

破壊現象における水素の機能*

南 雲 道 彦**

1. はじめに

微量の水素によって材料の強度特性が劣化する水素脆性は、近年の水素エネルギーの利用システム材料や自動車材料の高強度化などでも重要課題である。しかし、半世紀以上にわたる問題にもかかわらず、その実体の解明は意外に遅れていたといえよう。大きな理由は水素の挙動を検出する実験的な困難さにあるが、水素脆性が学際的、すなわち電気化学や表面科学、材料物性、破壊現象としての固体力学に関わる問題で、それぞれの分野を総合した観点が必ずしも十分でなかったことが挙げられる。

水素脆性というまでもなく破壊現象で、水素の役割は最終的な破壊特性だけではなく、破壊過程において理解されなければならない。破壊過程では材料内部に組織変化や欠陥生成があり、水素の挙動はそれらと関連して捉える必要がある。

近年、とくに日本で水素の状態分析が活発になり、新しい知見が得られている。そして、その手法が材料内部のナノスケールの欠陥検出に利用され、破壊現象と結びつけることによって水素脆性の実体が解明されつつある。本講では主に鉄鋼材料についての成果を要約し、水素脆性機構の新しい考え方を紹介する。

2. 水素脆性破壊の特徴

水素脆性の最大の問題は脆化が鉄鋼では原子比で 10^{-5} 程度の微量水素で生じることで、この値は機械的性質に影響を与える通常の合金元素量と比べるとはるかに少ない。そして、破壊現象としては材料組織や試験条件に依存するが、共

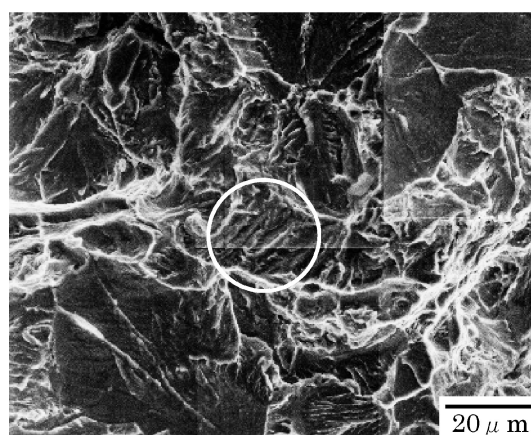


図1 水素添加した低炭素フェライト・パーライト鋼の3点曲げ試験の破面⁽¹⁾。

通して破壊形態に塑性変形の局所化が助長されている特徴がある。

そのひとつは破面の平坦化で、き裂の進展抵抗低下を意味している。脆化度が小さい場合には延性破面の特徴であるディンプル破面が表れるが、水素添加によって平坦化、微細化する。脆化が進んだ場合、粒内脆性破壊の特徴であるへき開破面は水素脆性では一般的には観察されず、図1⁽¹⁾のような擬へき開と総称される比較的平坦な不規則パターン破面が生じる。この擬へき開破面はディンプル形成が未発達の場合とみなされる。

さらに特徴的な破面は筋状模様の出現で、粗さは試験条件によって異なるが擬へき開破面でも図1中の白丸で示したように微細筋模様が観察される。この筋状模様は粗粒純鉄試料で試料内部に発達したせん断変形帯に連続し、変形帯の内部

* 2011年3月25日に予定していた東京都市大学世田谷キャンパスにおける第146回本会春期大会での口頭講演は、東日本大震災の影響により中止したが、本概要掲載により、第146回本会春期大会で発表したものとみなす。

** 早稲田大学名誉教授(早稲田大学材料技術研究所：〒169-0051 東京都新宿区西早稲田 2-8-26)

Function of Hydrogen in Fracture Process; Michihiko Nagumo
(Professor Emeritus, Laboratory for Materials Science and Technology, Waseda University, Tokyo)

Keywords: hydrogen embrittlement, thermal desorption analysis, fracture toughness, resistance-curve, ductile fracture, plastic instability, void nucleation, fractography, vacancy

2010年11月30日受理

には化学腐食されやすい欠陥が生じていることが観察されている⁽²⁾。また、寺崎らも水素添加した鉄単結晶試料でマクロ的には(001)へき開面でも{112}すべり面に対応する交差した微細筋状破面で構成され、向きの異なる筋の交差点に微小ポイドが生成していることを走査トンネル顕微鏡で検出している⁽³⁾。これらの観察は高密度転位の相互作用による欠陥生成を水素が助長し、それが微小ポイド生成をもたらしていることを示している。

水素添加による破面の平坦化は破面形成に伴う塑性変形域の縮小を意味しており、対応する現象としては湿潤環境における疲労き裂の開口変位(Crack Opening Displacement, COD)の減少が走査型原子間力顕微鏡その場観察で確かめられている⁽⁴⁾。水素がき裂進展に伴う塑性域の局所化を助長することは、SUS304鋼などでき裂近傍で試料表面に表れるすべりレリーフの局在化助長として観察されている⁽⁵⁾。

3. 水素の存在状態の検出と脆化との関わり

水素脆性というまでもなく水素の存在が前提である。水素雰囲気における固溶水素濃度が水素ガス圧力の平方根に比例するという Sievert 則に従うことはよく知られており、室温の通常環境では鉄中の固溶水素濃度はきわめて小さい。一方、陰極電解や腐食環境では実効的な水素逃散能の推定は難しいものの、約 550 K 以下では格子欠陥による水素のトラップが顕著であり、測定される水素量のほとんどはトラップ状態である。

水素脆性に関連する重要な知見は塑性変形による水素吸蔵量の増加である。これは純鉄の電気化学的な水素透過実験で、水素拡散の境界条件として求めた電極表面水素濃度が塑性歪みによって増加し、温度依存性から無歪み状態の吸熱反応から発熱反応に変化することから見出されている⁽⁶⁾。この場合、水素透過解析における表面水素濃度は固溶水素と可逆的なトラップ水素を含んでおり、水素の拡散係数にも可逆的なトラップ密度や結合エネルギーを含んだ形で表れる⁽⁷⁾。

近年の大きな進歩は水素の分析技術で、とくに昇温脱離分析(Thermal Desorption Analysis, TDA)によって分析精度だけでなく、水素の存在状態についての知見が得られている。予歪みを与えたフェライト鉄に水素(この場合はトリチウム)を添加すると、TDA は単一ピークで放出(吸蔵)量は図 2⁽⁸⁾に示したように歪み量に伴って増加し、同一歪み量であっても変形温度によって吸蔵量が異なる。重要なのは予歪み材を焼なますと 473 K 程度の低い温度で予歪みの効果が失われることで、これは予歪みで導入され、水素のトラップサイトとして機能する欠陥が点欠陥、原子空孔性であることを示している。

さらに重要な知見は塑性歪みによる空孔性の欠陥生成が水素によって助長されることで、フェライト鉄だけでなく、マルテンサイト鋼⁽⁹⁾、Inconel 625⁽¹⁰⁾などで同様な TDA による水素吸蔵量の増加から一般的に観察されている。塑性変形による空孔生成とその水素による助長は TDA だけではなく、空孔で選択的な長寿命をもつ陽電子消滅法からも直接的に確かめられている。単空孔は室温以下で容易に移動し消滅

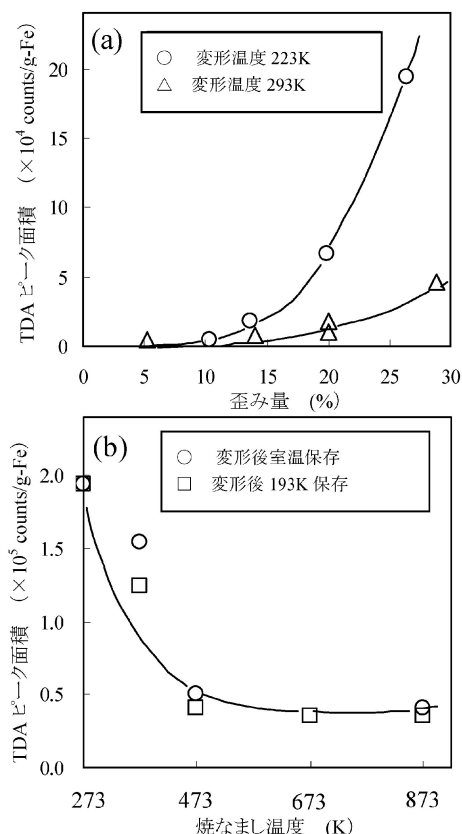


図 2 塑性変形を与えた鉄の水素(トリチウム)吸収量⁽⁸⁾。(a)歪み量依存性、(b)193 K で20%変形材の焼なまし温度依存性。

するが、不純物との結合やクラスター化によって 473 K 程度まで安定に存在することが知られている⁽¹¹⁾。

図 3⁽¹²⁾は水素添加有無で10%あるいは20%の塑性歪みを与えた純鉄試料に、等時焼なましを施した際の平均陽電子寿命の測定結果である。十分に焼なました試料にたいして塑性歪みを与えた試料の平均寿命 τ_m は増加し、水素添加して歪みを与えるとさらに増加している。そして等時焼なましでは約 400, 550, 600 K に大きな回復がある。

図 3 の τ_m を与える欠陥は 1 種類ではない。そこで、測定された τ_m を多成分解析すると、マトリックスと転位、それに第三成分に分解される。第三成分は 400 ps 以上となり、焼なまし温度の上昇で寿命が増加する傾向にある。回復温度から第三成分は空孔性の欠陥と考えられるが、寿命は単空孔の値 175 ps よりもはるかに大きく、空孔のクラスター化を示していると考えられる。

表 1⁽¹²⁾は陽電子寿命成分の相対強度から求めた転位と空孔の密度である。クラスター化した空孔は単空孔の数に換算してある。この結果は水素による空孔生成助長を示しており、TDA による推定を裏づけている。陽電子寿命は試料の平均的な値なので、塑性変形の局所化を考えると、局所的な空孔密度は 1 桁以上大きいと考えられる。また、水素が転位密度の増加を助長することは観察されない。

塑性変形に伴う現象は転位自体の密度や運動に帰着させて解析されることが多いが、転位運動に付随する欠陥に注目する必要がある。塑性変形による空孔生成の機構にはらせん転位のジョグの引きずりや異符号刃状転位の合体消滅があり、

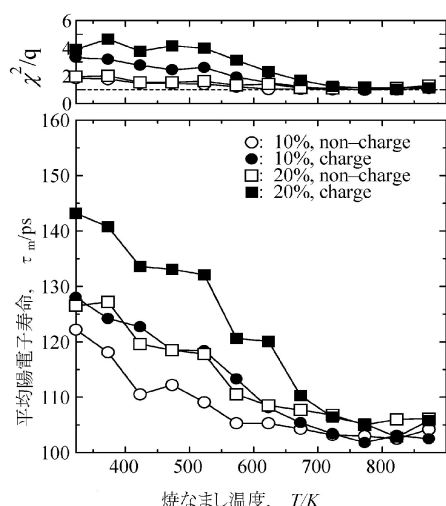


図3 水素予添加有無で塑性歪みを与えた純鉄の等時焼鈍における陽電子平均寿命とその分散 χ^2/q ⁽¹²⁾.

表1 陽電子寿命測定から求めた水素添加有無で塑性歪みを与えた鉄試料の転位密度(C_d)と空孔密度(C_v)⁽¹²⁾.

歪み	水素	C_d ($10^{10}/\text{cm}^2$)	C_v (10^{-7})
10%	無添加	1.0	—
	有り	0.8	1.7
20%	無添加	2.0	1.5
	有り	1.9	7.7

高密度の空孔生成が計算されている^{(13),(14)}. これらの空孔生成は転位間相互作用の結果なので, 高転位密度領域で顕著なことが予想され, 前項のせん断変形帯内部の微小ボイド生成と対応している.

TDA 曲線に塑性変形に伴う水素吸蔵量増加の表れ方は一定ではない. 一般に水素とトラップとの結合エネルギーが大きく, トラップ密度が高いほど放出ピーク温度は高温側に移動する. 共析パーライト鋼では熱処理までは単一ピークのTDA 曲線であるが, 冷間伸線加工を施すと高温側に別なピークが現れ, 加工度に伴って低温側ピークとともにピーク強度が増加する⁽¹⁵⁾. 高温ピークはセメンタイトの強加工に伴う欠陥に起因すると考えられるが, 水素脆性に直結する重要なことは, 低温側の水素を放出させ, 高温ピークの水素は残留させたままで破壊試験を行うと脆化は生じないこと⁽¹⁶⁾で, 水素脆性に関与する水素は弱いトラップ状態, いわば拡散性の水素である.

水素脆性に塑性歪み誘起空孔が重要な意味をもつことは脆化度との関係から示される. 水素脆性は一般に材料を高強度化すると顕著になるが, 同一強度でも脆化度は成分や組織によって異なる. 図4⁽¹⁷⁾は高周波加熱・焼き入れを繰り返してオーステナイトを細粒化した中炭素マルテンサイト鋼の引張り変形における水素吸蔵量である. TDA 曲線は単一ピークで水素は拡散性であり, 水素吸蔵量は熱処理までは細粒化に伴って増加する. これは粒界面積の増加によるもので, 図中の実線は粒界単位面積あたりの水素濃度が一定とした場

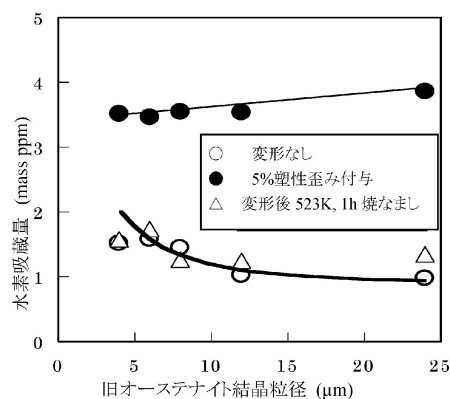


図4 旧オーステナイト粒径を細粒化した中炭素マルテンサイト鋼の水素吸蔵量. 下の実線は粒界水素濃度を一定としたときの計算値⁽¹⁷⁾.

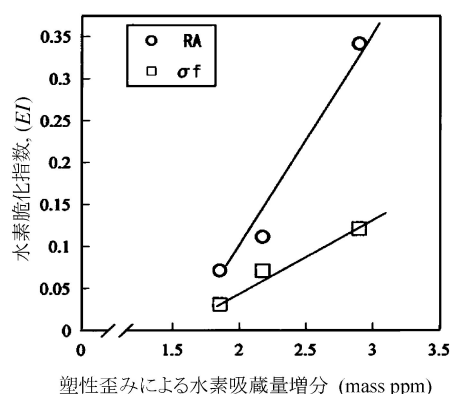


図5 中炭素マルテンサイト鋼の引張り試験における水素脆化指数 EI と, 塑性歪みで増加した水素吸蔵量との関係⁽¹⁷⁾.

合の計算値で, 実測とよく一致する. 一方, 5%の塑性歪みを与えると水素吸蔵量は増加するが, 細粒化によって増加分は少なくなる.

そして, 図5⁽¹⁷⁾は引張り試験の破断応力あるいは断面減少率の低下率として求めた脆化指数で, 塑性歪みによる水素吸蔵量の増分とよく対応している. さらに, 図4では塑性歪みを与えた後, 523 Kで1 hの焼きなましを行うと水素吸蔵量は熱処理ままの値に回復する. この結果は図2とよく一致し, 塑性歪みで誘起された水素トラップは空孔性の格子欠陥であり, これが脆化に関与していることを示している. 同様に脆化度と歪み誘起空孔密度との相関は粒界破壊を示す中炭素マルテンサイト鋼でも観察されている⁽¹⁸⁾.

4. 破壊過程の解析

破壊は一般に微小き裂の生成とその成長の過程をとり, その機構や前後の事情が破壊靱性を決めている. 破面はき裂進展の最終段階を示すもので, 破壊における水素の機能はさらに先行する各段階において調べなければならない.

破壊過程を調べる有力な手法にき裂進展抵抗曲線(Resistance-curve, R-curve)法がある. これは予き裂をつけた試料の引張りあるいは曲げ試験で, き裂進展量にたいし

てそのときのき裂進展力、たとえば非線形弾性体ではき裂進展に伴う歪みエネルギー解放率 J 積分値をプロットしたもので、模式的に図6に示される。 J 積分は非線形弾性体のき裂先端域における応力・歪み場のパラメータであるとともに、靱性指標でもある。

シリコンのようなきわめて脆い材料以外では、はじめに塑性変形による予き裂先端の鈍化があり、次いで新たな延性き裂の発生と安定な進展、そして不安定破壊発生の経過をとる。類似の関係は鉄鋼のシャルピー衝撃試験においても計装化によって吸収エネルギーと延性き裂長さとの間に認められている⁽¹⁹⁾。

破壊靱性にたいする水素の影響は、予き裂から安定延性き裂の発生、安定延性き裂の進展、脆性破壊発生のそれぞれの段階について検討しなくてはならない。このうち、延性き裂と脆性破壊の発生については次節で述べることにし、ここでは延性き裂の進展段階をとりあげる。

鉄鋼で測定された R 曲線の特徴はその形が試験温度によらないこと⁽²⁰⁾である。鉄鋼では試験温度の低下に伴って破壊靱性が低下するが、これは不安定脆性破壊が早期に起きるため、 R 曲線では最終点が同一曲線上を降りてくる。一方、 R 曲線の傾きは材料の組織因子の影響を受ける。たとえばフェライト・パーライト鋼では炭素量の増加によって R 曲線の傾きが低下する⁽²⁰⁾が、同一炭素量でも結晶粒界相の影響

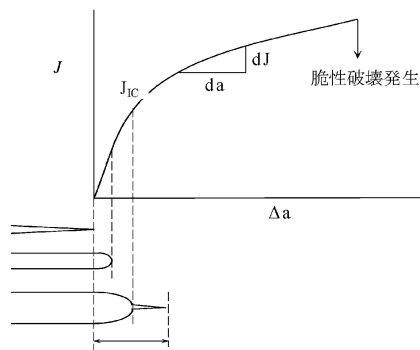


図6 延性・脆性破壊遷移温度域における J 積分を用いた R 曲線の模式図。(Δa : 安定き裂長さ)

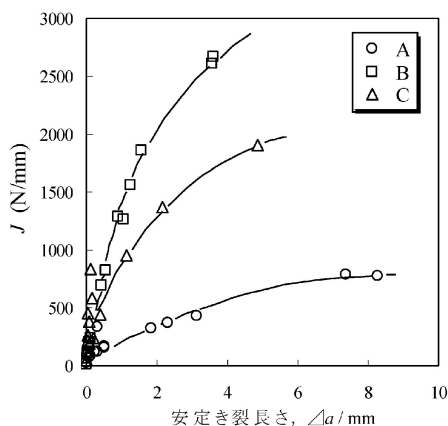


図7 結晶粒界のすべり拘束率が異なる3種の低炭素フェライト・パーライト鋼の3点曲げ試験における J 積分を用いた R 曲線⁽²¹⁾。

がある。

図7⁽²¹⁾は低炭素フェライト・パーライト鋼で Mn と Ni の比率を変え、フェライト粒界にある炭化物やパーライト相の比率を変えた試料の R 曲線である。粒界相はすべりが粒界を越えて進展する障害となるので、全粒界長さに対して粒界相が占める粒界長さの比率を拘束率とすると、延性き裂進展抵抗の低下は拘束率の増加と関係づけられる。鋼 A, B, C の拘束率はそれぞれ58.1, 33.2, 43.5%, R 曲線は切欠き試料の3点曲げ試験で求めている。

R 曲線の形が変化する原因は安定延性き裂の進展に伴うエネルギー消費にあり、延性破壊であるからき裂先端における微小ボイドの生成と連結過程の問題である。延性破壊を特徴づけるディンプルの起点は第二相粒子の割れあるいは界面剥離を想定する場合が多いが、とくに微細ディンプルでは第二相粒子が観察されないことが多い。代わってその機能を果たすのは空孔の凝集による微小ボイドで、実際にき裂先端に透過電子顕微鏡で観察されている⁽²²⁾。

そこで、図7の場合について室温で20%の歪みを与えた試料に欠陥のプロープとして水素(トリチウム)を添加したときの TDA 曲線が図8⁽²¹⁾である。水素吸収量は変形しない場合は3鋼種で差はないが、塑性歪みを与えると吸収量が増加し、すべり拘束率が大きい鋼ほど顕著である。吸収されたトリチウムは室温では2~3日でほとんど放出され、トラップ状態は弱い拡散性である。

すべり拘束は局所的な転位密度の増加をもたらすので、拘束率の増加が歪み誘起欠陥密度の増加をもたらすことは当然である。そして図7の R 曲線の違いは変形過程における空孔生成の容易さと関連づけられる。

以上の結果を踏まえて、図7の鋼Bとほぼ同一の鋼について R 曲線に及ぼす水素の影響を調べた結果が図9⁽²³⁾である。水素予添加はマクロな欠陥が生じないように比較的弱い条件で行っているが、水素によって延性き裂進展抵抗が顕著に低下する。先の結果を参照すれば、これは水素が塑性変形に伴う空孔性の欠陥生成を助長するためと考えられ、図5の脆化度と水素吸蔵量(欠陥密度)との対応とも一致する。図9には J 積分を次節で述べる多孔質材料の降伏関数を用いた有限要素法解析で計算した値も示している。

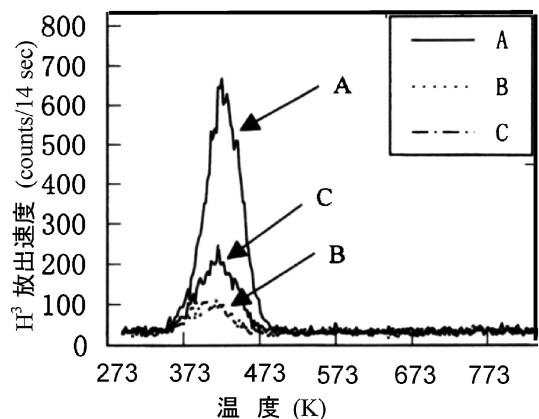


図8 室温で20%の歪みを与えた図7の鋼に添加したトリチウムの昇温放出曲線⁽²¹⁾。

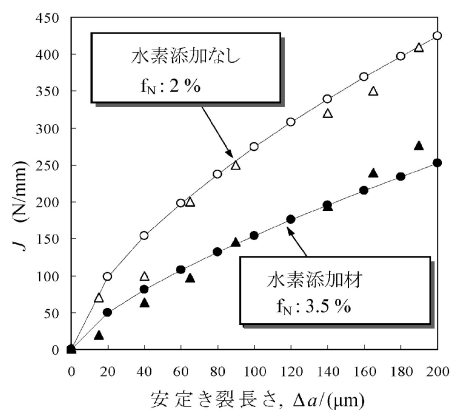


図9 図7のB鋼で水素添加有無における J 積分の実測値と有限要素法計算値を用いたR曲線の比較⁽²³⁾. f_N : 核発生ボイド体積率, ○, ●: 実測値, △, ▲: 計算値.

水素脆性で破断に先行する変形過程が重要なことは、純鉄およびInconel 625合金に水素添加有無で引張り試験を行い、途中除荷して脱水素し、再負荷したときの脆化挙動から示されている⁽¹⁰⁾。すなわち、途中除荷で脱水素した場合でも、それ以前の変形時に水素が存在すると再負荷時に水素がなくても脆化を示し、一方除荷時に473 K, 30 minの焼なましをほどこすと脆化は生じない。このことは水素が破断のcriticalな条件にのみではなく、破壊過程の全体にわたって作用していることを意味している。

5. 破壊理論への位置づけ

(1) 脆性破壊としての扱い

水素脆性ではへき開破面の粒内破壊は一般的には観察されないが、脆化機構を脆性破壊として扱っていることが多い。脆性破壊の基本概念は応力負荷状態における先在き裂の熱力学的な不安定化で、例えば平面応力状態では長さ $2a$ の内部き裂にたいするマクロ的な破壊応力 σ_F は、き裂の表面エネルギー γ を含む式(1)のGriffith条件で表される。

$$\sigma_F = \sqrt{2E\gamma/\pi a} \quad (1)$$

ここで最大の問題は γ のとり方にある。鉄の表面エネルギーは 2 J/m^2 程度で、 γ をき裂先端の原子結合を切断する仕事として計算した値とほぼ一致する。そこで、水素脆性機構として水素が原子間結合力を弱めるとする格子脆化理論⁽²⁴⁾、あるいはき裂表面への水素吸着によって表面エネルギーが低下する⁽²⁵⁾という考えがある。粒界破壊についても水素が粒界偏析して粒界強度を低下させるとすることは基本的に同じ考えである。

一方、き裂進展前後のエネルギーバランスを一般的に表すと、 γ は解放される歪みエネルギーの受け皿で、新しいき裂表面を作る際のき裂先端におけるミクロなプロセスがすべて含まれる⁽²⁶⁾。き裂先端の塑性変形はその主要要因で、その仕事 w_p は前記の原子結合の可逆的な切断による表面エネルギー γ_{rev} よりもはるかに大きい。しかし、 w_p と γ_{rev} は独立ではなく、粒界破壊の場合、粒界強さが弱ければ低応力で粒界分離するので塑性域の広がりから w_p も γ_{rev} の低下に伴っ

て小さくなることが指摘されている⁽²⁷⁾。したがって、水素が原子結合力を弱めれば、Griffith条件から脆性破壊が起きやすくなることは定性的には当然であるが、問題は定量性にある。

式(1)は応力拡大係数 $K = \sigma\sqrt{\pi a}$ を用いた形に書き直されるので K は γ とも関係づけられる。脆性破壊発生の限界 K 値は破壊靱性値 K_C として実用的な意義をもつが、実測 K_C と関係づけた実効 γ 値は通常 γ_{rev} よりも2~3桁大きくなる。そこでモデルの取り方に任意性があるが、例えば高強度鋼で実測された脆性き裂進展開始の K 値の水素による低下を格子脆化理論から説明するためには、き裂先端の3軸引張り応力を22 GPa、局所水素濃度を無負荷のときの 2×10^6 、原子間結合力は水素がない場合の1/2となつて⁽²⁴⁾現実的ではない。水素の粒界偏析による粒界破壊モデルでも事情は同様で、水素原子に顕著な粒界脆化能を仮定しなければならない⁽²⁸⁾。

無理が生じる理由は破壊靱性値の内容にある。Griffith条件は先在き裂の不安定化条件なのたいて、図6のR曲線にあるように脆性破壊の発生に先行してき裂先端の鈍化や延性き裂の進展がある。さらに、脆性破壊は予き裂先端から離れた位置で新たに発生するのが普通である。実測される破壊靱性は脆性破壊発生までの全エネルギーを含むので、先在き裂の不安定化についてのGriffith条件に含まれる γ はその一部でしかない。

したがって、脆性破壊においても水素の機能は破壊の全過程で検討しなくてはならず、エネルギー的に大部分は延性き裂進展を含めた塑性変形過程にある。そして図9にみられるように、水素は延性き裂進展抵抗を低下させる。

(2) 延性破壊としての扱い

マクロな変形を伴わない脆性的な破壊でも、局所的には延性破壊過程を伴うことが多い。延性破壊はボイドの生成と成長・連結の繰り返しである。ボイド起点としては第二相粒子があるが、4節で述べたように空孔の凝集がある。ボイドの連結は成長・合体、内部くびれのはかにボイドシート、すなわちせん断帯が内部に微小ボイドの生成を伴いながら隣接した大きなボイドを連結する様式がある⁽²⁹⁾。塑性変形の局所化は試料表面形状や材料組織の不均一性で誘起されることが多いが、塑性不安定化で促進される。塑性不安定化とは材料が力学的に安定な平衡状態を保てない状態で、ボイドシート生成はそのひとつである。

水素脆性では表面切欠き底の特性すべり線内部に微小割れが生じる現象があり、塑性不安定性助長の表れとして自己触媒機構⁽³⁰⁾が提案されている。これは水素が第二相粒子に割れを発生させ、そこから誘起されるせん断変形帯の内部でさらに第二相粒子の割れが生ずるとするもので、変形の不均一性に注目している。

一方、塑性不安定性には材料の変形特性が重要である。せん断応力 τ と塑性歪み γ_p との関係を

$$\tau = h\gamma_p \quad (2)$$

で表し、硬化係数 h が γ_p の増加とともに減少する非線形性があれば、はじめは均一変形でも局所化されたせん断変形帯

の発生が分岐することが力学的に導かれている⁽³¹⁾。

水素が転位運動を活性化させることは、透過電子顕微鏡その場観察などいくつかの事例がある。そこで、転位がき裂先端の応力場を遮蔽することと類似に、固溶水素雰囲気転位間あるいは転位と他の応力センターとの相互作用を弱めるとする水素助長局所塑性変形(Hydrogen-Enhanced Localized Plasticity, HELP)理論⁽³²⁾がある。しかし、転位の移動度だけでは破壊理論にならない。

そこで、水素は転位にトラップされた状態で降伏応力を低下せるとすると、塑性歪みの増加に伴って降伏応力が低下し、式(2)による塑性不安定性が生じることになる。しかし、ここでも問題は定量性で、せん断変形帯への分岐が十分に少ない歪みで生じるためには、降伏応力の水素濃度依存性のとり方によるが、たとえば初期水素濃度が原子比で0.2、降伏応力は水素がない場合から20%程度低下することが必要になる⁽³³⁾。

上記の塑性不安定性理論では連続体物質を前提にしている。一方、延性破壊ではボイドの存在があることを考慮しなくてはならない。そこで、ボイド体積率 f を含んだ多孔質物質の降伏関数がGurson⁽³⁴⁾によって提案され、Tvergaardによる修正式⁽³⁵⁾は式(3)である。

$$\Phi = \frac{\bar{\sigma}^2}{\bar{\sigma}_0^2} + 2fq_1 \cos h\left(\frac{q_2 \sigma_{kk}}{2\bar{\sigma}_0}\right) - 1 - q_3 f^2 = 0 \quad (3)$$

ここで $\bar{\sigma}_0$ は相当応力で表したマトリックスの変形応力、 $\bar{\sigma}$ は相当応力、 σ_{kk} は静水圧応力、 q は数値パラメータである。また、 f は歪みの増加に伴って新たなボイド発生と成長によって増加し、増加速度は

$$\dot{f} = \dot{f}_{nucleation} + \dot{f}_{growth} \quad (4)$$

と表される。したがって、変形の進行とともに降伏応力は低下し、構成式として式(2)の条件を満たすことになる。

そこで、モデル多孔質物質について、予き裂先端から延性き裂が発生する条件が式(3)と式(4)右辺の各項の表現式を用いて求められている⁽³⁶⁾。この条件は予き裂先端域で歪み支配で生成するボイド体積率がある限界値に達することで、物理的には局所的な応力伝達能の消失として表現されている。この理論から予測されることは、延性き裂の発生時にき裂先端開口変位 δ が J 積分値にたいして不連続的に増加することである。このジョグは小さいので直接には検出困難であるが、低炭素鋼について δ と J 積分値との比をとることによって実証されている⁽³⁷⁾。

そこで、同様な測定を水素添加有無について行くと、図10⁽¹⁾に示したように試験片リガメントの電気抵抗測定から水素添加によって延性き裂が早期に発生することが確認されたが、 $\delta/(J/\sigma_y)$ には最大値が生じないで連続的に増加する。このことは水素が存在すると微小なジョグが連続的に生成すると考えられ、いわば応力伝達能の連続的な消失とみなせる。

もとの理論では歪み支配のボイド源として微小粒子の均一分布を仮定しているが、粒子であることは本質的な要件ではない。ボイド源として空孔の凝集は同様な作用をもち、水素による歪み誘起空孔生成の助長は空孔の凝集あるいは結晶の不安定化⁽³⁸⁾によって塑性不安定性を助長すると考えられ

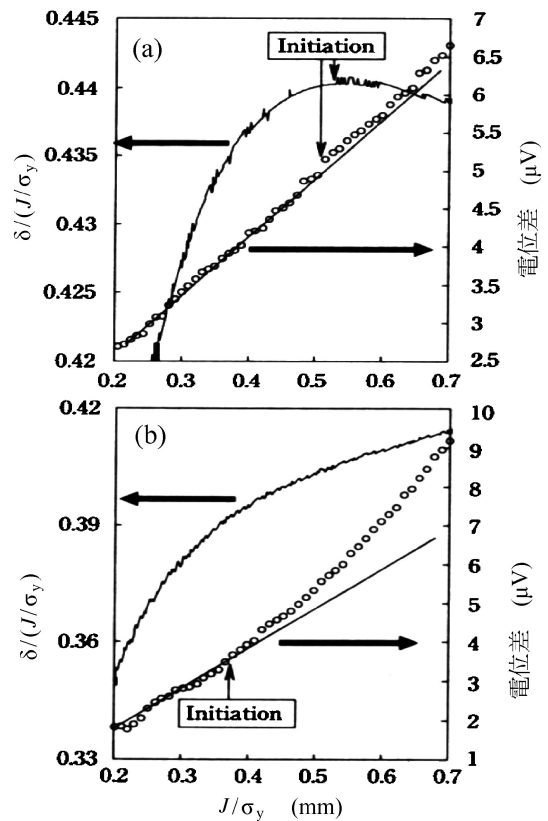


図10 低炭素鋼の3点切欠き曲げ試験におけるき裂進展に伴うき裂開口変位(δ)とき裂先端リガメントの電気抵抗変化。(a)水素添加なし、(b)水素添加ありの場合⁽¹⁾。 J : J 積分値、 σ_y :降伏応力。

る。後者については水素添加して引張り変形させた鉄に生じた割れ先端が非晶質化している観察がある⁽³⁹⁾。

き裂進展の解析に多孔質物質としての扱いが妥当なことは、図7のR曲線が、式(3)に変形応力と核発生ボイド体積率の実測値を用い、応力・歪み分布を有限要素法で求めて計算した J 積分でよく再現されることから示される⁽⁴⁰⁾。R曲線はボイド発生に敏感である。シミュレーションでは図9の水素添加によるR曲線の低下は核発生ボイド体積率の増加に帰せられ、初期核発生ボイド体積率が水素無添加材の2.0%から3.5%に増加することに相当する。

さらに、ボイド体積率の増加はき裂先端における歪みやボイド分布の局所化を助長することが式(3)を用いた有限要素法解析から示される。図11⁽²³⁾は図9の場合のき裂先端における核発生ボイド分布である。初期核発生ボイド体積率が大ききとき裂先端におけるボイド発生が助長され局所化しており、き裂進展の容易さとともに破面の平坦化に対応している。

6. 結 語

破壊現象としての水素脆性の特徴は、塑性変形に伴う原子空孔性損傷の生成を水素が助長するとして理解される。水素助長歪み誘起空孔(Hydrogen-Enhanced Strain-Induced Vacancies, HESIV)機構⁽⁴¹⁾は、脆化の主作用因子である水素の機能を破壊の主因子である損傷の生成助長に帰着させる考えで、損傷としては転位の相互作用で生成する空孔の凝集

