弾性・塑性変形過程における純鉄および Inconel 625 中の水素放出挙動

生田 裕樹*・鈴木 啓史*²*³・高井 健一*²*³・萩原 行人*²

Hydrogen Desorption Behavior of Pure Iron and Inconel 625 during Elastic and Plastic Deformation

Hiroki SHODA, Hiroshi SUZUKI, Kenichi TAKAI and Yukito HAGIHARA

Synopsis : Hydrogen desorption behaviors of pure iron with a body-centered-cubic (bcc) lattice and Inconel 625 with a face-centered-cubic (fcc) lattice were examined during tensile deformation using a quadrupole mass spectrometer in a vacuum chamber integrated with a tensile testing machine. Hydrogen and water desorption was continuously detected simultaneously under the application of a tensile load and strain to the specimens. Hydrogen desorption promoted by tensile deformation can be found by deducting both fragment hydrogen dissociated from H₂O and H₂ desorbed under unloading from the total hydrogen desorption out of hydrogen-charged specimens during tensile deformation. Hydrogen desorption from hydrogen-charged specimens was detected under various strain rates of $4.2 \times 10^{-5}/s$, $4.2 \times 10^{-4}/s$ and $4.2 \times 10^{-3}/s$. Hydrogen desorption did not increase under elastic deformation. In contrast, it increased rapidly at the proof stress when plastic deformation began, and reached its maximum, then decreased gradually for both pure iron and Inconel 625. This desorption behavior is considerable related to hydrogen dragging by dislocation mobility. The desorbed hydrogen contents promoted by tensile deformation were measured using thermal desorption analysis (TDA). The TDA results showed that the desorbed hydrogen content differed at each strain rate. The largest desorbed hydrogen content promoted by tensile deformation was 16% of the initial hydrogen content in pure iron with high hydrogen diffusion rate when it was deformed at a strain rate of $4.2 \times 10^{-4}/s$. In contrast, that of Inconel 625 with low hydrogen diffusion rate was 9% of the initial hydrogen content when it was deformed at a strain rate of $4.2 \times 10^{-6}/s$. This difference of the desorbed hydrogen content transported by dislocations depended on the balance between the hydrogen diffusion rate and moving dislocation velocity.

Key words: hydrogen; lattice defect; dislocation; pure iron; Inconel 625; elastic deformation; plastic deformation; hydrogen desorption; hydrogen embrittlement.

1. 緒言

著者らは、先に金属材料中の水素存在状態と水素脆化に密接な関係があることを報告した¹⁾。例えば、伸線パーライト鋼において室温で拡散する弱いトラップ状態の水素は微量でも延性低下に大きく影響を及ぼし、一方、200°C以上に加熱しないと脱離しない強いトラップ状態の水素は多量に含んでも室温において延性低下に関与しない。この延性低下に大きく関与する弱いトラップ状態は、転位、原子空孔、結晶粒界、セメントタイト等にトラップされた水素、あるいは格子間に存在する固溶状態の水素であり¹⁻⁴⁾、これらの水素が水素脆化を引き起こすメカニズムに関しては議論が分かれている⁵⁻⁸⁾。

弱いトラップあるいは固溶状態の水素に関して、著者らはbcc金属の純鉄とfcc金属のNi基合金に水素を添加し一定塑性ひずみを付与すると、水素を含まないで同じだけひずみを付与した場合より、何らかの格子欠陥形成が大幅に

促進されることを報告した⁹⁾。また、水素を含んだ上記材料で、塑性ひずみの付与により促進された格子欠陥は200°C加熱で消滅することから、転位ではなく空孔やそのクラスターである可能性が高いことを報告した^{9,10)}。さらに興味深いことは、水素を完全に放出させても増加した格子欠陥を残すと延性低下したままであることから、水素による延性低下は格子欠陥が蓄積していれば必ずしも破断時に水素が無くても起こることを見出した⁹⁾。以上、弱いトラップ状態の水素と塑性ひずみによって促進された格子欠陥（原子空孔、および空孔クラスター）が形成・蓄積すれば、水素脆化の特徴の一つである延性低下の直接的な要因となることを実験的に実証した。

従来から、水素を含まなくても塑性変形中に原子空孔列が形成される機構として、らせん転位同士の交差、および1原子間隔離れたすべり面上における反対符号の刃状転位の合体が知られている¹¹⁾。水素を含んだ材料が塑性変形した場合、同時に水素の空孔安定化作用^{12,13)}が働き、水素を

平成20年11月11日受付 平成21年2月7日受理 (Received on Nov. 11, 2008; Accepted on Feb. 7, 2009)

* 上智大学大学院生 (現: 日本精工 (株)) (Graduate Student, Sophia University, now NSK Ltd., 7-1 Kiio-cho Chiyoda-ku Tokyo 102-8554)

* 2 上智大学理工学部機能創造理工学科 (Department of Engineering and Applied Science, Faculty of Science and Technology, Sophia University)

* 3 鉄鋼材料の革新的高強度・高機能化基盤研究開発研究体 (JRCM: (財) 金属系材料研究開発センター)

含まない場合に比べ空孔形成が促進された可能性が大きい。いずれにしても空孔形成促進には転位と水素の相互作用^{14,15)}が重要となる。

転位と水素の相互作用については従来から多くの報告があり、転位周りに形成する水素雰囲気の有効半径は約0.5 nmとされ、水素は転位芯のみでなく転位線からある程度離れた領域でもトラップされることを示している¹⁶⁾。また、引張変形中における各種金属材料からのトリチウム放出結果より、トリチウムの放出は転位による水素輸送と関連付けて考察されている¹⁷⁻²¹⁾。さらに、銀デコレーション法を用いて純Alのすべり線上において、シアン化銀の析出が観察されたことから、転位のすべりに付随した水素の高速移動が示唆されている²²⁾。水素マイクロプリント法においても同様にAl-5%Mg合金のすべり線上に銀粒子が観察されており、転位のすべり運動によって水素が試料表面に運ばれた痕跡であると考察されている²³⁾。一方、引張変形中における各種金属材料から放出される水素を直接検出した報告もあり、破断時に水素放出が検出されている²⁴⁾。以上のように、変形による水素放出促進の報告は数多いが、金属材料から変形中に放出される水素を直接*in situ*で検出し、弾性および塑性変形過程で詳細に分離し解析した報告例は少ない。

以上の観点から本研究では、金属中の水素の挙動を熱エネルギーによる熱脱離（応力負荷無し）で解析するのではなく、実際の水素脆化が起こる室温（温度一定）でしかも力学的エネルギー、すなわち引張応力負荷による水素の挙動変化を解析することを目的とした。具体的には、水素によって延性低下が確認されたbcc金属の純鉄、およびfcc金属のNi基合金Inconel 625⁹⁾を対象とし、水素脆化に直接関与する弱いトラップ状態の水素が変形中に放出される過程を直接*in situ*で検出し、弾性あるいは塑性変形の役割を検討した。

2. 実験方法

供試材としてbcc金属の純鉄、およびfcc金属のNi基合金Inconel 625を用いた。両供試材の化学成分をTable 1に示す。引張試験によりひずみを付与するため、板厚1.0 mm、標点距離20 mm、平行部の幅2.5 mmの平板引張試験片に加工した。純鉄はAr中にて900°Cで0.5 h加熱保持後に炉冷し（焼なまし）、一方、Inconel 625はAr中にて1150°Cで1.5 h加熱保持後に水冷（溶体化処理）した。熱

Table 1. Chemical compositions of materials used (mass %).

Pure iron	Fe	C	Si	Mn	O	N
	99.97	0.001	0.001	0.0001	0.0217	0.0007
Inconel 625	Ni	Cr	Mo	Fe	Nb	Ti
	60.8	21.5	9.0	3.9	3.5	0.26

処理後、エメリー紙を用いて研磨し試験片表面の酸化膜を除去した。

水素吸蔵には電気化学的制御の可能なガルバノスタットを用いて、定電流法による陰極電解水素チャージを採用した²⁵⁾。その際、試験片の標点距離以外の部位を絶縁樹脂で被覆し、作用電極を試験片、対極を白金とした。水素チャージ溶液として、純鉄において30°C、Inconel 652において90°CのpH 2.5希釈硫酸水溶液に触媒毒として0.09 mass%チオシアン酸アンモニウムを添加した液を用いた。電流密度は50 A/m²とし、試験片中心部まで十分水素量が飽和する時間チャージを行った。飽和した後の水素量は純鉄で1.3 mass ppm、Inconel 652で87 mass ppmであった。

変形過程における水素の挙動を解析するために、ロータリーポンプ、ターボ分子ポンプ、四重極質量分析計、真空計、ベーキング用ヒーターを取り付けた真空チャンバ内にて低ひずみ速度引張試験の可能な装置を試作した。この装置を用いて、水素チャージ有無の純鉄およびInconel 625を一定ひずみで破断に至るまで応力を負荷、あるいは弾性範囲で繰り返し応力を負荷し、その過程で放出される水素(M/z=2)と水(M/z=18)を四重極質量分析計にて同時に測定した。水素チャージ処理後、約20分で水素分析を開始し、その際の真空度は 5.0×10^{-4} Paであった。なお、水素チャージ材では溶液に曝されることによる表面の凹凸および吸着水の増加が懸念されるため、水素チャージ処理後、エメリー紙を用いて試験片表面を研磨し、表面状態を水素未チャージ材と同一にした後に、水素分析を開始した。また、ひずみ速度は $4.2 \times 10^{-6} \sim 4.2 \times 10^{-3}$ /s、温度は室温にて行った。

変形過程における放出水素量は昇温脱離分析法(TDA)を用いて定量した。Ar中に50 vol ppm水素を含んだ標準ガスでキャリブレーションしたガスクロマトグラフを検出系とし、試験片を室温から100°C/hの一定速度で昇温し、5分に1回の間隔で放出される水素をサンプリングした。

3. 実験結果

3.1 水分子からのフラグメント水素の除去

応力負荷によって試験片内から放出される水素のみを検出するために、まずバックグラウンド水素を除去する必要がある。本研究では試験片を加熱しないので、真空チャンバ壁等に吸着した水素の熱脱離による影響は少ない。しかし、試験片表面や真空チャンバ内に物理吸着した吸着水が多い場合、水の解離によるフラグメント水素の影響は無視できない。そこで、Fig. 1(a), (b)に、900°C焼なまし後、水素未チャージ純鉄をひずみ速度 4.2×10^{-4} /sで破断まで引張試験した際の、(a)水素(M/z=2)および水(M/z=18)放出スペクトル、およびこれに対応する(b)応力-ひずみ曲線を示す。水素未チャージ（以下、未チャージ）純鉄中の水素

Fig. 1. Correlation between (a) desorbed hydrogen and water spectra and (b) stress-strain curve of hydrogen-uncharged pure iron during tensile deformation at a strain rate of 4.2×10^{-4} /s.

量は0 mass ppmであることをTDAで確認しているにも関わらず、水素がわずかだが検出される。この検出された水素は試験片内から放出した水素でなく、水から分離したフラグメント水素と判断できる。

そこで、フラグメント水素と水の放出比率は質量分析計によってほぼ一定であるため、Fig. 2に未チャージ純鉄の破断に至るまでの水素と水の比率を求めた結果を示す。破断に至るまではほぼ一定であり、変形過程で比率が変化しないことから、未チャージ純鉄の変形過程で放出される水素は水起因のフラグメントであり、これをバックグラウンドとして除去する必要がある。なお、Inconel 625においても同様に、水素と水の比率は破断まで一定であったため、以後の結果はこのバックグラウンド水素を差し引いた値で示す。

3・2 無負荷で放出する拡散性水素

Fig. 3に、水素チャージした純鉄へ応力を負荷せず単に真空チャンバ内に保持した際の水素放出スペクトルを示す。室温において水素は徐々に試験片から放出されるが、顕著な水素放出ピークは認められない。この放出は、無負荷でも室温において熱活性化過程で拡散・放出する拡散性水素である。今後、応力負荷によって影響を受けた水素のみを抽出するには、無負荷でも放出する水素を差し引く必要がある。なお、Inconel 625においても同様の結果であったため、以後の結果は、この無負荷で放出する水素も差し引いた値で示す。

3・3 応力負荷による放出水素の抽出

3・1, 3・2節の結果を踏まえ、(1)試料表面やチャンバ内

Fig. 2. Ratio of fragment hydrogen to the quantity of water desorbed from hydrogen-uncharged pure iron during tensile deformation at a strain rate of 4.2×10^{-4} /s.

Fig. 3. Hydrogen desorption spectrum from hydrogen-charged pure iron without tensile deformation.

Fig. 4. Hydrogen desorption spectra from pure iron, (a) without hydrogen-charging with tensile deformation at a strain rate of 4.2×10^{-4} /s, (b) with hydrogen-charging without tensile deformation, and (c) with hydrogen-charging with tensile deformation at a strain rate of 4.2×10^{-4} /s.

に吸着した水分子からのフラグメント水素、および(2)室温にて無負荷でも放出する水素、の両者を全放出水素から差し引くことで、(3)応力負荷によって促進あるいは抑制される水素の抽出を試みた。

Fig. 4に、(a)未チャージ純鉄をひずみ速度 4.2×10^{-4} /sで破断まで引張試験した際の水素放出スペクトル、(b)水素チャージ純鉄に応力を負荷せず真空チャンバ内に保持した際の水素放出スペクトル、(c)水素チャージ純鉄をひずみ速度 4.2×10^{-4} /sで破断まで引張試験した際の水素放出スペクトルを示す。これらの水素放出スペクトルは、全放出水

素スペクトルから、上記(1)および(2)の水素スペクトルを差し引いた結果である。(a)および(b)の水素放出スペクトルがほぼ0であることから、応力負荷によって試験片から放出される水素以外のバックグラウンド水素を除去できていることが検証された。よって、(c)の水素放出スペクトルは応力負荷によって促進された放出水素のみ抽出できたことを示している。なお、Inconel 625においても、同様の方法で抽出が可能であった。

3.4 弾性・塑性変形過程における水素の放出挙動

Fig. 5(a), (b)に、水素チャージ純鉄をひずみ速度 4.2×10^{-4} /s で破断まで引張試験した際の、(a)水素放出スペクトル、およびこれに対応する(b)応力-ひずみ曲線を示す。弾性域において放出水素はわずかだが、塑性変形が始まる0.2%耐力を過ぎたあたりから急激に放出水素が増加し、ピークを迎えた後、塑性ひずみの増加とともに放出水素は徐々に低下する。

Fig. 6(a), (b)に、水素チャージ Inconel 625 をひずみ速度 4.2×10^{-4} /s で破断まで引張試験した際の、(a)水素放出スペクトル、およびこれに対応する(b)応力-ひずみ曲線を示す。Fig. 5の純鉄の結果と同様に、弾性域では水素放出はほとんどなく、一方、塑性変形が始まる0.2%耐力を過ぎたあたりから急激に放出水素が増加し、ピークを迎えた後、徐々に減少して、破断した瞬間にシャープな水素ピークが検出される。これは、破断部近傍に集積・濃化した水素が破断時に新生破面が露出することで一挙に放出されたためと推察される。なお、試験片の破断後も放出水素が検出されて0とならない原因は、チャンバ内の真空度の変化、あ

るいは、試験片から放出した水素のチャンバ内での吸脱着等が原因で、バックグラウンド水素が変動したためと推察される。以後の結果においても破断後に水素放出が認められるが、同様の理由と考えられる。

弾性・塑性変形過程における水素の放出挙動をより詳細に区別するために、弾性域において繰り返し応力を負荷した結果を Fig. 7(a), (b)に示す。水素チャージ純鉄をひずみ

Fig. 6. Correlation between (a) hydrogen desorption spectrum and (b) stress-strain curve of hydrogen-charged Inconel 625 during tensile deformation at a strain rate of 4.2×10^{-4} /s.

Fig. 5. Correlation between (a) hydrogen desorption spectrum and (b) stress-strain curve of hydrogen-charged pure iron during tensile deformation at a strain rate of 4.2×10^{-4} /s.

Fig. 7. Correlation between (a) hydrogen desorption spectrum and (b) stress-time curve of hydrogen-charged pure iron subjected to cyclic elastic stress and subsequent tensile stress until failure at a strain rate of 4.2×10^{-4} /s.

Fig. 8. Correlation between (a) hydrogen desorption spectrum and (b) stress-time curve of hydrogen-charged Inconel 625 subjected to cyclic elastic stress and subsequent tensile stress until failure at a strain rate of 4.2×10^{-4} /s.

速度 4.2×10^{-4} /s で最小 20 MPa、最大 40 MPa の弾性域内応力を 30 回繰り返し負荷し、その後、破断まで引張試験を行なった際の (a) 水素放出スペクトル、およびこれに対応する (b) 応力-時間曲線を示す。繰り返し弾性応力負荷により若干の放出水素の増加が認められるが、塑性変形が始まる 0.2% 耐力以降で急激に放出水素が増加しピークを迎え、その後徐々に減少する。

Fig. 8(a), (b) に、水素チャージ Inconel 625 をひずみ速度 4.2×10^{-4} /s で最小 100 MPa、最大 400 MPa の弾性域内応力を 30 回繰り返し負荷し、その後、破断まで引張試験を行なった際の (a) 水素放出スペクトル、およびこれに対応する (b) 応力-時間曲線を示す。弾性域では水素放出スペクトルにほとんど変化は認められず、塑性変形が始まる 0.2% 耐力以降で放出水素が急激に増加し、ピークを迎えた後、徐々に減少して、破断時にシャープなピークが検出される。

3.5 放出水素量に及ぼすひずみ速度の影響

ひずみ速度 4.2×10^{-4} /s で実施した Fig. 5(a) および Fig. 6(a) の水素放出スペクトルに対し、1/10 の低ひずみ速度 4.2×10^{-5} /s、および 10 倍の高ひずみ速度 4.2×10^{-3} /s で破断まで引張試験した際の両試験片の水素放出スペクトルをそれぞれ Fig. 9 および Fig. 10 に示す。いずれのスペクトルも塑性変形が始まる 0.2% 耐力で放出水素が増加し、その後低下する傾向は共通である。

次に、各ひずみ速度で破断までに放出された水素量を比較する。ただし、3.4 節でも述べたが、バックグラウンド

Fig. 9. Hydrogen desorption spectra from hydrogen-charged pure iron during tensile deformation at strain rates of (a) 4.2×10^{-5} /s and (b) 4.2×10^{-3} /s.

Fig. 10. Hydrogen desorption spectra from hydrogen-charged Inconel 625 during tensile deformation at strain rates of (a) 4.2×10^{-5} /s and (b) 4.2×10^{-3} /s.

水素の変動により破断後の放出水素が 0 にならないこともあり、引張試験中の水素放出スペクトルから放出水素量を正確に定量することは困難である。そこで、既に水素標準ガスを用いてキャリブレーションしてある TDA を用いて放出水素量の定量を試みた。

まず、水素チャージした純鉄および Inconel 625 を準備し、純鉄においてはひずみ速度 4.2×10^{-5} 、 4.2×10^{-4} 、 4.2×10^{-3} /s の 3 条件、Inconel 625 においてはさらに遅いひずみ速度

Table 2. Hydrogen contents of pure iron and Inconel 625 (a) after tensile failure at various strain rates, (b) after static holding in the vacuum chamber for the time corresponding to the tensile test, and (c) desorbed hydrogen contents ((b)–(a)) promoted by tensile deformation until failure and the ratio of desorbed hydrogen to the initial content.

		Hydrogen content (mass ppm)			
Strain rates		4.2×10^{-6} /s	4.2×10^{-5} /s	4.2×10^{-4} /s	4.2×10^{-3} /s
Pure iron	(a) H after failure	-	0.13	0.70	1.25
	(b) H after holding time in vacuum	-	0.23	0.91	1.30
	(c) H promoted by tensile deformation and ratio of H	-	0.10 (8 %)	0.21 (16 %)	0.05 (4 %)
Inconel 625	(a) H after failure	61.2	70.8	85.6	86.4
	(b) H after holding time in vacuum	68.7	75.3	86.1	86.6
	(c) H promoted by tensile deformation and ratio of H	7.5 (9 %)	4.5 (5 %)	0.5 (1 %)	0.2 (0 %)

4.2×10^{-6} /sを追加した4条件にて(a)各ひずみ速度で破断後の残存水素量, (b)各ひずみ速度で破断に要する時間を真空チャンバ内に無応力状態で保持後の残存水素量, についてそれぞれTDAを用いて測定し, (c)破断までに引張応力によって促進された放出水素量(b)–(a)を求めた結果をTable 2に示す。表中括弧内の数字(%)は初期水素量に対する割合である。純鉄では, ひずみ速度 4.2×10^{-4} /sにおいて最も多くの水素量0.21 mass ppmが応力負荷によって放出促進されたことになる。チャージ直後の水素量1.3 mass ppmから換算すると, 純鉄中の初期水素量の約16%が放出促進されたことになる。一方, Inconel 625に関しては, ひずみ速度の低下とともに, 変形によって放出される水素量も増加する。本実験の中で最も低いひずみ速度 4.2×10^{-6} /sの場合, 初期水素量の約9%が変形によって放出されたことになる。両試験片とも, 変形によって促進される放出水素量に対しひずみ速度依存性が認められる。

4. 考察

4・1 引張変形過程における水素放出の促進因子

Fig. 5~10のいずれの結果とも, 応力負荷開始前の時間0sにおける放出水素を基準とすると, 応力負荷後の縦軸の水素イオン強度はマイナス側(抑制)へ移行せず, 全てプラス側(促進)に作用している。すなわち, 純鉄, およびInconel 625に共通して, 室温でも引張応力負荷によって水素放出が促進されることを示している。さらに, 弾性域の放出水素はわずかだが, 塑性変形開始とともに急激に放出水素が増加することも見出された。これらの変形による水素放出の促進作用について考察する。

引張応力負荷による水素放出の促進因子としては, (A)引張変形による試験片の発熱, (B)試験片表面の吸着水の解離, (C)試験片表面の酸化皮膜の破壊, (D)塑性変形による試験片表面の凹凸(表面積)増加, (E)可動転位による水素の輸送, 等の可能性が考えられる。一方, 引張応力負

荷による水素放出の抑制因子としては, (F)塑性変形に伴う格子欠陥増加による水素トラップサイトの増加, (G)引張弾性応力による化学ポテンシャル低下に伴う水素固溶度の増加²⁶⁾, 等の可能性が考えられる。

本研究の結果においては, もちろん塑性変形とともに転位密度, 空孔密度などの水素トラップサイトが増加するため, 無負荷で拡散する状態に比べ(F)で示した水素放出の抑制作用も働くが, それ以上に何らかの水素放出促進作用の効果が上回ったと理解できる。そこで, 放出水素量に及ぼすひずみ速度の影響の結果から水素放出の促進に作用する主因子を絞り込む。

まず, (A)引張変形中の発熱による水素放出の可能性については, ひずみ速度が大きいほど単位時間当たりの発熱は大きいはずだが, Inconel 625の結果では逆にひずみ速度が小さいほど放出水素量が多かった。また, 実際の表面温度を測定した結果, ひずみ速度 4.2×10^{-3} /sでは2℃の温度上昇が検出されたが, 4.2×10^{-5} /sの低ひずみ速度では温度上昇は検出限界以下であった。以上の結果から, 発熱による水素放出の影響は無視できる。(B)試験片表面の吸着水の解離による水素放出に関しては, Fig. 4の(a)と(c)のスペクトルにおいて, 水素チャージ材も未チャージ材も水素分析前に同一の表面研磨を施し表面状態は同じであるにも関わらず, 未チャージ材では水素放出が認められないことから, 吸着水の解離の影響も無視できる範囲と考えられる。(C)試験片表面の酸化皮膜の破壊による水素放出と(D)塑性変形による試験片表面の凹凸(表面積)増加による水素放出に関しては, 破断までほぼ同一の大きなひずみ量を付与しているにも関わらず, 放出水素量にひずみ速度依存性があることから, これらの影響も少ないと考えられる。一方, (E)可動転位による水素の輸送に関しては, 可動転位の移動速度に対応して水素輸送が起こると予想される。Table 2では放出水素量とひずみ速度に相関があることから, (E)が促進作用の主因子と考えるのが妥当と判断できる。

4・2 可動転位による水素輸送と応力-ひずみ曲線の関係

変形過程で検出された水素放出が転位による水素輸送である可能性が高いことから、得られた水素放出スペクトルと応力-ひずみ曲線の関係について考察する。

まず、弾性域での水素放出挙動について考察する。0.2%耐力が高く弾性/塑性の境界が明瞭なInconel 625では、Fig. 6, Fig. 8, Fig.10に示されるように弾性域において放出水素はほぼ検出されない。これは転位の移動がほとんどなく、水素の輸送もほとんど起こっていないためと考えられる。逆に、弾性域では前節で挙げた(G)の引張弾性応力による化学ポテンシャル低下の作用が働き、安定化(抑制)の方向に作用している可能性もある。一方、0.2%耐力が低く弾性/塑性の境界が不明瞭な純鉄においては、Fig. 5, Fig. 7, Fig. 9より弾性域でも水素放出が若干認められる。この理由は、弾性域といえども純鉄においては固着されていない転位が多く、可動転位がすべり面上を動く可能性が十分あり、この可動転位にトラップされた水素が徐々に表面まで輸送されたため、若干の水素放出が検出されたと考えられる。

次に、塑性域での水素放出挙動について考察する。両供試材において塑性変形開始とともに放出水素が急激に増加し、その後ピークを迎え、徐々に減少した。塑性変形開始とともに放出水素が増加する理由は、転位の移動と大きく関係していると考えられる。一定ひずみ速度における転位の水素輸送量は、(1)転位周りの水素濃度、および(2)試料表面に達した可動転位の量で決定される。(1)の転位周りの水素濃度に関しては、以下の関係式で表される²⁷⁾。

$$C_x = C_L \exp(E_B/k_B T) \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 C_x はトラップサイトにおける原子比率で表した水素濃度、 C_L は固溶水素濃度、 k_B はBoltzmann定数、 T は絶対温度、 E_B はトラップサイト-水素間の結合エネルギーである。式(1)からもわかるように、初期水素濃度一定とすると転位周りの水素濃度は E_B と T で決まり、本研究では温度一定で行っているため、 E_B で決まることになる。一般に、bcc金属である α 鉄の場合、刃状転位は静水圧応力場を持つため水素との相互作用も大きく、転位芯と水素の結合エネルギーは58 kJ/molと報告²⁸⁾されている。一方、らせん転位は静水圧応力場を持たずせん断応力場のみなので、刃状転位ほど水素との相互作用が大きくなく、転位芯と水素の結合エネルギーは19 kJ/mol²⁸⁾、20~30 kJ/mol²⁹⁾と報告されている。これらの値は研究者によって差があるが、刃状転位の結合エネルギーの方がらせん転位の結合エネルギーより大きい点は一致している。すなわち、bcc金属において、式(1)より刃状転位周りの水素濃度はらせん転位周りより高く、水素によるコットレル雰囲気(以下、水素雰囲気)を形成しやすいこと、および転位芯近傍はかなりの水素濃化を生じることを示している。また、

fcc金属である純Niの場合、転位と水素の結合エネルギーは8.7~19.3 kJ/mol³⁰⁾とbcc金属に比べ小さな値である。すなわち、fcc金属ではbcc金属に比べ転位周りの水素濃度の低いことが示唆される。例えば、bcc金属の2.25Cr-1Mo鋼では、転位密度増加によって水素の拡散速度の低下が報告³¹⁾されているが、逆に、fcc金属のNiでは塑性変形に伴う水素の拡散速度の増加が報告³²⁾されており、転位と水素の相互作用の大きさの違いを裏付ける結果である。

次に、応力-ひずみ曲線との関係について考察する。塑性変形初期段階における転位の易動度を比べると、どの結晶型でも室温以下においては刃状転位に比べらせん転位の方が小さいため¹¹⁾、同じ応力ではまず動きやすい刃状転位がすべり面上を移動し表面に抜け、その後の変形はらせん転位のすべりが主に担うことになる。これらの現象と本研究で得られた変形過程における水素放出スペクトルを対応させると、よく一致する。すなわち、塑性変形開始直後に急激に放出水素が増加するのは、水素との相互作用の大きい刃状転位が大きな水素雰囲気を形成しながらまだ転位密度が低く障害の少ないすべり面を長範囲移動し、多くの水素が表面まで輸送されることと対応する。さらに、変形初期においては、一次すべり系のすべり面上では直線的に転位が移動するのに対し、その後、塑性変形が進むと、水素との相互作用が小さいらせん転位のすべりが主となり水素雰囲気も小さく、また交差すべりを起こしやすく転位の絡みやセル構造化、あるいは粒界でのpile-upといった平均転位移動距離も短範囲となるため、表面まで到達できる転位も減少し、それに伴い放出水素も徐々に減少したと推察される。また、塑性変形後期では転位密度の増加に伴い原子空孔密度も増加し、水素は原子空孔において転位と同等かそれ以上に安定にトラップされるため¹³⁾、放出水素の減少を引き起こした可能性もある。

4・3 可動転位による水素輸送とひずみ速度の関係

前節において、一定ひずみ速度における転位の水素輸送に及ぼす因子について考察したが、Table 2からひずみ速度依存性も認められる。そこで、転位の水素輸送に及ぼすひずみ速度の影響について考察する。

まず、式(1)より、温度が高いほど水素は転位トラップから脱離し格子間水素へシフトする確率が高まり、転位芯やその周りの弾性応力場における水素の占有率は減少する。そのため、多くの転位が動いて表面に到達したとしても水素輸送量に及ぼすひずみ速度の影響は小さいと理解できる。一方、温度が低いほど、転位周りにおける水素濃化が高まり、平均転位移動速度の影響をより受けやすくなる。

平均転位移動速度 v は、次の式で表される¹¹⁾。

$$v = 2\dot{\epsilon}/\rho b \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 $\dot{\epsilon}$ はひずみ速度、 ρ は可動転位密度、 b はバー

ガスベクトルである。塑性変形初期段階において v と水素拡散速度が同等か、あるいは v の方が少し大きい場合に、運動転位に水素が追従でき、転位と水素の相互作用が最大になると予想される。Table 2の純鉄の結果より、ひずみ速度 $4.2 \times 10^{-4}/s$ で最も多くの水素が放出され、初期水素量の約16%が試験片外へ輸送された。これは転位と水素が十分相互作用しながら運動したことを示している。一方、10倍のひずみ速度である $4.2 \times 10^{-3}/s$ で減少する理由は、平均転位移動速度の方が大きく、水素が追従できず一部の水素としか相互作用を示さなかったためと推察できる。また、1/10のひずみ速度である $4.2 \times 10^{-5}/s$ でも減少する理由は、水素拡散に比べ平均転位移動速度が小さすぎて輸送する前に水素が先に熱活性化過程で拡散・放出してしまったためと推察される。

一方、Inconel 625の室温における見かけの水素拡散係数は純鉄に比べ約6桁小さい³³⁾。これは、純鉄で最大の放出量だったひずみ速度 $4.2 \times 10^{-4}/s$ では平均転位移動速度の方が水素拡散速度に比べ著しく大き過ぎ、転位と水素を十分相互作用させるには、ひずみ速度を3桁程度低下させる必要のあることが予想される。Table 2より、初期水素量87 mass ppmに対する転位により輸送された水素の割合を算出すると、ひずみ速度 $4.2 \times 10^{-4}/s$ で約1%、 $4.2 \times 10^{-5}/s$ で約5%、 $4.2 \times 10^{-6}/s$ で約9%であり、予想通り平均転位移動速度が水素の拡散速度に近づくにしたがい水素との相互作用も大きくなり、放出水素量も増加している。ただし、前節で述べたように、Inconel 625に比べ純鉄の放出水素量の割合が最大16%と多い理由は、上記ひずみ速度の影響だけでなく、(1) fcc金属に比べbcc金属の転位-水素間の結合エネルギーが大きいこと、(2) 鉄中の水素安定位置は四面体位置でありこれはbcc鉄のすべり面(112)上にあるため水素が運動転位により補足されやすいこと、(3) 純鉄の平均転位移動距離が長範囲であることも関係している可能性がある。

本研究では、純鉄を用いて鉄-水素-応力によって起こる物理現象の一つである転位による水素輸送現象をInconel 625と対比させながら明らかにした。この輸送現象による水素放出促進が脆化に直結するのではなく、その結果として、運動転位同士による格子欠陥形成を水素が助長、あるいは、粒界、セル壁、介在物への水素の局所集積の促進を引き起こす間接的であるが重要な役割を担っていると考えられる。今後は、高密度転位、各種析出物、微細結晶粒といったすべりの障害の多い高強度鋼における水素の挙動を調査し、水素脆化との関係に結び付けていく必要がある。

5. 結言

水素によって延性低下するbcc金属の純鉄、およびfcc

金属のNi基合金Inconel 625を対象とし、水素脆化に直接関与する弱いトラップ状態の水素が室温で変形中に放出される過程を*in situ*で検出し、水素の挙動に及ぼす弾性あるいは塑性変形の役割について検討し、以下の知見が得られた。

(1) 応力負荷の影響によって試験片から放出される水素のみを抽出するには、全放出水素から、試験片表面やチャンバ内に吸着した水分子からのフラグメント水素、および室温にて無負荷でも放出する水素を差し引くことで可能となる。

(2) 弾性変形領域では水素放出スペクトルにほとんど変化は認められず、塑性変形が始まる0.2%耐力以降で放出水素が急激に増加し、ピークを迎えた後、徐々に減少する。この水素放出の促進作用は塑性変形に伴って運動する可動転位に起因する。放出水素の急増および減少は、可動転位の種類、および転位の易動度と関係していると推察される。

(3) 引張応力負荷によって破断までに放出される水素の量はひずみ速度の影響を大きく受ける。室温において見かけの水素拡散係数が大きな純鉄では、ひずみ速度 $4.2 \times 10^{-4}/s$ で放出水素量が最も多く、全体の約16%に相当する水素が変形中に放出される。一方、1/10および10倍のひずみ速度では減少する。また、見かけの水素拡散係数が小さなInconel 625では、ひずみ速度が低下するほど放出水素量は増加し、ひずみ速度 $4.2 \times 10^{-6}/s$ で約9%に相当する水素が変形中に放出される。これらのひずみ速度依存性は、転位に追従できる水素の割合に関係していると推察される。

本研究の一部は、財団法人金属系材料研究開発センター(JRCM)が新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)からの業務委託により実施する「鉄鋼材料の革新的高強度・高機能化基盤研究開発研究」、および科学研究費補助金 基盤研究B(課題番号: 18360336)の支援を受けて行われたものであり、ここに謝辞を表します。また、水素放出スペクトルの解析について貴重な助言をいただいた電子科学(株)の宮林延良氏、前島邦光氏に感謝致します。

文 献

- 1) K. Takai and R. Watanuki: *ISIJ Int.*, **43** (2003), 520.
- 2) K. Takai, G. Yamauchi, M. Nakamura and M. Nagumo: *J. Jpn. Inst. Met.*, **62** (1998), 267.
- 3) K. Takai, Y. Chiba, K. Noguchi and A. Nozue: *Metall. Mater. Trans. A*, **33A** (2002), 2659.
- 4) K. Takai and A. Nozue: *J. Jpn. Inst. Met.*, **64** (2000), 669.
- 5) R. A. Oriani and P. H. Josephic: *Acta Metall.*, **22** (1974), 1065.
- 6) H. K. Birnbaum and P. Sofronis: *Mater. Sci. Eng.*, **A176** (1994), 191.
- 7) M. Nagumo: *Mater. Sci. Technol.*, **20** (2004), 940.
- 8) S. P. Lynch: *Acta Metall.*, **36** (1988), 2639.
- 9) K. Takai, H. Shoda, H. Suzuki and M. Nagumo: *Acta Metall.*, **56** (2008), 5158.
- 10) H. Shoda, H. Suzuki, K. Takai and Y. Hagihara: *CAMP-ISIJ*, **21** (2008), 1382, CD-ROM.

- 11) 幸田成康著：金属物理学序論，コロナ社，東京，(1997)，213.
- 12) K.Sakaki, T.Kawase, M.Hirato, M.Mizuno, H.Araki, Y.Shirai and M.Nagumo: *Scr. Metall.*, **55** (2006), 1031.
- 13) Y.Tateyama and T.Ohono: *ISIJ Int.*, **43** (2003), 573.
- 14) U.Essmann and H.Mughrabi: *Philos. Mag.*, **A. 40**(1979), 731.
- 15) A.M.Cuitino and M.Ortiz: *Acta Metall.*, **44** (1996), 427.
- 16) H.Hagi: *J. Jpn. Inst. Met.*, **57** (1993), 864.
- 17) M.R.Louthan, G.R.Caskey, J.A.Donovan and D.E.Rawl: *Mater. Sci. Eng.*, **10** (1972), 357.
- 18) J.A.Donovan: *Mater. Trans. A*, **7A** (1975), 1677.
- 19) A.M.Brass and J.Chene: *Mater. Sci. Eng.*, **A242** (1998), 210.
- 20) J.Chene and A.M.Brass: *Scr. Metall.*, **40** (1999), 537.
- 21) A.M.Brass and J.Chene: *Corros. Sci.*, **48** (2006), 3222.
- 22) K.Koyama, G.Itoh and M.Kanno: *J. Jpn. Inst. Met.*, **62** (1998), 742.
- 23) K.Horikawa and K.Yoshida: *J. Jpn. Inst. Met.*, **68** (2004), 1043.
- 24) M.Kanno, H.Okada and G.Itoh: *J. Jpn. Inst. Met.*, **59** (1995), 296.
- 25) K.Takai, K.Murakami, N.Yabe, H.Suzuki and Y.Hagihara: *J. Jpn. Inst. Met.*, **72** (2008), 448.
- 26) J.O'M.Bockris, W.Beck, M.A.Genshaw, P.K.Subramanya and F.S. Williams: *Acta Metall.*, **19** (1971), 1209.
- 27) M.Nagumo: *Zairyo-to-Kankyo*, **54** (2005), 306.
- 28) C.Hwang and I.M.Bernstein: *Acta Metall.*, **34** (1986), 1001.
- 29) J.P.Hirth: *Metall. Trans. A*, **11A** (1980), 861.
- 30) G.J.Thomas: Hydrogen Effects in Metals, ed. by I.M.Bernstein and A.W.Thompson, AIME, Warrendale, (1981), 77.
- 31) M.Kurkela, G.S.Frankel and P.M.Latanission: *Scr. Metall.*, **16** (1982), 455.
- 32) M.Kurkela and P.M.Latanission: *Scr. Metall.*, **13** (1979), 927.
- 33) D.J.Fisher: Hydrogen Diffusion in Metals, Trans Tech Publications Ltd., Switzerland, (1998), 178.