破壊現象における水素の機能*

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.

水素脆性は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



雲

渞

南

彦**

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

Function of Hydrogen in Fracture Process; Michihiko Nagumo

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

^{* 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)

⁽Professor Emeritus, Laboratory for Materials Science and Technology, Waseda University, Tokyo)

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 ボ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, それが微小ボ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

水素脆性は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 の通常の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473K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 x²/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	$rac{C_{ m d}}{(10^{10}/{ m cm}^2)}$	$\underset{(10^{-7})}{\overset{C_{\mathrm{v}}}{}}$
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1h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⁾.

破壊靭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とし,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 ためで,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ブとして水素(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.

・ 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 y を含む式(1)の Griffith 条件で表される.

$$\sigma_{\rm F} = \sqrt{2E\gamma/\pi a} \tag{1}$$

ここで最大の問題は y のとり方にある.鉄の表面エネルギーは 2 J/m² 程度で, y 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、y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な要因で、その 仕事 wp 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 yrev よりもはるかに大きい.しかし、wp と yrev 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 wp も yrev 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 $K = \sigma \sqrt{na}$ を用いた形に書き直され るのでKはy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y値は通常 y_{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× 10⁶,原子間結合力は水素がない場合の1/2 となって⁽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にたいして,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 y 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、内部くびれのほかにボイドシート、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 y_p との関係を

$$\tau = h \gamma_{\rm p} \tag{2}$$

で表し、硬化係数hが y_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、固溶水素雰囲気が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させるとすると、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.

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

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

$$\dot{f} = \dot{f}_{nucleation} + \dot{f}_{growth}$$
 (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うと、 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も示される⁽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 きい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



核発生ボイド体積率分布⁽²³⁾.(a)水素添加なし, (b)あり.

を想定している.破壊現象として自然であり、一連の実験事 実で裏付けられるとともに,力学的にも妥当であろう.水素 脆性が微量水素によって生じることは、測定される水素量は 材料中で水素の受け皿となる格子欠陥密度の指標でもあるこ とに注意が必要である.微量水素量を結合する空孔密度でみ れば強度特性に影響を及ぼす可能性は高く、材料の水素脆化 感受性を評価する上で重要な観点であろう.

しかし、破壊は局所的に進行する現象であり、実験的な局 所情報はまだまだ不十分である.また,水素脆性の表れは材 料や使用環境によって様々であり、作用因子や脆化機構も同 ーとは限らない.水素脆性を抜本的に解消することは困難で あるが、的確な対策や評価法のためには、新しい観点と手法 による展開が望まれる.

文 献

- (1) Y. Shimomura and M. Nagumo: Environment-Induced Cracking of Materials: Vol. 1 Chemistry, Mechanics and Mechanisms, Eds. S. A. Shipilov, R. H. Jones, J. M. Olive, R. B. Rebak, Elsevier, Oxford, (2007), 285-294.
- (2) 南雲道彦, 宮本勝良:日本金属学会誌, 45(1981),1309-1317.
- (3) F. Terasaki, T. Kawakami, A. Yoshikawa and N. Takano: Rev. Métall-CT/Sci. Génie Matér., 95/12(1998), 1519-1529.
- (4) K. Minoshima, Y. Oie and K. Komai: ISIJ Int., 43(2003), 579-588
- (5) Y. Murakami, T. Kanezaki and Y. Mine: Metall. Mater. Trans. A. 41A(2010), 2548-2562.
- (6)山川宏二, 鶴田孝雄, 吉沢四郎: 防食技術, 30(1981), 443-449.
- (7) R. A. Oriani: Acta Metall, 18(1970), 147-157.

- (8) M. Nagumo, K. Ohta and H. Saitoh: Scr. Mater., 40(1999), 313-319.
- (9) M. Nagumo, M. Nakamura and K. Takai: Metall. Mater. Trans. A, 32A(2001), 339-347.
- (10) K. Takai, H. Shoda, H. Suzuki and M. Nagumo: Acta Mater., **56**(2008), 5158–5167.
- (11) A. Vehanen, P. Hautojärvi, J. Johansson, J. Yli-Kauppila and P. Mose: Phys. Rev. B, 25(1982), 762-780.
- (12) K. Sakaki, T. Kawase, M. Hirato, M. Mizuno, H. Araki, Y. Shirai and M. Nagumo: Scr. Mater., 55 (2006), 1031-1034.
- (13) U. Essmann and H. Mughrabi: Phil. Mag. A, 40(1979), 731-756.
- (14) A. M. Cuttiño and M. Ortiz: Acta Mater., 44(1996), 427-436.
- (15) 高井健一,山内五郎,中村真理子,南雲道彦:日本金属学会 誌, 62(1998), 267-275.
- (16) K. Takai and R. Watanuki: ISIJ Int., 43(2003), 520-526.
- (17) H. Fuchigami, H. Minami and M. Nagumo: Phil. Mag. Lett., 86 (2006), 21-29.
- (18) M. Nagumo and H. Matsuda: Phil. Mag. A, 82(2002), 3415-3425.
- (19) T. Tani and M. Nagumo: Metall. Mater. Trans. A, 26A (1995), 391-399.
- (20) M. Koide, A. Kikuchi, T. Yagi and M. Nagumo: Mater. Sci. Eng., A176(1994), 171-175.
- (21) M. Nagumo, T. Yagi and H. Saitoh: Acta Mater., 48(2000), 943-951.
- (22) Q.-Z. Chen, W.-Y. Chu, Y.-B. Wang and C.-M. Hsiao: Acta Metall. Mater., 43(1995), 4371-4376.
- (23) M. Nagumo, H. Yoshida, Y. Shimomura and T. Kadokura: Mater. Trans., 42(2001), 132-137.
- (24) R. A. Oriani and P. H. Josephic: Acta Metall., 25 (1977), 979-988
- (25) N. J. Petch: Phil. Mag., 1(1956), 331-337.
- (26) J. R. Rice: Proc. Int. Conf. Fracture 1, (1965), Sendai, A269-318.
- (27) J. R. Rice and J-S. Wang: Mater. Sci. Eng., A107(1989), 23-41.
- (28) P. Novak, R. Yuan, B. P. Somerday, P. Sofronis and R. O. Ritchie: J. Mech. Phys. Solids, 58(2010), 206-226.
- (29)T. B. Cox and J. R. Low, Jr.: Metall. Trans., 5(1974), 1457-1470.
- (30) J. P. Hirth: Hydrogen Effects in Materials, Eds. A. W. Thompson and N. R. Moody, TMS(1996), 507-520.
- (31) J. W. Rudnicki and J. R. Rice: J. Mech. Phys. Solids, 23(1975), 371-394.
- (32) H. K. Birnbaum and P. Sofronis: Mater. Sci. Eng., A176 (1994), 191-202.
- (33) Y. Liang, P. Sofronis and N. Aravas: Acta Mater., 51(2003), 2717-2730.
- (34) A. L. Gurson: Trans. ASME, J. Eng. Mater. Tech., 99(1977), 2 - 15.
- (35) V. Tvergaard: J. Mech. Phys. Solids, **30**(1982), 399-425.
- (36) A. Needleman and V. Tvergaard: J. Mech. Phys. Solids, 35 (1987), 151-183.
- (37) Y. Fujii, A. Kikuchi and M. Nagumo: Metall. Mater. Trans. A, 27A(1996), 469-471.
- (38) R. W. Cahn and W. L. Johnson: J. Mater. Res., 1(1986), 724-732.
- (39) M. Nagumo, T. Ishikawa, T. Endoh and T. Inoue: Scr. Mater., **49**(2003), 837-842.
- (40) H. Yoshida and M. Nagumo: ISIJ Int., 38(1998), 196–202.
- (41) M. Nagumo: Mater. Sci. Tech., 20(2004), 940-950.



***** 1960年 東京大学大学院物理学専攻博士課程 修了 1960年4月 八幡製鉄(新日本製鉄)㈱ 入社 1987年6月 新日本製鉄㈱参与 1988年4月 早稲田大学教授 2003年4月 早稲田大学名誉教授 専門分野:材料強度物性,鉄鋼材料,非平衡物質 ◎鉄鋼材料の高強度化、破壊靱性とくに延性・脆性破 壊遷移域靱性の解析に従事. 塑性変形に伴うナノ損 傷生成に注目した水素脆性の機構解明に活動. ***************