転位によって生じた1 nm程度の微小な空洞も水素の内圧によって安定化されると考察している. 平滑材の場合には亀裂発生までかなりの塑性変形を伴うので, 南雲らの結果は従来観察されている平滑材にみられるすべり面に平行な亀裂発生の機構をよく説明している. この場合水素の影響としては内圧による微小空洞の安定化のみで, 機構として水素による塑性変形の助長や格子脆化を前提条件としていない.

3. 水素脆性機構に関連した実験結果

(1) フラクトグラフィー

一般に破面は時間の記録を含まないものの破壊のプロセスを示す有力な証拠である. 水素脆性破面は種々の様相を示すがFe-Si単結晶や低強度鋼について得られた破面はかなり独特のものである. 水素の効果が単に塑性変形の助長であれば, 破面の様相も延性破面⁽¹³⁾と本質的な差はないと考えられる. また格子脆化をもたらし劈開破壊を生じ易くするのであれば, 材料の靱性や温度により変化が生じるはずである. Gerberichら⁽²⁰⁾はFe-3%Siの水素脆性破面が図3に示すようなストライエーション状模様を示すことを報告しているが, 同様な破面はFe単結晶についても得られており⁽⁴⁶⁾, Fe-3%Siのように脆性に富む材料特有のものではない. また, ここにみられるストライエーション状模様は破面の両側で対応しており(マッチング)亀裂進展過程で生成したものである. このほかにもいろいろの縞模様がある. Tongら⁽⁴²⁾⁽⁴³⁾は軟鋼について縞模様(図3のものに比べて規則性に乏しい)と亀裂断面の観察から水素脆性亀裂の不連続性を論じている. これに対してLynch⁽⁴⁷⁾はこの縞模様はマッチングしていないので亀裂伝播後に生成したすべりの後であると批判している. いずれにしてもこのような縞模様は大気中の延性破面や脆性破面にはみられないのでHE破面など

環境の影響が反映されたものである. しかし破壊機構と関係づけるためにはストライエーション一つ一つの詳細なプロフィールが必要となろう.

(2) 転位形態に及ぼす水素の影響

前述のように最近の水素脆化機構の議論により破壊のミクロなプロセスが少しづつ明らかになってきているが, 転位構造に及ぼす水素の影響についてはまだ明らかではない.

Dèveら⁽⁴⁸⁾は微細なTiNを含む鉄単結晶の場合, 水素は転位セル構造の形成を助長するがセル構造自体は水素のない場合と同じであると報告している. 他方, 内部に1 μm 程度の第二相を含む材料の場合には⁽⁴⁹⁾⁽⁵⁰⁾水素の添加により第二相付近から強い局部歪帯(SL)が発生することが見出されている. 図8はこのSL帯の一例である. またオートラジオグラフィを用いてこのSL帯に水素が濃化することや空洞の発生がみられることが報告されている. Bernsteinら⁽⁵¹⁾はSL帯の形成は第二相周辺に転位により運ばれた水素の濃化が生じ, このため第二相周辺から水素のない場合には生じない転位が放出され, これと他のすべり転位が相互作用して安定なSL帯を形成すると推論している. 0.1 μm オーダーの

図8 粒界にある炭化物に関連した局所変形帯⁽⁵⁰⁾. 平面引張試験片で水素チャージしながら4%変形した試料.

TiC を含む Fe-0.5%Ti 合金の場合にはこのような SL 帯は生じず Déve らと同じ結果になっている⁽⁵²⁾。この Ti 含有材で興味ある現象としては電流密度を高くした場合、双晶が発生することである。水素の添加を考える上で重要な事実であろう。もう一つ付記すると水素の添加により

の転位反応が促進されるという報告がある⁽⁵³⁾。これは二相ステンレス鋼のフェライト部を観察したもので3%程度の歪でも多数の $a\langle 001\rangle$ 転位が存在すると報告されている。以上転位の状態についての最近の報告をトピックス的に取り上げた。

4. 原子論的アプローチ

前節まで述べてきたように、鉄中の水素は格子を脆化させ劈開破壊を引き起こすのか、あるいは剪断力を低下させ局部変形を助長するののかという問題を直接解明する明確な実験事実はなく、原子レベルでの理論的な研究に期待が寄せられている。水素脆性に関する原子論的研究には大別して静的なアプローチと動的なアプローチがある。静的なアプローチは水素を結晶中あるいは表面に導入したことによる凝集エネルギーや母体原子間の結合エネルギーの変化から水素脆性を考察しようとするものである。このような計算には、さらに電子状態から計算する非経験的方法と弾性係数などの実験値をよく表現するように決められた経験的原子間ポテンシャルを用いる方法がある。動的なアプローチは分子動力学法により亀裂の発生、伝播に及ぼす水素の影響を調べるものであり、多くの場合各原子に働く力は二体原子間力の和として近似される。したがって、静的、動的のどちらのアプローチにおいても原子間ポテンシャルが重要な役割を果たしており、過去に多くの研究がなされてきた⁽⁵⁴⁾。原子間ポテンシャルはその簡単さと応用性から原子間距離にのみ依存した二体間ポテンシャルが多く用いられている。しかし、d 電子の関与の強い遷移金属では二体近似では不十分であると考えられる。また、二体間ポテンシャルを使った計算では体積に依存したエネルギー項が必要であるが、表面や亀裂などを含む場合体積を定義することが難しいなどの問題も指摘されている⁽⁵⁵⁾。これらの問題に対して多体効果や角度依存性を含む拡張が試みられている⁽⁵⁶⁾⁻⁽⁵⁸⁾。さらに、最近では電子状態をも含めた第一原理分子動力学法も研究されているが⁽⁵⁹⁾、破壊のシミュレーションに用いられるにはまだ多くの時間が必要であろう。

さて、水素は金属原子に比べて非常に小さく金属中において主に格子間に位置するが、体心立方構造をとる α 鉄中では構造上八面体位置⁽⁶⁰⁾⁽⁶¹⁾と四面体位置⁽⁶²⁾⁻⁽⁶⁴⁾の二つが安定であると考えられる。どちらが安定であるかについてはいろいろと議論されてきたが⁽⁶⁵⁾、理論的にも実験的にもいまだに明白ではない。グリーン関数法による電子状態からの計算

によると八面体位置はエネルギー面上において鞍部であり安定位置でないことが示されており⁽⁶⁶⁾、強結合近似の一つである拡張 Hückel 法を用いた Minot らの計算によると水素近傍での格子歪を考慮することにより四面体位置が安定となる⁽⁶¹⁾。また、Puska らは水素を量子論的に扱うことにより八面体位置が安定であるが、水素は八面体位置から四面体位置にかけてかなり広がった状態で存在するとしている⁽⁶⁰⁾。しかし、いずれの計算においてもそれらの位置を水素が占めたときの結合エネルギーの差は 0.02~0.03 aJ (0.1~0.2 eV) 程度であり、鉄の凝集エネルギーが電子間の交換相関相互作用の扱い方によって 0.2~0.3 aJ (1~2 eV) 変化し安定な結晶構造が逆転すること⁽⁶⁷⁾を考えると大変小さい。したがって、現状では水素の安定位置を確定することは難しい。いずれにしても鉄中の水素の拡散は極めて速く、水素は一カ所に留まっているわけではない。

水素脆性機構の解明には水素が占有する位置よりもむしろ水素によって格子間の結合エネルギーがどのような影響を受けるかという点の方がより重要である。Adachi らは DV-X α 法を用いて計算し、水素の 1s 電子は鉄の 3d 電子と相互作用し鉄の反結合状態を増すことにより鉄原子間の結合を弱めるとしている⁽⁶⁸⁾。Sayers らは強結合モデルを用いて一般に電気的中性条件を仮定しても電子のホッピングを考慮することにより水素に隣接した母体原子間の結合エネルギーが減少することを示している⁽⁶⁹⁾。また、分子軌道法による電子状態の計算から水素の 1s 電子が鉄原子間の電荷分布の異方性を減少させ、剪断方向の結合を弱くするとの考えもある⁽⁷⁰⁾。このような水素による鉄原子間の結合力の低下は表面吸着においても同様に生じる⁽⁷⁰⁾⁽⁷¹⁾。さらに、Daw らは挿入原子法(Embedded Atom Method: EAM)により Ni 中の欠陥内面に吸着した水素が脆性破壊を引き起こすと報告している⁽⁷²⁾。 α 鉄についても McMullen らによって同様の結果が得られている⁽⁷³⁾。EAM は原子間ポテンシャルに電子密度に依存した項を取り入れた二体近似より優れた方法であり、詳しくは関の解説⁽⁷⁴⁾を参照されたい。

他にも多くの報告があり⁽⁷⁵⁾⁽⁷⁶⁾、いずれの計算も水素の侵入あるいは吸着による母体原子間の結合エネルギーの低下を導いているが、結合エネルギーの低下だけでは2原子間の軸方向の結合力を低下させるか剪断方向の結合力を低下させるかという問題に対して答えを与えない。Dobrotvorskii らは分子軌道法を用いて歪量を変化させて結晶の全エネルギーを求め、鉄(100)面についての軸方向および剪断方向の結合力を評価している。それによれば、軸方向の結合力は水素濃度の増加にしたがって低下し、3.7 mol%で約25%の低下を示す。剪断方向の結合力は 0.93 mol%までは低下を示すが、0.93 mol%を越すとむしろ高くなる傾向を示す。すなわち水素は格子脆化を引き起こすと結論している⁽⁷⁷⁾。

水素脆性破壊には塑性変形が大きな関与をする事が指摘されているが、塑性変形は転位の運動に起因する動的な問題で

あり、以上のような静的なアプローチで取り扱うことには問題がある。このような動的問題には前述の分子動力学法が非常に有用である。水素脆性についての分子動力学法を用いたシミュレーションについては文献(52)に詳しいレビューがある。Johnson 型の二体間ポテンシャル⁽⁷⁸⁾を用いた α 鉄中の亀裂進展過程の計算によると、水素は亀裂先端部で格子変位を引き起こし亀裂進展を促進するとしている⁽⁵⁴⁾。また、Ni について EAM ポテンシャルを用いた Hoagland らの計算⁽⁷⁹⁾によると、 $[100](010)$ 方向の亀裂進展に対して水素は亀裂先端の開口変位を大きくし劈開割れを引き起こす(図 9(a))。これについて水素は Ni 中に固溶しているよりも亀裂先端部極近傍の亀裂表面に吸着した状態が安定であり、これらの状態間のエネルギー差が亀裂進展の駆動力となると解釈している。一方、 $[111](\bar{1}\bar{1}0)$ 方向の亀裂進展に対しては水素の有無に関わらず転位の放出による亀裂の鈍化が生じるが、水素が存在する場合鈍化が非対称に生じることから水素は転位の発生を助長するとしている(図 9(b))。

これらのシミュレーションは両方とも亀裂フロントと平行な方向(図 9 中で紙面と垂直な方向)について周期的境界条件を用いたいわゆる 2 次元モデルであり、この方向に関する変位は制限されている。したがって、すべり系も制約を受けるため実際の亀裂先端部を十分に表現しているとは言えない。

図 9 EAM による不純物水素(黒丸)が亀裂底近傍に存在する場合の Ni の亀裂進展のシミュレーション⁽⁷⁹⁾。左図が初期状態で右図が亀裂進展後の状態。原子の大きさは便宜上のものである。(a) 水素は内部から表面に移動し、脆性的に亀裂が進展する。(b) 転位を表面に放出し亀裂が進展する。

い。転位の運動を現実的に表現するためには 3 次元のシミュレーションを行う必要がある。分子動力学法による 3 次元でのシミュレーションは延性脆性遷移についての報告⁽⁸⁰⁾がみられるが、計算量が飛躍的に増大するためにまだ計算例が少ないのが現状である。しかし、ここ数年の急激な計算機の進歩を考えると 3 次元分子動力学法の水素脆性破壊への応用も時間の問題であろう。ただし、前にも触れたように二体原子間ポテンシャルにはいくつかの問題があり、二体近似を越えた原子間ポテンシャルを用いようとすればさらに大規模な計算を必要とするのであまり楽観できない。

以上のように原子論的なアプローチによっても水素脆性破壊機構について明確な答えが得られていないのが現状である。計算機の進歩に依るところも大きいですが、さらなる現実的かつ効率的な手法の研究が必要である。

5. あとがき

鉄および低強度鋼を中心に水素脆性破壊機構について取り上げた。材料や実験条件によって現象はかなり多様であるので、現在でも多くの研究が行われている。本稿ではその中で破壊機構に関連したもののみを取り上げ、できるだけ整理した形でまとめるように努力した。ここ 20 年くらいの間に水素のすべり変形に及ぼす影響や溶解、拡散などについてかなり明らかになってきた。しかしながら破壊の機構についてはまだ明らかでなく、水素による格子脆化説とすべり変形促進説で議論されている場合が多い。原子論によるアプローチでも両方が考えられるので、これらに基づく機構は基本となろうが両者ともかなり融通性があり、まだ洞察の道具として使われているところがある。いずれにしても亀裂先端部の詳細な知識が必要であるが、鉄など低強度材料では塑性変形も複雑に生じ実験的に明らかにすることは難しい。水素脆性の研究が鉄以外の金属や金属間化合物などに移りつつあるのは一つには研究として難しい段階になったことを示しているのであろう。しかしながら実用的にもなお多くの問題が残されているので今後の研究に期待したい。

本研究は私学振興財団学術振興資金の援助により行ったものでここに記して謝意を表する。

文 献

- (1) J. P. Hirth: Metall. Trans., **11A**(1980), 861.
- (2) 南雲道彦: 日本金属学会会報, **21**(1982), 672.
- (3) 松山晋作: 遅れ破壊, 日刊工業新聞社, (1989).
- (4) R. A. Oriani: Corrosion-NACE, **13**(1987), 390.
- (5) *Hydrogen Degradation of Ferrous Alloy*, Ed. by R. A. Oriani, J. P. Hirth and M. Smialowski, Noyes, Park Ridge, (1985).
- (6) 深井 有: 日本金属学会会報, **25**(1986), 633.
- (7) 深井 有: 日本金属学会会報, **25**(1986), 931.
- (8) 飯野牧夫: 鉄と鋼, **74**(1988), 601.

- (9) 高野則之, 寺崎富久長: 材料システム, **11**(1992), 19.
- (10) N. R. Moody, S. L. Robinson and W. M. Garrison Jr.: Rev. Mech., **30**(1990), 143.
- (11) A. J. McEvily: Mater. Charct., **26**(1991), 253.
- (12) S. P. Lynch: Acta Metall., **36**(1988), 2639.
- (13) 寺崎富久長: フラクトグラフィ, 小寺沢良一, 北川英夫編, 倍風館, (1976), 39.
- (14) C. D. Beachem: Metall. Trans., **3**(1972), 437.
- (15) A. R. Troiano: Trans. ASM, **52**(1960), 54.
- (16) R. A. Oriani and P. H. Josephic: Acta Metall., **22**(1974), 1065.
- (17) A. Neimitz and E. C. Aifantis: Eng. Fract. Mech., **31**(1988), 9.
- (18) S. L. Lee and D. I. Unger: Eng. Fract. Mech., **31**(1988), 647.
- (19) T. -Yi Zhang, H. Shen and J. E. Hack: Scr. Metall., **27**(1992), 1605.
- (20) W. W. Gerberich, *et al.*: Phil. Mag., **A63**(1991), 363.
- (21) S. L. Robinson *et al.*: Scr. Metall., **24**(1990), 111.
- (22) J. A. Gordon *et al.*: Metall. Trans., **23A**(1992), 1013.
- (23) H. Vehoff and W. Rothe: Acta Metall., **31**(1983), 1781.
- (24) G. G. Handcock and H. H. Johnson: Trans. Metall. Soc. AIME, **236**(1966), 513.
- (25) N. Narita, A. Nakamoto and K. Higashida: Proc. Int. Conf. on Strength of Metals and Alloys, Freund Pub. London, (1991), 761.
- (26) X. Chen and W. W. Gerberich: Scr. Metall., **22**(1988), 1499.
- (27) X. Chen *et al.*: Eng. Fract. Mech., **35**(1990), 997.
- (28) M. -J. Liu *et al.*: Acta Metall. Mater., **38**(1990), 2435.
- (29) S. H. Chen, Y. Katz and W. W. Gerberich: Phil. Mag., **A63**(1991), 131.
- (30) 南雲道彦: 鉄と鋼, **66**(1980), 1695.
- (31) 木村 宏: 日本金属学会会報, **21**(1982), 26.
- (32) E. Lunarska: p. 321 in ref. (5).
- (33) S. P. Lynch: Acta Metall., **36**(1988), 2639.
- (34) H. H. Johnson: *Hydrogen in metals*, Ed. by I. M. Bernstein and A. W. Thompson, ASM, Metals Park, Ohio, (1974), 35.
- (35) S. P. Lynch: Scr. Metall., **21**(1987), 157.
- (36) C. E. Price and R. S. Fredell: Metall. Trans., **17A**(1986), 889.
- (37) 高野則之, 寺崎富久長: 材料システム, **12**(1963), 15.
- (38) E. Lunarska and J. Flis: Scr. Metall., **18**(1984), 889.
- (39) A. Kimura and H. K. Birnbaum: Acta Metall., **35**(1987), 1077.
- (40) 寺崎富久長: 日本金属学会会報, **16**(1977), 789.
- (41) A. S. Tetelman and W. D. Robertson: Trans. AIME, **224**(1962), 755; Acta Metall., **11**(1963), 415.
- (42) Y. Tong and J. F. Knott: Scr. Metall., **25**(1991), 1651.
- (43) Y. Tong and J. F. Knott: Scr. Metall., **26**(1992), 157.
- (44) D. Il Kwon and R. J. Asaro: Acta Metall. Mater., **38**(1990), 1595.
- (45) 南雲道彦, 宮本勝良: 日本金属学会会報, **45**(1981), 1309.
- (46) N. Takano *et al.*: Scr. Metall., **29**(1993), 75.
- (47) S. P. Lynch: Scr. Metall., **26**(1992), 153.
- (48) H. E. Dève, K. J. Asaro and N. R. Moody: Scr. Metall., **23**(1989), 1989.
- (49) C. Hwang and I. M. Bernstein: Acta Metall., **34**(1986), 1011.
- (50) T. D. Le and I. M. Bernstein: Acta Metall., **39**(1991), 363.
- (51) I. M. Bernstein, J. P. Hirth and C. Hwang: Scr. Metall., **23**(1989), 1585.
- (52) T. D. Le, I. M. Bernstein and S. Mahajan: Acta Metall. Mater., **41**(1993), 3363.
- (53) S. Mandziej: Scr. Metall. Mater., **25**(1991), 213.
- (54) A. J. Markworth and J. H. Holbrook: p. 535 in ref. (5).
- (55) M. S. Daw and M. I. Baskes: Phys. Rev. Lett., **50**(1983), 1285.
- (56) M. W. Finnis, J. E. Sinclair: Phil. Mag., **A50**(1984), 45.
- (57) R. Pasinaot, D. Farkas, J. Savino: Phys. Rev., **B43**(1991), 6952.
- (58) M. I. Baskes, J. S. Nelson and A. F. Wright: Phys. Rev., **B40**(1989), 6085.
- (59) R. Car and M. Parrinello: Phys. Rev. Lett., **55**(1985), 2471.
- (60) M. J. Puska and R. M. Nieminer: Phys. Rev., **B29**(1984), 5328.
- (61) C. Minot, C. Demangeat: Z. Phys. Chem. Neue Folge, **145**(1985), S 339.
- (62) S. P. Walch: Surf. Sci., **143**(1984), 188.
- (63) C. Minot, C. Demangeat: J. Chem. Phys., **84**(1987), 2161.
- (64) K. Kikuchi and R. B. McLellan: Acta Metall., **31**(1983), 961.
- (65) 深井 有: 日本金属学会会報, **24**(1985), 671.
- (66) M. Akai, H. Akai and J. Kanamori: J. Magn. Magn. Mater., **31-34**(1983), 551.
- (67) P. Bagno, O. Jepsen and O. Gunnarsson: Phys. Rev., **B40**(1989), 1997.
- (68) H. Adachi and S. Imoto: J. Phys. Soc. Jpn., **46**(1979), 1194.
- (69) C. M. Sayers: Phil. Mag., **B17**(1984), 635.
- (70) M. E. Eberhart, R. M. Latanision and K. H. Johnson: Acta Metall., **33**(1985), 1769.
- (71) G. Blyholder, J. Head and F. Ruette: Surf. Sci., **131**(1983), 403.
- (72) M. S. Daw and M. I. Baskes: Phys. Rev., **B29**(1984), 6443.
- (73) T. McMullen, M. J. Stott and E. Zaremba: Phys. Rev., **B35**(1987), 1076.
- (74) 関 彰: 日本金属学会会報, **32**(1993), 14.
- (75) D. R. Olander: J. Phys. Chem. Solids, **32**(1971), 2499.
- (76) B. N. Cox and C. W. Bauschlicher Jr.: Surf. Sci., **108**(1981), 483.
- (77) A. M. Dobrotvorskii and Yu. I. Archakov: Sov. Mater. Sci., **25**(1989), 231.
- (78) R. A. Johnson: Phys. Rev., **134**(1964), A1329.
- (79) R. G. Hoagland and H. L. Heinisch: J. Mater. Res., **7**(1992), 2080.
- (80) T. Iwasaki *et al.*: *Computer Aided Innovation of New Materials II*, Ed. by M. Doyama *et al.*, North-Holland, (1993), 611.