

# 水素による超多量空孔生成がもたらすもの(Ⅲ)

## ～水素脆性との関わり～

深 井 有\*

(前項 (I), (II) からの続き, 最終回)

目次

- (I) 1・1 はじめに
- 1・2 水素と空孔の相互作用
- 1・3 超多量空孔の生成
- (II) 2・1 金属-水素-空孔3元系の統計熱力学
- 2・2 拡散促進効果
- 2・3 めっきにおける超多量空孔生成

### 3・1 水素によるバブルの生成

金属中に固溶した水素が過飽和になると析出してバブルを形成するのは、格子間水素原子が分子になり金属格子を押し広げて気泡として析出するのだ、と、このように考えている人が多いだろう。実際は、水素分圧(化学ポテンシャルと言ったほうがよい)がよほど高くない限り、結晶中にバブルを作るほど水素が過飽和になることはない。バブルの形成には水素と空孔の相互作用が関わっていることが多いのである。

空孔の凝集過程に水素が関与していることは、古く、Alの急冷実験から知られていた<sup>(1)(2)</sup>。そこでは空気中やアルゴン中の急冷では見られないボイド形成が水素雰囲気中で見られるのは、Vac<sub>4</sub>Hが作られてボイドの芽になるためと推論された。その後の理論計算でAl中の空孔-水素クラスターは<110>方向の1次元の鎖と(100)面上の平板を形成すると予測されたが<sup>(3)</sup>、電解チャージ試料のX線小角散乱では径15 nm、厚さ7 nm程度の(111)面上集合体が観測されている<sup>(4)</sup>。ただし、その途中の過程は分からない。

図1・7に示したような超多量空孔生成後の脱水素処理によるボイド生成については、その後、初期過程を調べる実験が

NiとPdについて行われた<sup>(5)</sup>。中性子小角散乱によると、Niでは脱水素処理で生じるボイドのサイズは50 nmと約250 nmにピークをもつ分布を示し、そのうちの小さいほうが熱処理によって次第に大きくなる。ボイドは成長するとともに粒界に偏析し、やがて粒界割れを生じる。一方、Pdについては、走査電顕観察によって、試料内部では20-30 nm、表面では1-3 μmのボイドがほぼ一様に分布していることが知られた。同様のボイド分布は大きな塑性変形を与えたPdH<sub>0.78</sub>に熱処理を施した場合にも見られている<sup>(1-67)</sup>。

水素の熱放出測定を行ってみると、空孔にトラップされた水素が脱離・放出される温度(≤500°C)よりずっと高温に大きな水素放出が見られることがよくある。Fe-Ni合金めっき膜の例を図3・1に示す<sup>(2-15)</sup>。放出水素量は空孔トラップからの放出よりもむしろ大きい。同様の高温放出ピークは電解銅<sup>(1-19)</sup>やNiめっき膜<sup>(6)</sup>、市販のPt<sup>(6)</sup>でも見られている。この高温放出ピークはバブル(ボイドにトラップされた水素)からの放出と考えられる。Ptで水素が空孔-水素クラスターおよびバブルにトラップされた形で含まれていたのは電解Cuや電解Niの場合と同様に、電解精錬の際に導入されたものだろう。最近の精錬には電解法を使うことが多いので、このような形での残留水素は多くの場合に存在するに違いない。これらの放出ピーク温度800-1000°Cから(水素移動のエネルギーを~0.4 eVとして)得られる束縛エネルギーは0.7~1.0 eVである。

このようにバブル形成は空孔-水素クラスターの凝集によることが多いのだが、空孔-水素クラスターがバブルに移行する初期過程は、まだほとんど理解されていない。

WについてのLiuらの計算では、空孔内の水素原子が8個になると分子形成が始まって、それが水素のバブル(ボイ

\* 中央大学名誉教授、高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所協力研究員、東京大学生産技術研究所研究員(〒191-0033 東京都日野市百草897-7)

Some Consequences of Hydrogen-induced Superabundant Vacancy Formation in Metals (III) ~ Implication for Hydrogen Embrittlement ~: Yuh Fukai (Professor Emeritus, Chuo University, Tokyo)

Keywords; hydrogen-induced bubble (void) formation, stress-corrosion cracking; SCC of steels, hydrogen embrittlement; HE of steels, SCC and HE by void connection

2010年12月20日受理

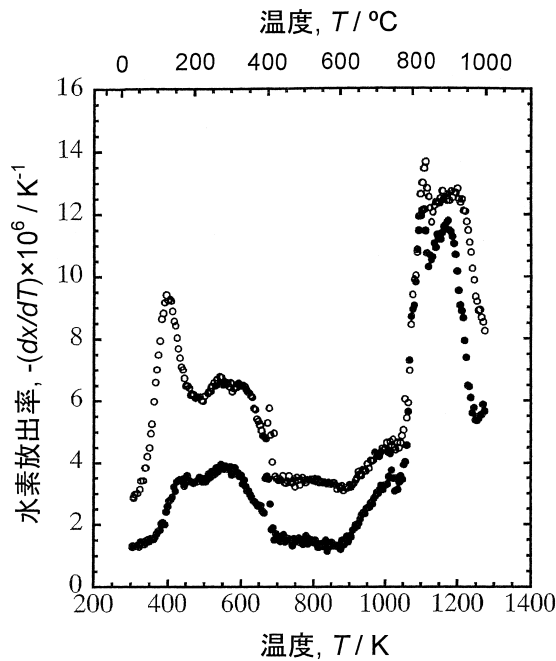


図3-1 Ni<sub>64</sub>Fe<sub>36</sub>合金めっき膜の水素熱放出スペクトル<sup>(2,15)</sup>. ●Aめっき後8h, ○めっき後365h. (2本の曲線は1目盛だけずらしてある.) 時間経過によって低温側のピークは小さくなるが, 高温側のピークは変わらない.

ド)の芽になるとしている<sup>(1,33)</sup>. しかし, Ohsawa らの計算では, 水素原子が10-12個トラップされたところで稀に分子が形成されるが, それ以上に進むことはないと報告されている<sup>(1,34)</sup>.

また, Nb についての八木らのチャンネルリング実験によると<sup>(7)</sup>, (水素位置検出用の)<sup>11</sup>B<sup>+</sup>イオンビーム打ち込みで生じた空孔にトラップされた水素原子の存在状態には2種類があって, そのうち VacH<sub>1</sub>クラスターは常に安定に存在するのに対して, 正4面体構造をとる Vac<sub>4</sub>H クラスターはさらに空孔を吸収してポイドに成長する.

館山・大野は水素雰囲気中で α-Fe 中に生成した VacH<sub>2</sub>クラスター間の相互作用を計算し, それらが(100), (110)面上に整列することを見出して, この平面状の集合体がクラック発生の芽になるのではないかと示唆している<sup>(1,31)</sup>, 今のところ, これを支持する観測結果はない.

最後に付け加えておきたいのは, 空孔と水素の相互作用研究の動機となった核融合炉では, D-T 混合プラズマが使われるので, 水素と言っても H ではなくて D, T の挙動が問題となることである. これらの同位体は, 溶解熱はほとんど同じで, 拡散係数は H, D, T の順に多少小さくなるけれども, これも大差ないので, 炉壁中での挙動は H について調べればほぼ間に合う. しかし, 一つだけ, 大きな違いがある. それはトリチウム T が寿命 12.3 yr で 18.6 keV の電子を放出(ベータ崩壊)して <sup>3</sup>He に変わっていくことである. こうしてできたヘリウム原子も空孔にトラップされ, その束縛エネルギーはかなり大きいことが知られている. ヘリウムが水素と違うのは金属中への溶解度が著しく小さいことであ

って, そのため, He バブルとして析出してスウェリング(膨張)や機械的性質の変化をもたらす. 計算によれば, H は空孔にトラップされた状態を介してのみバブルを作るのに対して, He 原子は安定な近接対を作るので, 空孔の助けをかりずにバブルを形成できるのだという<sup>(8)</sup>. W 中での H と He の挙動は熱核融合炉 ITER の材料研究として, 最近とみに関心を集めている.

水素やヘリウムに起因するポイドの生成は金属の機械的性質の大きな影響を及ぼすので重要な問題である. これについては, 少し古いが, Condon と Schober による総説があり<sup>(9)</sup>, その後もしばしば取り上げられている. ここでは次章以下で, 空孔-水素クラスターによるポイド生成が鉄鋼の応力腐食割れと水素脆化で決定的な役割を果たしていることを説明する.

### 3-2 熱水環境におけるステンレス鋼と炭素鋼の応力腐食割れ

金属材料が, おかれた環境によって腐食や脆化を起こすことは実用上の大問題であり, その機構は古くから研究されているのだが, まだ解明されないことが数多く残されている. しかしながら, 最近, 鉄鋼について水素による超多量空孔生成がとりわけ重要な役割を果たしていることが認識され注目を集めつつあるので, ここで, そのことを紹介しよう. ただし, ここでは分かりやすいことを主眼として, 記述は歴史的な順序にはよらず, 文献も網羅的ではないことを予めお断りしておく.

オーステナイト系ステンレス鋼 SUS304, SUS316 は沸騰水型および加圧水型の原子炉(BWR, PWR)の配管に使われていて, 高温・高圧環境(250~350°C, ~20 MPa)での応力腐食割れがときに問題となるので, これを防ぐことは原子力発電所の安全運転のための一つの重要な課題である.

一般に金属材料の応力腐食割れには多くの因子がからんで来るので, その機構を解明するのは難しい. しかし, この場合には, 環境は過酷であっても比較的単純であるために, 最近, 粒界に空孔が凝集することで割れが進展するという機構が見えてきた. ここでは, そのことを示した有岡らの論文を紹介する<sup>(10)</sup>.

試験環境は PWR の 1 次冷却水に合わせることにし, また, 酸化・還元電位への依存性を調べるために冷却水には酸素(8 ppm)または水素(4 ppm)を添加した. 10~20%冷間圧延材から鈍い切り欠きをもつ試験片を切り出し, 僅かに予クラックを入れた状態で応力下に長時間(<1 yr)保持して, クラック進展速度の連続測定と回収後の破面観察(分析)を行った. 結果は, ほとんどすべての場合に粒界割れを起こし, 割れに至るまでのクラック進展速度は熱活性化過程(活性化エネルギー~1 eV)を示した<sup>(10)(11)</sup>. 回収試料の断面を観察すると, 予クラックの先端に近い(しかし離れたところ)から多くの微小クラックが(別々に)発生して, やがてつながっていく様子が見られた.

同じ温度での大気中クリープ試験でも同様の粒界割れを起

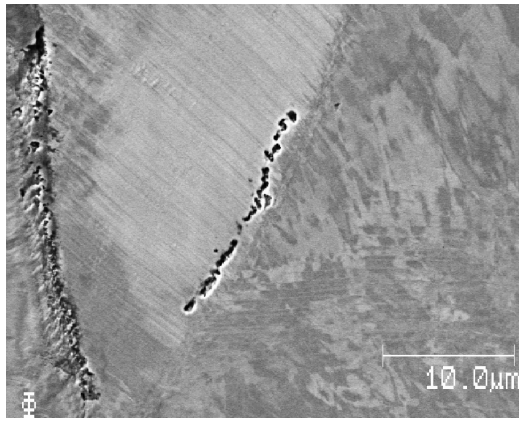


図3・2 50%冷間加工した316ステンレス鋼の大気中クリープ試験(450°C, 4002 h)後に見られたボイドの列<sup>(10)</sup>。ボイド列は表面につながったクラックからは離れた場所にてきて、微小クラックの芽となる。

こし、このときにはクラックの進展が遅いため、その初期過程を観察することができた。図3・2はその1例である。クラックは粒界に集まったボイドがつながることによって形成されることが分かる。オージェ分析によると、主クラックにつながっていない、内部に発生したクラックの表面には顕著な酸化物形成は見られないので、ボイドを形成した空孔は応力下で周辺から集まってきたものであって、表面の酸化に伴って作られたものではないことが分かる。また、クラック先端ではNi濃度が増加し、FeとCrの濃度が減少するという偏析が観測された。偏析の駆動力は明らかでないが、それが応力集中部に集まってきた空孔によって促進されていることは間違いない。クラック進展の活性化エネルギー(～1 eV)は粒界付近での空孔移動の活性化エネルギーとして妥当な値である。

有岡らは、さらに高温水中での炭素鋼(0.9 at%)の応力腐食割れ機構の解明に取り組んだ<sup>(12)</sup>。これはPWRの2次系配管の材料研究としての意味を持つだけでなく、ステンレス鋼で見られた空孔凝集による粒界割れをさらに明瞭に示すものとなった。

ステンレス鋼の場合と同様に、20～30%冷間圧延材から鈍い切り欠きをもつ試験片を切り出し、270～380°Cの範囲で約8000 hに及ぶ引張り試験を行って、割れの発生を観測した。水素添加水(4 ppm)中の応力腐食割れでも、気体(空気, Ar+H<sub>2</sub>)中でのクリープ破壊でも破面は粒界割れを示し、クラック進展速度は前者の方が約1桁速かった。切り欠きの前方の粒界に多数のボイドが観測され、これが粒界割れの芽となっていることが明瞭に観察された(図3・3)。ボイドはクラックからかなり(≥2 mm)離れたところまで分布していて、空気中よりも水中のほうが約2倍の密度をもっていた(図3・4)。これは水の還元によって生じた水素が水素誘起空孔を形成したことに起因するのであろう。ボイドの体積と密度から見積もられる空孔濃度は～10<sup>-3</sup>程度で、これは水素誘起空孔の濃度と考えて無理がない。空気中での粒界クリープの際に発生したボイドでは、もとなる空孔は塑性変形によって生じたものだろう。ボイドの分布は計算によ

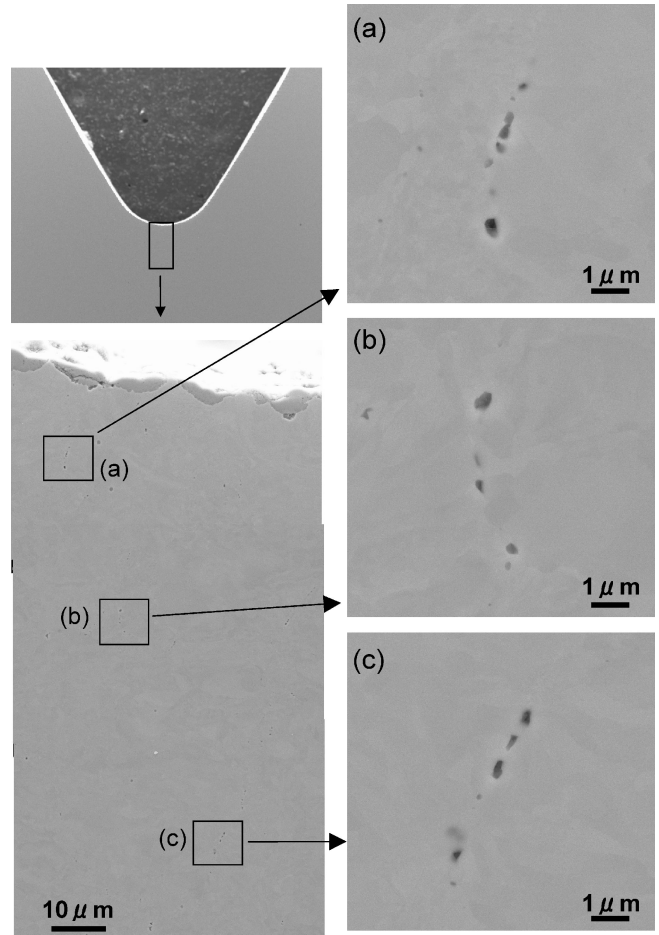


図3・3 30%冷間加工した炭素鋼の熱水中引張り試験(360°C, 8082 h)後に、切り欠き前方に見られたボイド列<sup>(12)</sup>。

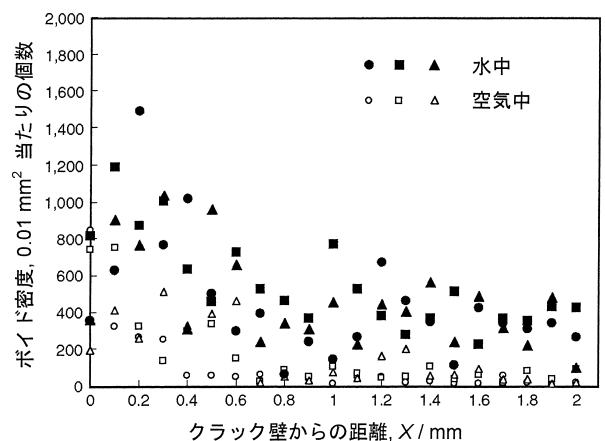


図3・4 30%冷間加工した炭素鋼の引張り試験(360°C, ~8050 h)後に、クラック前方に見られるボイド分布<sup>(12)</sup>。水中と空気中での試験後、クラック前方の3箇所についてボイド密度をクラック面からの距離の関数として測定した。水中の方が空気中よりもボイド密度が高い。

る応力分布とよく一致していて、空孔が応力分布に従って移動し、高応力部分に集まったことを示唆していた。

この実験によって、冷間加工した炭素鋼の応力腐食や空気

中でクリープ割れにおける潜伏期間(incubation time)は、空孔が凝集してボイドを形成し、それらが集まって粒界割れの芽となるまでに要する時間であることが明らかになったのである。

以上に述べたことを要約すると、純鉄とステンレス鋼(SUS304, SUS316)の高温水中での応力腐食割れはクリープ割れと同じ機構を共有する破壊現象であって、その機構は応力下で空孔が粒界に集まってボイドを形成し、それが連結することで内部に生じた微小クラックが更に連結してクラックが進行するものであると考えられる。クリープ割れよりも応力腐食割れのほうが速く起こるのは、水素との相互作用によって空孔が多量に生成するためとして理解される。

また、この現象に関連して、これまで実用鋼の粒界割れでもっぱら注目されてきた不純物偏析の背景には、水素誘起空孔による拡散促進効果が働いている可能性があることも指摘しておきたい。

### 3.3 鉄鋼の水素脆化

水素脆化には、鉄鋼に話を限っても、材料の組成と履歴、環境の違いなどによって多様な形があるので、その全貌を述べるのは筆者の任ではない。これは例えば南雲の近著<sup>(13)</sup>に譲ることとして、ここでは本稿の主題である水素誘起空孔との関わりについて主に述べる。実は、これが鉄鋼の水素脆化の本質に関わるものであることは、最近ようやく明らかになってきたところなのである。

水素脆化とは、水素の作用で破断応力の低下が起こる現象である。そこで研究対象が塑性変形の主役である転位と水素との相互作用に向けられ、その立場から多くの実験が行われ、モデルが提唱されてきた。

しかし、転位が全てではないことも、古くから知られていた。例えば多くの鉄鋼材料で見られる粒界割れでは、少なくとも高温領域での延性破壊については、ボイドの集積と連結という前項で述べたのと同じ現象が観測されているので、その根本は前項と同じく水素の存在下で空孔ができやすくなるところにあると、今では理解することができる。

問題は、水素脆化の本命、粒内割れの機構である。これについては、以前、固溶水素によって結晶格子の凝集力が低下するためとする仮説(原子間凝集力低下説)が提唱されたが<sup>(14)</sup>、如何せん、固溶度が低すぎる。応力集中による局所的な増大を最大限に取り入れてみても原子比で10 ppm程度にしかならないので、これによる凝集力低下は、あったとしても小さくて問題にならないだろう。また転位についても、水素が転位に強くトラップされ、転位の運動によって運ばれること、水素が転位の移動度を変化させること、水素が塑性変形を局在化させる傾向があること等々、多くのことが分かってきたが、これらは割れに至るまでの過程を記述するものであって、割れの発生機構については無力である。

水素脆化機構を理解するためには、まず凝集力低下や転位が主役という固定観念から解放されなくてはならない。

1981年、南雲・宮本は「鉄の水素脆性における破壊のミ

クロ過程とその機構」と題する論文の中で書いている<sup>(15)</sup>。「鉄の水素脆性研究の長い歴史の中で、塑性変形の役割が注目されるようになったのは最近のことであるが、鉄鋼の水素脆性での割れの発生・伝播はかなりの塑性変形を伴っているので、亀裂先端の曲率は鈍化し、応力集中は著しく緩和されていることが予想される。このような場合には(Griffithの)脆性破壊モデルをとること自体が適当ではなくなる。」これが、塑性変形に注目することで、鉄鋼の水素脆性における割れの発生・伝播のミクロな実体解明に迫っていく、南雲らの研究の始まりであった。

南雲らの割れ機構へのアプローチは、破面に注目することから始められた。その頃には、水素を添加した単結晶で見られるほぼ(110)面に沿う破面が微細な塑性変形を伴っていて、近接するすべり系が働くことによってできるものであることが知られていた<sup>(16)-(18)</sup>。一般に水素脆性破面はへき開面ではなく、延性破壊の特徴であるディンプル(細かな凹凸、さざなみ)構造でもなくて、筋模様(striation)またはフレーク状の独特な形をしている。その破面に現れた構造や変形帯は内部につながっており、そこには表面構造を反映したボイドの配列があることが見出された<sup>(16)(17)</sup>。それらの観察例を図3.5、図3.6に示す。のちに寺崎らは詳細な電顕観察を行って、破面に現れた微細な構造が~20 nmサイズのボイド配列によって作られていることを示した<sup>(19)</sup>。また、トリチウム・オートラジオグラフによって、変形帯に水素が集積していることも観察されていた<sup>(20)</sup>。

南雲らは、これらの観察結果を基にして、粒内割れもボイドの形成と連結によって起こるもので、そこに水素が関わっていることを示唆した<sup>(15)(16)</sup>。しかし、残念ながら、ボイドの成因を知ることはできなかった。ボイドが転位によって運ばれた水素の析出によるとする彼らの説明には無理があった。転位が運んでくる水素量は少なく、観測されるボイド体積には足りない。そもそも通常の条件下では、水素が気体として析出するほど過飽和になることは起こり得ないのだ。こうして、ボイドの成因が不明なまま、この研究は停滞を余儀なくされて、世上の関心は転位と水素の相互作用に逆戻りしてしまった。南雲らの研究が息を吹き返すには10年余り後の水素誘起空孔生成の登場を待たなくてはならなかったのだ。ここでは、それに到る歴史を辿るのは止めにし、直ちに本題に入ることにする。

水素脆化は「遅れ破壊」とも呼ばれるように、破断までに時間遅れを伴うという特徴をもつので、とくに室温付近での水素の挙動を知ることが重要になる。熱放出スペクトル測定の結果によると、FeおよびFe-C合金では空孔-水素クラスターからの放出ピークは100~200°Cにあり、さらに強いトラップ(たぶん転位、粒界)からの放出が~600°Cで起こる。格子間に固溶した水素は極めて移動しやすいので-220°C以下で放出されてしまう筈である<sup>(1-55)</sup>。Bcc構造をもつ鋼中でトラップされた水素の挙動もこれに近く、実際、冷間加工した共析鋼では約130°C<sup>(21)</sup>、マルテンサイト鋼では約100°Cに<sup>(22)</sup>水素放出ピークが観測されている。100~200°Cに放出ピークをもつ水素は、室温で徐々に移動して状態変化をする

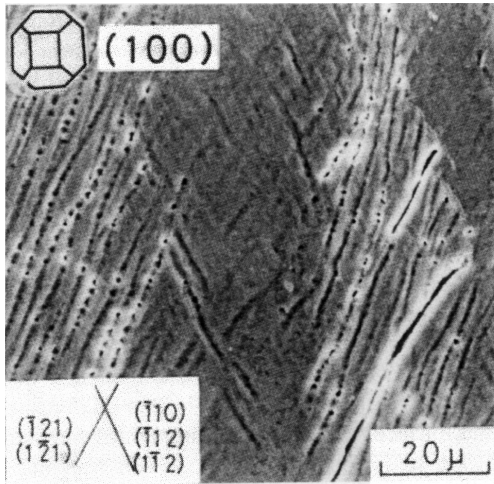


図3・5 Fe単結晶のほぼ(100)面に沿う破面のエッチピットによる観察<sup>(16)</sup>。交叉するすべり帯に沿ってエッチピットが並んでいる。

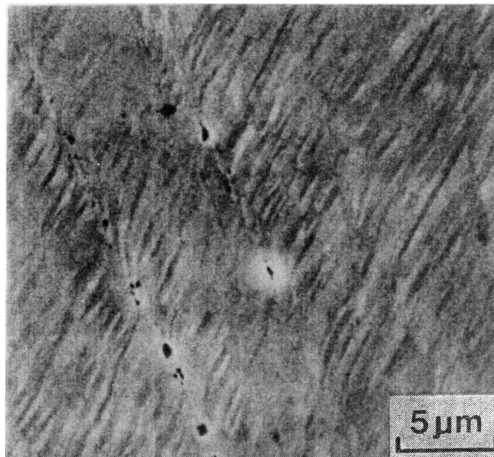


図3・6 Fe単結晶の(100)破面の観察<sup>(15)</sup>。変形帯に沿ってのボイドの生成が見られる。

ので、水素脆化の分野では「拡散性水素」と呼ばれている。

このように室温での水素は欠陥にトラップされた状態でしか存在できないため、鉄鋼の水素脆化の実験は水素を添加しながら塑性変形させるという方法で行われることが多い。このときに塑性変形で作られる空孔も、水素の存在下では空孔-水素クラスターとして多量に生成されるものと予測される。(1・3章で述べたように、Feでは空孔の生成エネルギーが2.0 eVであるのに対して、空孔-水素クラスター  $VacH_2$  の生成エネルギーは1.6 eVであるので、室温での熱平衡値はかなり大きくなる。) こうして「遅れ破壊」すなわち拡散性水素の作用の実体は、この空孔-水素クラスターが徐々に移動して集積し、ボイドを形成することであろうと考えられるようになった。

実際に水素の存在下でFeを塑性変形したときに点欠陥(空孔, 空孔-水素クラスター)が多量に生成されることを、トラップされる水素の熱放出測定によって示した高井らの結果を図3・7に示す<sup>(23)</sup>。実験は市販の99.98%Feを用いて行わ

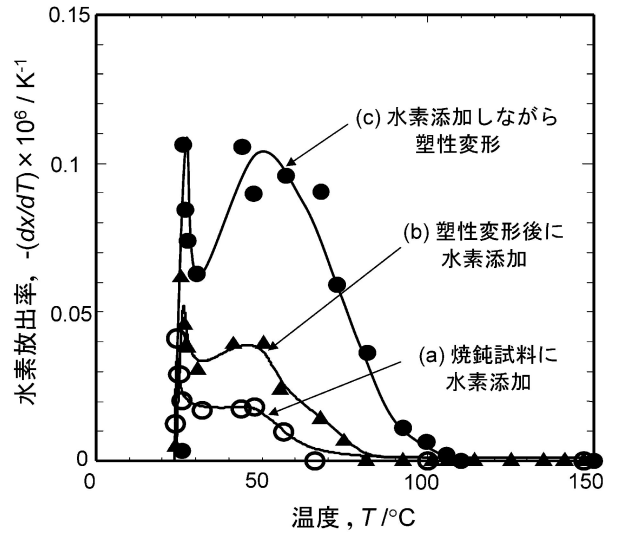


図3・7 Feの塑性変形に伴う水素熱放出スペクトルの変化<sup>(23)</sup>。(a)焼鈍試料に電解チャージしたとき、(b)大気中で20%塑性変形後に電解チャージしたとき、(c)電解チャージしながら20%塑性変形したとき。

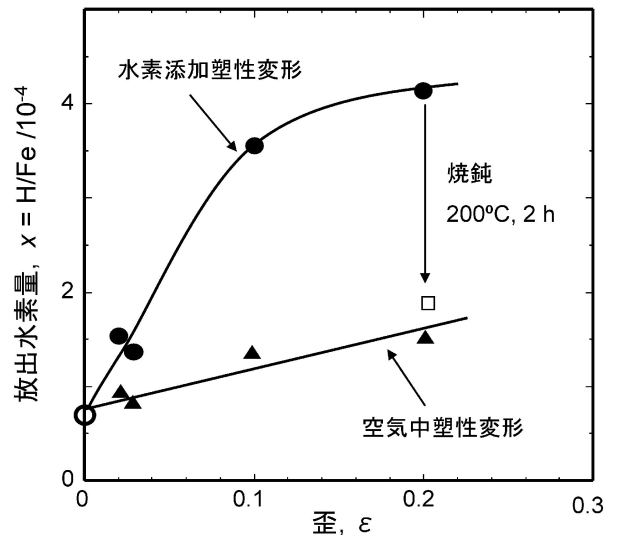


図3・8 Feの塑性変形に伴うトラップ水素量の変化<sup>(23)</sup>。電解チャージしながらの塑性変形では大気中での塑性変形よりも多量の水素がトラップされるが、その増分は200°C, 2hの焼鈍によって消滅する。

れた。図中(a)は焼鈍試料に水素を電解チャージしたときの放出スペクトル、(b)は大気中で20%塑性変形後に電解チャージしたとき、(c)は電解チャージしながら塑性変形したときの結果である。放出水素量は(a); 0.7, (b); 1.5, (c); 4.1 mass ppmであり、水素の存在下での塑性変形で明らかに多量の水素がトラップされている。これは多量の空孔が生成したことを示す結果でもある<sup>†</sup>。

<sup>†</sup> 前章までに述べた水素の熱放出測定では、試料中での拡散による遅れを避けるために試料サイズを十分に( $\sim 0.1$  mm)小さくしている。ところが、鉄鋼の水素脆化の分野での熱放出測定で

図3・8は塑性変形で作られる空孔濃度の水素の有無による違いを示す。水素による格子欠陥濃度の増加は歪とともに大きくなるが、10%以上で頭打ちになる傾向が見られる。また歪20%での水素による増加分は200℃、2hの熱処理によって消滅することも分かる。

これらの結果を踏まえて、高井らは、水素脆化への空孔と転位の寄与の大きさを評価する実験を行った。その結果を図3・9に示す。実験は水素チャージの有無によって引っ張り破断試験の途中除荷・熱処理の効果がどのように変化するかを比較している。(A)は除荷後ただちに再負荷した場合で、水素による大きな破断歪みの低下が起こっている。この場合、水素をチャージしないとき(a)も、したとき(b)も中断による変化はほとんど見られない。(B)は除荷時に30℃、168hの時効を行ったときである。(b)では中断後の水素チャージを止めている。このとき中断前に添加された水素は室温時効によってなくなる筈だが、水素を添加した効果は中断後も残っていて、硬化と破断歪みの低下が生じている。これは、水素は無くても水素と塑性変形によって形成された格子欠陥があれば延性低下は起こるのだということを示している。(C)は除荷時に200℃、2hの熱処理を行なった場合である。(b)では中断後の水素添加を止めている。このとき中断までに水素添加をした効果は全く消滅している。この熱処理では、空孔-水素クラスターは分解して水素と空孔は消滅するが、歪(転位)は除去されない筈である。(なお、(B)、(C)で中断後に硬化が見られるのは、その間にたぶんC原子による転位の固着が起こったためと考えられるが、これは水素脆化と関係がないので立ち入らない。)

同種の実験はNi合金・インコネル625についても行われて、ほぼ同様の結果が得られている<sup>(23)</sup>。

これらの結果は、水素脆化には水素そのものではなく、水素によって導入された空孔が効いていることを明らかに示している。

この結論は、低温の脆性破壊領域ではもちろん成り立たないが、多くの鉄鋼材料は通常の環境で延性破壊を起こすので、かなり一般的に成り立つと言ってよい。すなわち、多くの場合に、固溶水素や転位は水素脆化の主役ではなくて、空孔こそが主役であることを、この実験は簡明直截に示したものとと言えるだろう。

締めくくりとして、空孔が凝集してポイドを形成する過程を、もう一度考察しておこう。

ポイド形成の初期過程についての有力な情報源は陽電子消滅実験である。陽電子は空孔型の欠陥にトラップされてから消滅するのだが、その寿命が空孔集合体のサイズが大きくな

は5~10mm径の丸棒など、かなり大きな寸法の試料が使われていることが多いので注意を要する。拡散時間は試料サイズの2乗に比例するので、このようなサイズの試料からの放出ピークは、昇温速度をいくら遅くしても高温側にずれてしまい、放出ピーク温度を前章に述べた物理的意味を持つものとして扱うことはできなくなってしまう。試料形状についてのこの慣習ゆえに、報告された数多くの熱放出測定データが十分に活用できないものになっているのは残念なことである。なお、ここに引用した高井らの実験<sup>(24)</sup>では、この点に十分な配慮がなされている。

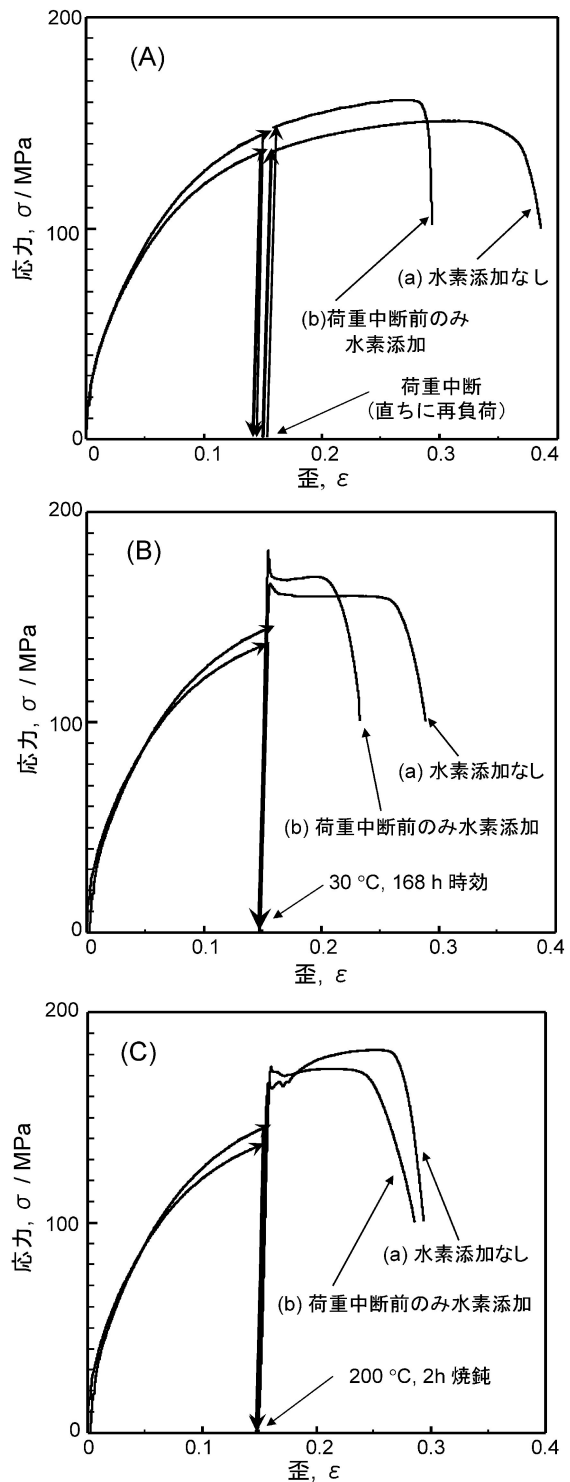


図3・9 Feの引っ張り破断試験における加重と水素添加の中断効果<sup>(23)</sup>。(A)加重を中断後、ただちに再負荷したとき。(a)水素チャージをしない場合、(b)水素チャージをした場合。いずれも中断の効果は全く認められない。(B)加重中断時に30℃、168hの時効を施したとき。(a)水素チャージをしない場合、(b)水素チャージは中断前のみ行い、中断後は止めている。添加された水素は室温時効によってなくなっている筈だが、脆化は起こっている。(C)加重中断時に200℃、2hの焼鈍を施したとき。(a)水素チャージをしない場合、(b)水素チャージは中断前のみ行い、中断後は止めている。水素脆化は消失している。

るにつれて長くなることを利用するのである。図3・10に示すAlとFeについての計算結果<sup>(24)</sup>によると、単一空孔での寿命 $\sim 100$  ps ( $1 \text{ ps} = 10^{-12} \text{ s}$ )は空孔15個の集合体では $\sim 400$  psまで長くなる。Fe中の単一空孔の寿命の実測値は175 psなので<sup>(25)</sup>、絶対値にこの程度の誤差はあるにせよ、大きな集合体での陽電子寿命は400 $\sim$ 500 psになると考えてよいだろう。

図3・11は $-196^\circ\text{C}$ で塑性変形した高純度Feでの焼鈍に伴う陽電子寿命の変化である<sup>(25)</sup>。陽電子消滅は $-70^\circ\text{C}$ 以下では単一の寿命 $\tau_1 = 160$  psで記述されるが、 $-70^\circ\text{C}$ 以上では長寿命( $\tau_2 \geq 280$  ps)成分が現れてくる。 $\tau_2$ は温度が高くなるにつれて長くなるが、この成分は約 $300^\circ\text{C}$ で消滅する。

この結果は次のように理解される。 $-70^\circ\text{C}$ 以下では大部分の陽電子は塑性変形で作られた単一空孔にトラップされているが、 $-70^\circ\text{C}$ 以上では空孔の移動で作られた集合体にトラップされるようになる。また、約 $300^\circ\text{C}$ で長寿命成分が消失するのは、空孔集合体が分解・消滅することを表している。なお、短寿命成分が緩やかな温度変化をするのは、単一空孔での消滅(寿命 $\sim 175$  ps)、転位での消滅(寿命 $\sim 140$  ps)、完全結晶での消滅(寿命 $\sim 110$  ps)の割合が温度によって変化するためとして理解される。

その後、榊らは塑性変形前に水素チャージをした場合としない場合について同様の実験を行って、水素添加の効果を調べた<sup>(26)</sup>。観測された寿命は400 $\sim$ 500 psとかなり長く、大きな空孔(空孔-水素クラスター)集合体が形成されていることを示していた。

このポイド形成過程を空孔の拡散係数から考察してみよう。室温での拡散係数の値 $D_v = 10^{-5} e^{-0.55 \text{ eV}/kT} \sim 6 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ から、1分間の拡散距離は約 $2 \mu\text{m}$ となり、塑性変形で作られた濃度 $10^{-7} \sim 10^{-5}$ の空孔が集まってポイドを形成すると、約 $7 \mu\text{m}$ 間隔でさしわたし約100原子くらいのポイドができることになる。空孔-水素クラスターでは、拡散係数が約3桁小さくなるので、1分間では平均間隔 $\sim 0.3 \mu\text{m}$ でさしわたし $\sim 10$ 原子、1時間では平均間隔 $\sim 3 \mu\text{m}$ でさしわたし $\sim 100$ 原子のポイドができることになる。この値は一般的な核形成を仮定した場合であるが、実際には応力集中部に集まるので、ポイドの密度は局所的に大きくなる。いずれにせよ、空孔が1 $\sim$ 60 minの間にさしわたし $10 \sim 100$ 原子のポイドを形成するという事は、陽電子消滅や透過電顕観察の結果とよく合っている。

この考察から、第1・3章に述べたFe試料の高水素圧処理で見られた $160^\circ\text{C}$ の水素放出ピークは単一空孔からの解放ではなくて、空孔集合体(ポイド)から解放された水素だったことが分かる。高井らの実験での $200^\circ\text{C}$ 熱処理による水素脆化の消失は、陽電子の長寿命成分が $200 \sim 300^\circ\text{C}$ で消失することに対応している。1・3章で述べたように、面心立方金属Ni, Fe-Ni合金, Cu, Ptでのポイドからの水素放出が $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ という高温で起こるのに対して、Feの場合にはそれが $200 \sim 300^\circ\text{C}$ で起こるのは、鉄中での空孔と水素の拡散が著しく速く起こるためである。空孔と水素の消滅過程を知るとは、今後の重要な研究課題として残されている。

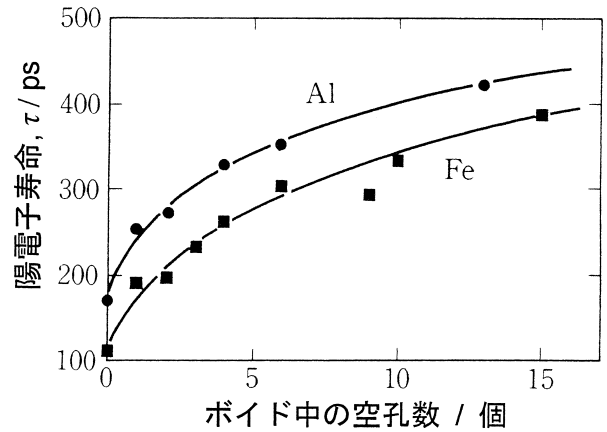


図3・10 空孔クラスターで消滅する陽電子の寿命。有効媒質近似による計算結果<sup>(24)</sup>。クラスターに含まれる空孔数が多くなる(クラスターが大きくなる)につれて陽電子寿命は長くなる。

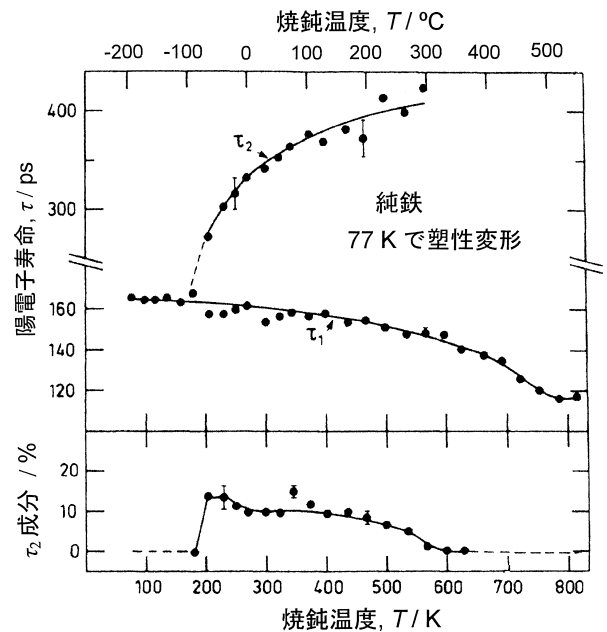


図3・11 60%冷間圧延したFe中での陽電子消滅。等時焼鈍に伴う陽電子寿命の変化<sup>(25)</sup>。長寿命( $\tau_2$ )成分が空孔クラスターでの消滅を表す。

歴史的に見れば、延性破壊がクラック先端付近でのポイドの生成・連結によって起こることは古くから知られていた。当初、ポイドは析出物などの異相境界に生じるものとされていたが、純金属多結晶での同相境界でも、さらには単結晶でも生じることが知られて、その成因が問題とされるようになった<sup>(27)</sup>。そして1975年、LylesとWilsdorfはAgの延性破壊の電顕観察をもとにして、ポイドは塑性変形で生じた空孔が集まってできたものであろうと推論した<sup>(28)</sup>。この推論は、その後、実験<sup>(29)(30)</sup>と理論<sup>(31)</sup>によって支持されて今日に至っている。

南雲らによる研究は、これらの延性破壊の研究と並行して進められていて、鉄鋼の水素脆性における破断機構は本質的に延性破壊であり、水素脆化はそのポイド形成過程に水素が



影響することで起こることを明らかにしたのである。一方、有岡らの研究は、原子炉内という特定の環境での実用材料の応力腐食について、その延性破壊に及ぼす熱水の効果を明らかにしたと言ってよい。いずれも水素誘起空孔の凝集がもたらした効果である。

### 3.4 おわりに

筆者らが水素による超多量空孔生成の現象を発見してから、すでに4半世紀が過ぎた。もちろん、不純物原子との間に引力相互作用が働くときに空孔の熱平衡濃度が増大することは、点欠陥の分野ではよく知られており、それ自体には別に新味はない。水素が特別なのは、金属中に比較的容易に入出力でき、しかも極めて動きやすいことである。そのために、水素雰囲気中では水素をトラップした空孔が多量に生成され、こうして導入された空孔-水素クラスターは金属中を動き回ることができる。通常の不純物原子では、空孔は不純物にトラップされて動けなくなるのに対して、水素の場合にはそれをトラップしても空孔は動くことができるのだ。

こうして、1980年代に核融合炉でのプラズマ-壁相互作用に関連して始められた水素と欠陥の相互作用の研究は、水素による超多量空孔生成の発見を経て、金属材料の性質に大きな影響を及ぼすものとして次第に認識されるようになった。そして今、永年の懸案であった水素脆性と応力腐食割れも、その枠組みの中で理解されようとしている。

水素脆化の研究は、まだ転位に及ぼす水素の効果に関するものが圧倒的に多くて、ここに述べた空孔機構は正当に評価されているとは言い難いが、南雲らによって推し進められてきたこの研究は、いずれは水素脆性の分野にパラダイムシフトをもたらすに違いないと筆者は信じている。それによって水素脆化や応力腐食割れなどの難問への究極的な回答が得られることを願っている。

それにもまして、とくに若い読者への願いは、これらの研究の活路が金属学・金属物理学の基礎的な研究の蓄積によって開けたことを知って欲しいのだ。学問は目先の応用だけを指すべきではない、これが本文を通じて老生が伝えたいメッセージなのである。

有岡孝司(原子力安全システム研究所)、高井健一(上智大理工)の両氏には、とくに3・2、3・3章について有益なコメントを頂いた。また亀掛川卓美(高エネルギー研)、岡野達雄(東大生研)、松田均(兵庫県立大)の諸氏には中央大学退職後に引き続き研究の便宜を提供していただいた。記してお礼を申し上げたい。(完)

### 文 献

(1) Y. Shimomura, S. Yoshida: J. Phys. Soc. Jpn., **22**(1967), 319.  
 (2) Y. Shimomura, K. Yamakawa, K. Kitagawa, H. Oda: Point Defects and Defect Interactions in Metals: J. Takamura, M.

Doyama, M. Kiritani, eds., University of Tokyo Press (1982), 712.  
 (3) D. Tanguy, M. Mareschal: Phys. Rev. B, **72**(2005), 174116.  
 (4) H. K. Birnbaum, C. Buckley, F. Zaides, E. Sirois, P. Rosenak, S. Spooner: J. Alloys Compd., **253-254**(1997), 260-264.  
 (5) D. S. Dos Santos, S. S. M. Tavares, S. Miraglia, D. Fruchart, D. R. Dos Santos: J. Alloys Compd., **356-357**(2003), 258-262.  
 (6) 横田沙織: 中央大学修士論文, (2005).  
 (7) E. Yagi, N. Higami, A. Takebayashi, T. Hayashi, Y. Murakami, S. Koike, K. Ogiwara: J. Phys. Soc. Jpn., **79**(2010), 114601.  
 (8) K. O. E. Henriksson, K. Nordlund, A. Krasheninnikov, J. Keinonen: Appl. Phys. Lett., **87**(2005), 163113.  
 (9) J. B. Condon, T. Schober: J. Nucl. Mater., **207**(1993), 1-24.  
 (10) K. Arioka, T. Yamada, T. Terachi, T. Miyamoto: Corrosion, **64**(2008), 691-706.  
 (11) P. L. Andresen, T. M. Angeliu, W. R. Catlin, L. M. Young, R. M. Horn: CORROSION/2000, paper no. 203, Houston TX, Nace International, (2000).  
 (12) K. Arioka, T. Miyamoto, T. Yamada, T. Terachi: Corrosion, **66**(2010), 015008.  
 (13) 南雲道彦: 水素脆性の基礎, 内田老鶴圃, (2010).  
 (14) R. A. Oriani, H. Josephic: Acta Metall., **22**(1974), 1065-1074.  
 (15) 南雲道彦, 宮本勝良: 日本金属学会誌, **45**(1981), 1309-1317.  
 (16) M. Nagumo, H. Morikawa, K. Miyamoto: Hydrogen in Metals, Suppl. Trans. JIM, **21**(1980), 405-408.  
 (17) T. Takeyama, H. Takahashi: Hydrogen in Metals, Suppl. Trans. JIM, **21**(1980), 409-412.  
 (18) S. Hinotani, F. Nakasato, F. Terasaki: Hydrogen in Metals, Suppl. Trans. JIM, **21**(1980), 421-424.  
 (19) F. Terasaki, T. Kawakami, A. Yoshikawa, N. Takano: Rev. Metall., (1998), 1519-1529.  
 (20) I. Taguchi: Hydrogen in Metals, Suppl. Trans. JIM, **21**(1980), 225-228.  
 (21) 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.  
 (22) M. Nagumo, M. Nakamura, K. Takai: Metall. Mater. Trans., **32A**(2001), 339-347.  
 (23) K. Takai, H. Shoda, H. Suzuki, M. Nagumo: Acta Mater., **56**(2008), 5158-5167.  
 (24) M. J. Puska, R. M. Nieminen: J. Phys. F, **13**(1983), 333.  
 (25) A. Vehanen, P. Hautojärvi, J. Johansson, J. Yli-Kauppila, P. Moser: Phys. Rev. B, **25**(1982), 762-780.  
 (26) K. Sakaki, T. Kawase, M. Hirato, M. Mizuno, H. Araki, Y. Shirai, M. Nagumo: Scripta Mater., **55**(2006), 1031-1034.  
 (27) R. W. Bauer, H. G. F. Wilsdorf: Scripta Metall., **7**(1973), 1213-1220.  
 (28) R. L. Lyles, H. G. F. Wilsdorf: Acta Metall., **23**(1975), 269-277.  
 (29) H. G. F. Wilsdorf: Acta Metall., **30**(1982), 1247-1258.  
 (30) Q. Z. Chen, W. Y. Chu, Y. B. Wang, C. M. Hsiao: Acta Metall. Mater., **43**(1995), 4371-4376.  
 (31) A. M. Cuttinño, M. Ortiz: Acta Mater., **44**(1996), 427-436.



深井 有

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★  
 1963年 東京大学大学院数物系研究科物理学専攻博士課程修了(理学博士)  
 1963年より 中央大学理工学部物理学科専任講師、助教授、教授をへて  
 2005年 定年退職、名誉教授となる  
 その間、イリノイ大学(米)、グルノーブル大学、エコーポリテクニク(仏)、ローマ大学(伊)ほか、国内の多くの大学・研究所の客員を勤めた。  
 専門分野: 金属-水素系の物性、格子欠陥、拡散、高圧物性、地球科学

◎現在も高エネルギー加速器研究機構・物質構造研究所、東大生産技術研究所、兵庫県立大学等と研究協力を行っている。最近、「気候変動とエネルギー問題—CO<sub>2</sub>温暖化論争を超えて」(中公新書)を著した。

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★