九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

水素環境下におけるFe, Ni, Cu基合金の疲労き裂進展特性とその微視的機構に関する研究

小川, 祐平

https://hdl.handle.net/2324/2236231

出版情報：Kyushu University, 2018, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：

KYUSHU UNIVERSITY

水素環境下における Fe，Ni，Cu 基合金の
疲労き裂進展特性とその微視的機構に関する研究

平成 31 年

小川 祐平

目次

第 1 章　序論 1
1.1　本研究の背景 1
1.1.1　化石燃料から水素エネルギーへ 1
1.1.2　日本国内における水素利用技術推進の沿革 1
1.1.3　燃料電池自動車および水素インフラの普及状況と課題 2
1.1.4　高圧水素機器における水素脆化現象の重要性 2
1.2　水素脆化研究の歴史とこれまでに提案されてきた微視的メカニズム 5
1.2.1　原子間結合力低下説（Hydrogen-enhanced decohesion; HEDE） 6
1.2.2　種々の格子欠陥と水素との相互作用（Hydrogen-defect interactions） 14
1.3　水素環境下における各種金属のマクロな機械的性質 44
1.3.1　引張特性と破壊靭性値に及ぼす水素の影響 44
1.3.2　疲労き裂進展特性に及ぼす水素の影響 48
1.4　本研究の概要と目的 67

第 2 章　水素ガス環境中における BCC 鉄の疲労き裂進展特性とその微視的メカニズム . . 76
2.1　緒言 76
2.2　供試材および実験方法 76
2.2.1　供試材および試験片 76
2.2.2　疲労き裂進展試験 77
2.2.3　観察および分析方法 77
2.3　実験結果および考察 79
2.3.1　マクロな疲労き裂進展特性 79
2.3.2　各環境下における破面様相 81
2.3.3　水素ガス中における粒界破面の形成機構とそのき裂進展速度に対する役割 81
2.3.4　擬へき開破面の形成に伴う疲労き裂進展加速メカニズム 92
2.4　結言 104

第 3 章　準安定オーステナイト系ステンレス鋼の疲労き裂進展特性に及ぼす内部水素と外部水素の影響 109
3.1　緒言 109
3.2　供試材および実験方法 110
3.2.1　供試材および試験片 110
3.2.2　水素チャージ方法 112

3.2.3　疲労き裂進展試験 112
3.2.4　試験片中の飽和水素濃度の予測 112
3.2.5　昇温脱離分析による水素量測定 114
3.2.6　観察および分析手法 114
3.3　実験結果および考察 116
3.3.1　マクロな疲労き裂進展速度に及ぼす内部水素と外部水素の影響 116
3.3.2　水素チャージおよび未チャージ試験片中の残留水素量 116
3.3.3　内部水素と外部水素による破面形態の変化 117
3.3.4　試験片側面におけるすべり線様相の変化 117
3.3.5　EBSD によるき裂周辺の変形挙動および相変態挙動の分析 118
3.3.6　ECCI を用いたき裂先端におけるミクロな変形組織の可視化 128
3.3.7　内部水素による変形モードの変化とマルテンサイト変態の抑制 129
3.3.8　内部・外部水素試験におけるき裂先端への水素侵入，相変態および
破壊プロセス 131
3.3.9　外部水素環境における水素誘起 γ 相安定化の有効性 132
3.3.10　き裂先端における組織の微細化とマルテンサイト相の破壊 132
3.4　結言 133

第 4 章　析出強化型 Ni 基超合金 Alloy718 の引張特性と疲労き裂進展特性に及ぼす内部水素と外部水素の影響 137
4.1　緒言 137
4.2　析出物の生成機構と析出強化のメカニズム 138
4.3　供試材および実験方法 140
4.3.1　供試材および Alloy 718 における析出過程 140
4.3.2　SSRT 試験 143
4.3.3　疲労き裂進展試験 143
4.3.4　破面観察およびき裂進展経路の電子顕微鏡分析 143
4.4　実験結果および考察 144
4.4.1　外部水素 SSRT 試験における延性低下挙動 144
4.4.2　外部水素による破面様式の変化 146
4.4.3　内部水素 SSRT 試験における延性低下挙動 150
4.4.4　内部水素による破面様式の変化 150
4.4.5　SSRT 試験結果に関するまとめ 155
4.4.6　疲労き裂進展速度に及ぼす内部水素と外部水素の影響 156
4.4.7　疲労き裂進展の加速と微視的破壊機構との対応 158

4.4.8　EBSD による結晶学的き裂進展経路の分析 163
4.4.9　外部水素試験における粒界き裂の進展メカニズム 164
4.4.10　内部水素試験におけるすべり面き裂の進展メカニズム 171
4.5　結言 179

第 5 章　高圧水素ガス環境中における高強度析出強化型ベリリウム銅合金の耐水素脆化特性 185
5.1　緒言 185
5.2　供試材および実験方法 187
5.2.1　供試材およびベリリウム銅合金における析出過程 187
5.2.2　実験方法および試験片形状 190
5.3　実験結果および考察 193
5.3.1　水素固溶度および拡散係数 193
5.3.2　引張特性 194
5.3.3　*S-N* 特性 197
5.3.4　疲労き裂進展特性 201
5.3.5　平面ひずみ破壊靭性値 205
5.4　結言 207

第 6 章　総括 212

第 1 章　序論

1.1 本研究の背景

1.1.1 化石燃料から水素エネルギーへ

18 ~ 19 世紀にかけ英国を皮切りとして起こった産業革命を発端とし，人類はその文明の発展の大部分を石炭・石油を代表とする化石燃料と共に歩んできた．しかしながら時代は 21 世紀へと突入し，地球温暖化をはじめとした環境問題，また化石燃料枯渇への懸念等を背景とし，化石燃料に依存したエネルギー構成からの脱却が近年世界中で強く求められるようになってきている．我が国日本においては，2010 年 6 月に第 3 次エネルギー基本計画が経済産業省により策定され[1]，上記課題の解決に向けて原子力エネルギーの利用推進が図られたが，2011 年 3 月 11 日に発生した東日本大震災，ならびにそれに伴う福島第一原子力発電所の放射性物質漏洩事故を受け，原子力発電に関する安全神話は瞬く間に崩壊した．これに伴い，より安全，クリーンかつ持続可能な代替エネルギーへの転換が政府機関および産業界の両側面から推進され，国内外を問わず新エネルギー開発に向けた動向がより顕在化するようになった．

このような背景の中，現在最も注目を集めているエネルギーの一つとして挙げられるのが水素エネルギーである．水素は水や有機物質をはじめとした化合物として地球上に最も多く存在する元素であり，通常は水蒸気改質法や部分酸化法といった化石燃料からの製造プロセスにより水素分子として精製されるが，その他にも製油所・製鉄所等における精錬過程の副産物として産業界に多様に存在している物質である．水素をエネルギー源として活用する場合，大気との燃焼反応による熱，または酸素との化学反応により得られる電気としてエネルギーを抽出する．前者は主に航空宇宙ロケット用の液体水素燃料，後者はいわゆる燃料電池として広く知られているが，これらの最大のメリットは，エネルギー変換の際に温室効果ガスである二酸化炭素や酸素窒化物等の大気汚染物質を一切排出しないところにある．また，水素と同様に化石燃料や原子力に代わるエネルギー源として，太陽光発電や風力発電等の自然エネルギーが取り上げられているが，気象条件によるエネルギー供給の不安定性，さらには余剰電力の輸送，貯蔵が困難であることが従来から問題視されてきた．一方で，自然エネルギーが豊富な地域で得られた余剰エネルギーを水の電気分解を利用して水素へと変換することで，気体・液体・固体の形で 2 次エネルギーとして遠隔地へと容易に輸送することが可能となる．このように水素はエネルギーキャリアとしても高いポテンシャルを有しており，ここまで述べた多数のメリットを受けて特にこの数十年間，日本をはじめ北米・欧州各国ではその普及拡大に関する取り組みが国家プロジェクトとして位置付けられてきた．特に日本においては，東日本大震災以降 2 度にわたるエネルギー基本計画の改訂がなされ[2,3]，その中で水素エネルギー普及に対する緊急性も大きく変動した．

1.1.2 日本国内における水素利用技術推進の沿革

日本国内における水素エネルギー利用への取り組みは，1973 年の第 1 次オイルショックを機に策定されたサンシャイン計画（1974 年）およびムーンライト計画（1978 年）に端を発する．サンシャイン計画は日本国内におけるエネルギー自給率の向上，エネルギーの安定供給，さらにはクリーンで持続可能なエネルギー利用技術の開発を目指し，通商産業省工業技術院（現　産業技術総合研究所）が予算規模 5000 億円をかけて取りまとめた長期的プロジェクトであり，その研究開発の 4 つの柱（太陽エネルギー，地熱エネルギー，石炭エネルギー，水素エネルギー）の一つとして水素エネルギーが取り入れられた[4]．これら 2 つのプロジェクトは 1993 年策定のニューサンシャイン計画へと統合され 2002 年に終了，後に複数の府省によるプロジェクトにより引き継がれることとなった．この間，水素エネルギー利用に関連した技術開発の中核を担ってきたのは，1980 年に設立された新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）であった．同機関では 1993 年のニューサンシャイン計画発足と同時に，その一環として「水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術研究開発（World Energy Network; WE-NET）」プロジェクトを始動．発展途上国に豊富に存在する未利用の再生可能エネルギーを，水素を媒体として遠隔地へと輸送・貯蔵・利用するための技術開発やシステム設計，バリューチェーンの構築を主目的とし，2002 年のプロジェクト満了まで活動を継続してきた[4,5]．また，その後 2000 年代以降は基軸となる事業対象が定置型燃料電池，燃料電池自動車（Fuel Cell Vehicle; FCV）および水素インフラの普及拡大へと移行され，開発と実証試験が行われている．主な成果として 2005 ~ 2009 年まで実施され

た定置用燃料電池大規模実証事業では，約 3300 台の固体高分子型燃料電池（PEFC）が実証試験され，2009 年には家庭用コジェネレーションシステム（通称エネファーム）を世界に先駆けて市場導入することに成功した[6]．一方で FCV と水素インフラに関しては NEDO 事業に加え，経済産業省主導の「水素・燃料電池実証プロジェクト（Japan Hydrogen & Fuel Cell Demonstration Project; JHFC）」に基づいて実証試験が行われてきた[6,7]．2002～2005 年に実施された第 1 期 JHFC では，トヨタ自動車やダイムラー等国内外の主要自動車メーカーの参画により主として 35 MPa の高圧水素タンクを搭載した FCV が試作，およびそれに水素を充填するための 35 MPa 水素ステーション 12 か所が東京都内，横浜，川崎などの首都圏を中心として設置され，公道走行試験によって FCV の高いエネルギー効率が証明された．また 2006 ~ 2010 年の第 2 期では航続距離向上に向け FCV の水素充填圧力が 70 MPa に引き上げられることに加え，70 MPa 水素ステーションの増設を経て実用化に向けた課題の明確化，ならびに規格・法規・基準作成のためのデータ取得が図られた．

1.1.3 燃料電池自動車および水素インフラの普及状況と課題

JHFC プロジェクトによる豊富な実績を踏まえ，2010 年前後を境に国内での FCV と水素インフラ普及に向けた動きは急激に加速する動きを見せつつある．具体的な普及拡大プランとして，燃料電池実用化推進協議会（Fuel Cell Commercialization Conference of Japan; FCCJ）は 2010 年 3 月，FCV と水素ステーションの普及に向けたシナリオを発表した（Fig. 1-1）[8]．このシナリオでは 2010 年までの JHFC プロジェクト期間をフェーズ 1（技術実証），2015 年までをフェーズ 2（社会実証），2016～2025 年をフェーズ 3（普及初期）およびそれ以降をフェーズ 4（本格普及）として位置付け，フェーズ 2 終了時において商用水素ステーション 100 箇所の設置，さらにフェーズ 3 終了時において 200 万台の FCV と 1000 箇所程度のステーションの普及を目指している．また，経済産業省が設置した水素・燃料電池戦略会議では 2014 年 6 月に「水素・燃料電池戦略ロードマップ」を公表し，特に FCV に関しては 2025 年頃までにハイブリッド型自動車と同程度の低価格化を実現することを具体的な目標として掲げている（Fig. 1-2）[9]．これらのロードマップに従い，トヨタ自動車は 2014 年 12 月に世界初の市販型 FCV である MIRAI を市場に投入した（Fig. 1-3 (a)）[10]．またそれに遅れること 1 年 3 ヵ月，本田技研工業からは CRARITY FUEL CELL が 2016 年 3 月に発売されている（Fig. 1-3 (b)）[11]．しかしながら，これら既存の市販型 FCV の普及状況は現時点で芳しくはなく，経済産業省が定めた目標に対して大幅な遅れをとっている．普及の妨げとなっている主な要因は，FCV 本体の価格が通常のガソリン車や電気自動車と比較して極めて高価であることに加えて，燃料供給のための水素ステーションの建設費用が高くその設置が進んでいないこと，さらにはコストを削減しつつもこれらの機器を安全に設計し，使用するための基準・標準化の整備が遅れていることである．実際のところ，2015 年までに 100 箇所の整備を謳っていた国のロードマップに対し，国内の商用ステーションの数は移動式のものも含めて，2018 年春に 3 年遅れでようやく 100 箇所に到達した．これらの遅れを解消し，将来的な水素社会の構築を実現させるためには，FCV および水素インフラのコスト削減と安全設計に向けた数々の技術的課題の解決が必要不可欠である．本論文では，種々の技術的課題の中でも特に水素機器の安全設計に目を向け，水素の侵入により金属材料の強度特性が劣化する現象，いわゆる水素脆化（Hydrogen Embrittlement）に着目する．

1.1.4 高圧水素機器における水素脆化現象の重要性

現行規格である充填圧力 70 MPa の FCV や水素ステーション中では，水素ガス蓄圧器や車載タンクを含め，これらの水素貯蔵容器と燃料電池本体とを繋ぐ配管やバルブ，あるいは水素ガス圧縮機や水素ガスプレクーラーといった様々な箇所において，金属材料製の部品が高圧の水素ガスに直接曝されることとなる．気相状態の水素分子は材料表面への物理吸着，化学吸着，金属表面との触媒作用による水素原子への解離という種々のプロセスを経て金属材料内部へと拡散・侵入し，容易に材料の強度・延性低下，すなわち水素脆化を引き起こす．水素脆化現象が見出され，論文として世に公表されたのは実に 1 世紀半近く前のことである[12]が，それ以来この現象は大気中の水分に起因した水素侵入による鋼材溶接部の低温割れ，あるいは橋梁の建設に使用された高力ボルトの遅れ破壊等[13,14]として構造物の破壊事故を引き起こし，その都度原因究明と

再発防止のための策が講じられてきた．そして水素機器の社会への浸透開始により，高圧ガスとしての水素の貯蔵や輸送が必須となってきている現在，水素脆化による新たな破壊事故の危険性が生じている．高圧水素ガスが引き起こした日本国内での事故事例の代表として，2005 年開催の愛知万博の最中に起きた燃料電池バス用水素ステーションでの事故が挙げられる．オーステナイト系ステンレス鋼 SUS316L 製のフレキシブルホース内部から曲げ疲労によって疲労き裂が進展し，ホースの壁部を貫通，水素ガスが漏洩するに至った[15]．また，米国カリフォルニア州エメリービル市では 2012 年, 水素脆化に鋭敏な材料であるマルテンサイト系ステンレス鋼 440C 製の水素ガス蓄圧器用放出弁が破損し，漏洩した水素ガスが水素ステーションでの火災を引き起こす事故が発生した[16]．このような重大事故防止のため，現在，上述したような直接水素ガスに触れる金属部材用の材料選定に対する制約は非常に厳格なものとなっている．しかしながら，FCV と水素インフラの低コスト化という目標の達成に向けて，多少の水素脆化感受性を許容しつつもさらに安価な材料，高強度な材料へと選択の幅を拡大することへの需要が近年高まっており，そのためには種々の金属材料中における水素脆化のミクロな機構を解明すること，またそれを基に学術的観点から適切な材料選定と安全使用の指針を確立することが不可欠である．

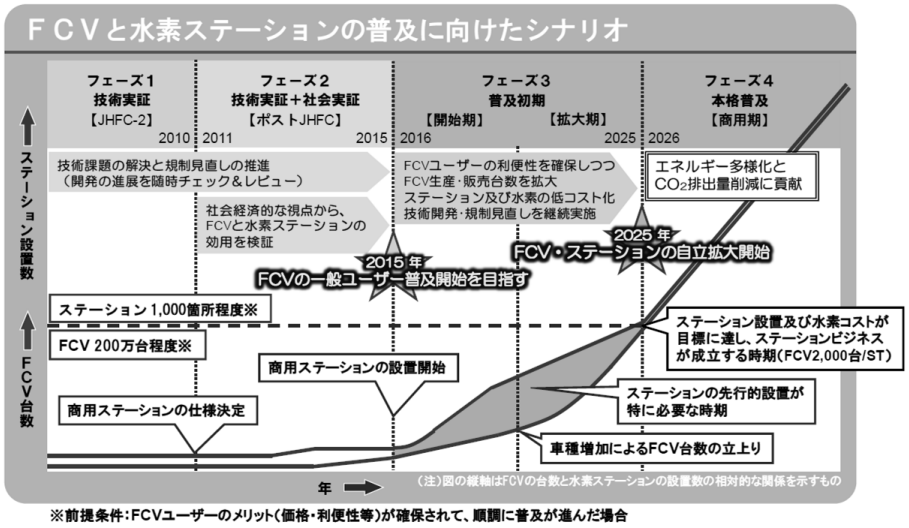


Fig. 1-1 Scenario for the commercialization of fuel cell vehicles (FCVs) and hydrogen refueling stations constructed by Fuel Cell Commercialization Conference of Japan (FCCJ) in 2010 [8].

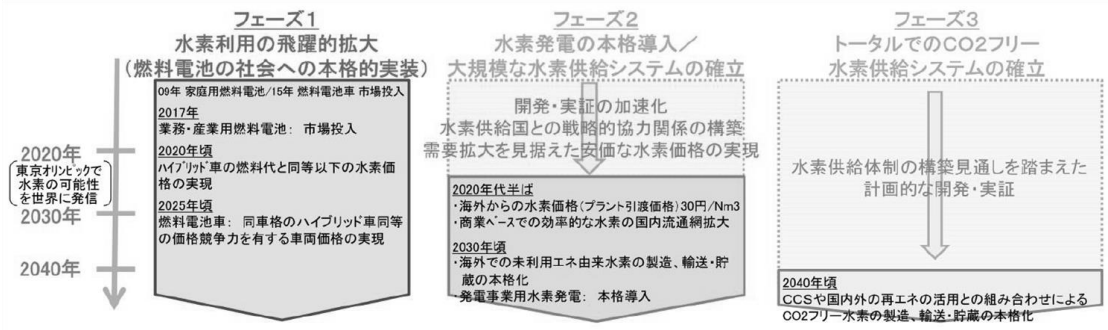


Fig. 1-2 Road map for the realization of hydrogen energy-based society by Ministry of Economy, Trade and Industry (METI) in 2014 [9].



(a) TOYOTA MIRAI (b) HONDA CRALITY FUEL CELL

Fig. 1-3 Existing commercial fuel cell vehicles [10,11].

1.2 水素脆化研究の歴史とこれまでに提案されてきた微視的メカニズム

水素原子の侵入による金属材料の強度劣化を初めて指摘したのは，1874 年に Proceedings of the Royal Society of London に発表された W.H. Johnson による 1 報の論文である[12]．Johnson は鉄の素片を用いた曲げ試験を行い，通常状態では 2～3 回の曲げに耐えていた鉄片が数分の酸性溶液（塩酸，希硫酸）中への浸漬により 1 回の曲げで破断してしまうことを発見した．また，彼は同時に，酸性溶液と金属表面との化学反応により侵入した水素による上述の強度低下が永久的なものではなく，鉄片を大気中に保持し，侵入水素が脱離するまでの十分な時間を与えれば，鉄片が本来の強度を取り戻すことを見出している．Johnson によるこの発見以降，侵入水素が鉄鋼の曲げ強度だけでなく一軸引張負荷中の破断強度や延性，破壊靭性値，疲労強度を含めた広範な機械的特性に対して悪影響を及ぼすことが順次見出され，その効果は鉄のみにとどまらず，Ni[17]，Al[18]，Ti[19]等の構造用金属材料とその合金全般に普遍的なものであることが既に明らかとなっている．2018 年 11 月現在，学術雑誌出版社 Elsevier が運営する書誌データベース Scopus にて，“Hydrogen Embrittlement”のキーワードで検索される文献の総数は実に 10,400 件以上にも上る．しかしながら，これだけの数の膨大な先行研究が行われてきたにも関わらず，Johnson の発見から 140 年以上経過した今も現象の本質的メカニズムへの理解は完全というにはほど遠く，多くの研究者により論争が続けられている．通常の金属材料の変形や破壊に関連した多くの現象がメカニズム的観点から既に解明済みであるといっても過言ではない現在，水素脆化現象のみがとりわけ論争の対象となっているのは，水素原子が非常に小さくかつ金属中で高い拡散能を持つためにその分析が困難であること，さらには水素脆化そのものが原子レベルの非常にミクロなスケールで生じるため，直接的観察が容易ではないことの 2 つが主な原因であろう．このような背景から，過去の水素脆化に関する論文の多くが，破壊後の破面解析等の間接的証拠や化学・物理学に立脚した学術的理論を基にそのメカニズムを議論してきた．以下に，現在提案されている代表的な水素脆性の基本メカニズムを示す．

① 水素分子のガス状析出による内圧
② 水素化物の形成とへき開
③ 吸着水素による表面エネルギー低下
④ 原子間結合力低下
⑤ 種々の格子欠陥と水素の相互作用

これらのうち，特にこの数十年間論争の対象となってきたのは，④原子間結合力低下と⑤種々の格子欠陥と水素の相互作用である．本研究の内容とも関わりが深いと思われることから，これら 2 つの理論に関しては以下の小節でより詳細に説明を加える．また，①～③の機構については本研究内での重要性はそれほど高くないと思われるため詳述はしないが，特に①に関しては陰極反応中の水素侵入や溶接後の急冷等，水素の散逸能（フガシティー）が異常に高い場合に発生する水素の分子化と内部割れである．この機構は 1963 年に Tetelman と Robertson が Fe-3%Si 合金を用いて行った研究[20]において実際に生じ得ることが確かめられている．水素の固溶度が極めて低い Cu およびその合金などにおいては，無電解銅メッキ等工業プロセス中のブリスタリング現象としてしばしば問題となることがある[21]が，少なくとも通常の実験や水素利用機器中で用いられる水素ガス中のような比較的マイルドな環境下で問題になることはない．また，②に関しては Ti や Zr など，水素との親和性が非常に高く，水素化物を形成しやすい金属元素に特有の水素脆化機構であり[22,23]，硬く脆い水素化物がき裂先端での脆性破壊を引き起こす．さらに，③は 1946 年に Zapffe が提唱し[24]，その後 Tromans により支持されてきたものである[25]．この機構はき裂先端新生面への水素吸着による表面エネルギー低下が破壊応力の低下に繋がるという考え方であるが，そもそも金属材料中のき裂進展に要するエネルギーの大部分はき裂先端での塑性変形に律速されることをはじめ，同様の原子吸着による表面エネルギー低下は酸素による効果の方が大きいが，それに反して特に鉄鋼中の水素脆化は微量酸素の存在により抑制されること[26,27]等の理由から，この機構に対して肯定的な研究者は少ないのが現状である．

1.2.1 原子間結合力低下説（Hydrogen-enhanced decohesion; HEDE）

1926 年，Pfeil は鉄中に侵入した水素原子がへき開面や結晶粒界に沿う原子間結合力を低下させ，マクロな破壊応力の低下を引き起こすと考えた[28]．以来この考え方は格子脆化説（Decohesion Theory）と呼ばれ，その後水素脆化の主要メカニズムの 1 つとして Troiano，Oriani をはじめとする多数の研究者によって発展させられてきた．

上述の Pfeil の考え方に対して理論的解釈を加え，特に高強度鋼の遅れ破壊現象を格子脆化説に基づき説明しようと試みたのは，1956 年の Troiano による論文である[29]．彼は幅広い強度レベルを有する高強度鋼（4340）の環状切欠き付き丸棒状試験片に水素を陰極チャージし，種々の一定荷重を負荷することによって，遅れ破壊を生じるまでの時間と負荷応力との関係を求めた．また，切欠きの曲率半径を変化させることや，150°C でのベーキング処理によって材料内部の水素量を調整することで，遅れ破壊強度・時間に対する応力集中の程度や水素濃度の影響を調べている．一般に Fig. 1-4 に示すように，高強度鋼の遅れ破壊試験において試験開始から試験片が破断するまでの期間には，切欠き底からき裂が発生するまでの潜伏期間（Incubation time）と発生したき裂が進展を続ける期間（破断時間; Fracture time）が含まれる．Troiano の研究グループによる一連の研究成果は松山の著書[30]内に記載があり，主な点は以下のように要約されている．

(1) 負荷応力が大きいほど破断までの総時間は短くなるが，ある下限界応力を境に遅れ破壊が生じなくなる．
(2) 切欠きが鋭くなるほど潜伏期間と破断時間の両方が短くなり，(1)の下限界応力が低下する（Fig. 1-5 (a)）．
(3) ベーキング時間が短く，残存水素量が多いほど潜伏期間と破断時間が短くなり，下限界応力が低下する（Fig. 1-5 (b)）．
(4) き裂は切欠きの底ではなく，切欠き先端からやや奥側の材料内部で発生する．また，き裂発生箇所は切欠きの鋭さに依存し，切欠きが鈍いほどその位置は切欠き先端からより奥側へと遷移する（Fig. 1-6）．

これらの実験事実に基づき，Troiano が考察した高強度鋼中における遅れ破壊のプロセスは以下のようなものである．すわなち，負荷に伴い切欠きの先端付近では高い応力 3 軸度による静水圧応力場が形成され，静水圧応力が最大となる位置は切欠きが鋭いほど切欠き先端へと近接する．静水圧応力場では格子膨張により化学ポテンシャルが低下し，材料内部の水素はこれに吸い寄せられて切欠き近傍へと凝集（応力誘起拡散）する．水素の濃化が進み，ある臨界水素量に達した段階で切欠きによる応力集中との複合作用でき裂が発生する．彼が構築したこの理論は，上記(1)~(4)の実験結果を矛盾なく説明している．また，Troiano は臨界の水素量が達成された際のき裂発生を，Pfeil が指摘したように固溶水素による鉄原子間結合力の低下によるものであると考えた．その原子レベルでの機構を，水素が自身の 1s 軌道に持つ電子を鉄原子の 3d 電子軌道へと供給し，鉄原子間の結合を司っている 3d 軌道の電子充足度を高め，原子間反発力を強めるためであると述べている．この仮説が正しければ，同じく 3d 軌道に価電子をもつ Ni 等の遷移金属も類似の機構で脆化を生じることになる（Fig. 1-7）が，Troiano は 3d バンドが完全充足された Cu を Ni に添加することによって Ni 中の 3d 軌道の状態密度（Density of states; DOS）を変化させた実験を行い，3d 軌道の充足度によって水素脆化感受性が変化することを示している（Fig. 1-8）．

① 粒界破壊に基づいた格子脆化理論

後に Troiano の仮説を支持する実験結果を示したのは Oriani と Josephic である[31]．降伏応力 1700 MPa 級の 4340 鋼の WOL（Wedge-opening loaded）試験片を用いた遅れ破壊試験を水素ガス中で行い，種々の水素ガス圧力下での水素助長割れ下限界応力拡大係数 K_{IH}（定変位試験において水素ガス中でき裂が進展を停止する際の応力拡大係数）を求め，得られたデータを理論式でフィッティングして，き裂先端に凝集する水素量やそれによる原子間結合力の低下量を推定している．彼らがその理論計算においてまず取り入れたのは，応力誘起拡散によるき裂先端への水素の凝集量 C_H を以下の式で見積もることである．

$$C_{\mathrm{H}} = C_0 \exp\left(\frac{-\sigma_{\mathrm{H}} V_{\mathrm{H}}}{RT}\right) \tag{1.1}$$

ここで C_0 は応力無負荷時における格子間水素量，σ_{H} は破壊力学により計算されるき裂先端での静水圧応力，V_{H} は水素の部分モル体積，R は気体定数，T は温度である．また，水素ガス中での破壊が主に結晶粒界に沿って生じるという観察事実（Fig. 1-9 (b)）から，格子間サイトよりも結晶粒界により多くの水素が凝集すると仮定し，C_0 をジーベルツの法則から以下の式で近似している．

$$C_0 = \beta S_L p^{1/2} \tag{1.2}$$

上式において S_{L} は鉄の格子間への水素固溶ジーベルツパラメータ，β は格子間水素量に対する粒界水素量の比率，p は水素ガス圧力である．一方で，き裂先端での応力拡大係数 K はき裂先端の曲率半径を ρ，き裂面の単位面積当たりの原子数を n，き裂先端での個々の原子間に作用している力を F とすれば，係数 k を用いて以下のように記述される．

$$K = k\sqrt{\rho} nF \tag{1.3}$$

F が臨界値 F_{C} に達した段階でき裂が進展するとし，この臨界値が水素量に比例して低下すると仮定すれば，比例定数 α と，水素が関与しない場合の原子間結合力 F_0 を用いて

$$F_{\mathrm{C}} = F_0 - \alpha C_{\mathrm{H}} \tag{1.4}$$

となる．以上の式(1.1)~(1.4)から，水素助長割れ下限界応力拡大係数 K_{IH} と水素ガス圧力 p とを関連付ける次式が導かれる．

$$\ln p = 2\ln\left(K_{\mathrm{Ic}} - K_{\mathrm{IH}}\right) - \frac{2qV_{\mathrm{H}}}{RT}\frac{K_{\mathrm{IH}}}{\rho^{1/2}} + \frac{2uq^2}{RT}\frac{K_{\mathrm{IH}}{}^2}{\rho} - \ln\rho - 2\ln\left(nk\alpha\beta S_L\right) \tag{1.5}$$

ここで q は未知定数，K_{Ic} は水素を含まない状態での材料の平面ひずみ破壊靭性値である．Fig. 1-9 (a)に Oriani らが式(1.5)を基に彼らの実験データをフィッティングしたグラフを，また Table 1-1 にはこのフィッティングにより求められたき裂先端の静水圧場への水素固溶量，水素による粒界結合力の低下量を含む各種パラメータ（Oriani の結果を基に松山が整理したもの[30]）を示す．き裂先端への水素固溶量は K 値と共に増大して K = 25 MPa· m$^{1/2}$ では格子間平衡水素濃度の 10^4 倍以上にも達し，その際の粒界結合力の推定低下量は 40%程度である．また，式(1.5)によるフィッティングは遅れ破壊試験により得られた実験データを見事に近似しており，彼らの格子脆化理論を強く支持している．

② へき開破壊に基づいた格子脆化理論

Oriani らの研究が結晶粒界での格子脆化を仮定する一方，へき開面での格子脆化を指摘した研究例として，Vehoff ら[26]と Gerberich ら[32]の Fe-Si 系合金および Ni 単結晶を用いた研究，また Kimura らの高純度鉄単結晶を用いた研究[33]がある．

Vehoff と Rothe は(001)結晶面をき裂面，かつ[110]方向をき裂進展方向と平行に配置した Fe-2.6%Si 単結晶と Ni 単結晶のき裂進展試験を 10 mPa ~ 100 kPa の低圧水素ガス中で行い，試験温度や負荷速度を変化させてき裂の進展形態を分析した[26]．彼らは Fig. 1-10 (a)に示すように，水素ガス圧力の上昇に伴ってき裂先端の開口量が真空中に比べ減少し，一定角度を保って進展することを発見した．この結果から，き裂先端の開口量を評価するパラメータ a_{n}（Fig. 1-10(b)）を考案し，水素ガス中における脆化の程度を議論している．彼らによれば，き裂はその先端からの転位射出・交互すべりによる鈍化とミクロなへき開とが交互に発生することにより進展し，これら延性破壊と脆性破壊の比率によってき裂の開口角が決定される．交互すべりとへき開破壊のステップは 100 nm オーダーという極めて微視的なもので，走査型電子顕微鏡（Scanning electron microscope; SEM）の分解能の範囲内では検出できないものである．また，水素ガス雰囲気でのき裂進展試験中に酸素ガスを混入させると数秒オーダーの非常に短い時間内で a_{n} の値が回復することから，材料内部へと侵入した水素よりもむしろ，材料表面近傍に吸着した水素，およびこれら吸着水素による表面被覆率（Surface coverage）が脆化の支配因子であると結論している．さらに，彼らはき裂開口量減少を引き起こし得るもう一つの要因としてき裂前方での微小ボイドの形成を挙げる一方，破面上にボイド生成の痕跡が見られないことや，ボイド生成が(001)面上に

固執する特別な理由がないことから，後に述べる Lynch の説（AIDE 機構）[34]を否定している．

Chen と Gerberich は Vehoff らと同様に，(001)面をき裂面と平行にした Fe-3%Si 単結晶ディスク型コンパクト（DCT）試験片を用いて 100 kPa の水素ガス中で定荷重試験を行い，2 種の巨視的き裂進展方向（[100]，[110]）に対するき裂進展機構を調査した[32]．その結果，き裂進展過程において試験片の側面には著しいすべり痕が，また破面上には 1 ~ 2 μm の幅を持ったストライエーション状の模様が[110]方向と平行に現れることを報告している（Fig. 1-11）．彼らは AE 法（Acoustic Emission）による測定を応用してこのストライエーションが断続的なへき開き裂伝播の痕跡であることを示し，以下のようなき裂進展機構を提案した．Fig. 1-11 (a)にも示したように，水素ガス中のき裂進展には相当量の塑性変形が伴っていることから，まずは Fig. 1-12 (a)のような鋭いき裂とその周辺の遮蔽転位の存在を仮定し，このモデルを基にき裂先端近傍の応力場を解析した．Fig. 1-12 (b)に示す解析結果では，き裂先端から約 20 nm の位置に最大応力場が形成され，この位置での最大応力は数 10 GPa にも達する．すなわち，水素はこの最大応力場を目掛けて集積し，水素濃度が臨界値に達した時点でへき開先行き裂を発生させる．この点に関しては，上述の Vehoff らの主張とは大きく異なる．やがてき裂の先端が水素濃度の小さい領域に達すると，再び水素の集積が生じるまでき裂は進展を停止する．この機構が一定時間毎に繰返し発生してき裂が断続的に伝播すれば，破面上には Fig. 1-11 (b)に示すような一定の幅を持ったストライエーション状模様が形成されるであろう．Chen らの主張では最大応力場への水素の集積量は鉄原子とほぼ同等の原子数比に及ぶとされているが，この高濃度水素がどのような機構でへき開き裂を発生させるかについての明確な言及はなされていない．彼らは 1 つの可能性としてへき開面に沿う格子脆化を挙げる一方で，高濃度水素が転位を固着してその運動を阻害し，き裂先端の塑性緩和を抑制することによってもへき開き裂が発生し得ると述べている．これら Fe-Si 系合金を用いた先行研究の詳細に関しては，寺崎と高野によるレビュー[35]を参照されたい．

Kimura らは引張軸方位を広範に変化させた残留抵抗比（Residual resistivity ratio; RRR）3700 の高純度鉄単結晶の引張試験を，CH_3OH と H_2SO_4 の混合溶液中における電解水素チャージ下（電流密度 20 A/m^2，温度 170 K）で行い，破壊様式や破面の結晶学的方位に及ぼす水素と試験片軸方位の影響を調べている[33]．Fig. 1-13 に彼らが試験を実施した軸方位をステレオ三角形に投影したもの，ならびに得られた破面方位を，Fig. 1-14 には各破面を実際に SEM を用いて観察した写真を示す．破面方位は，引張軸が[001]に近いほど(001)面に沿うへき開（Cleavage; CL）に，また引張軸が[001]から遠ざかると擬へき開（Quasi-cleavage; Q-CL）またはディンプル（Dimple; D）を伴う延性型の破壊に遷移している．Kimura らはこの結果から水素が{100}に沿うへき開応力を小さくすることで脆化が生じると結論しているが，その微視的な機構については言及を避けている．また，へき開が最終的な破壊形態とはいえ，試験片が破断するまでにある程度の延性を示すことから，塑性変形が最終的なへき開を生じさせるにあたって重要な役割を担うことを示唆している．

以上のように，格子脆化説は破面の観察や，実験データと理論式との比較等に立脚すれば確立された理論であり，原子間の結合力が低下するというその基本的コンセプトからも破壊現象をイメージしやすい．一方でこの説を議論する際に常に問題視されている点として，実際に水素が金属の原子間結合力を低下させていることを示す直接的な実験証拠が現段階でまだ得られていないことが挙げられる．また，有意な原子間結合力低下を生じさせるには相当量の水素が必要とされており，Oriani や Gerberich はき裂先端への応力誘起拡散がそれを担うと主張しているが，Table 1-1 で示したような格子間平衡濃度の 10^3 ~ 10^4 倍の水素がき裂の先端で実験的に検出されたという報告は存在しない．最近 Wang らは密度汎関数理論計算（Density functional theory; DFT）と分子動力学計算（Molucular dynamics simulation; MD）を併用したコンピュータシミュレーションを行い，種々の∑値を持つ結晶粒界とそれに対応する自由表面への水素の溶解エネルギーの差から，純鉄における粒界結合力の低下量を近似的に求めている（Fig. 1-15）[36]．彼らの計算によれば，粒界結合力低下量は 100 MPa 級の水素ガス中においても 30%程度であるが，実際の水素による鉄鋼の粒界破壊はそれよりも遥かに低い水素ガス圧下においても生じる．Wang らはこの結果から，格子脆化による粒界破壊が生じるためには塑性変形の助けが必須であると主張しており，この考え方は本論文の第 2 章以降で述べる，水素による転位運動の助長と格子脆化とを組み合わせた最近の破壊モデルへと反映されることとなる．

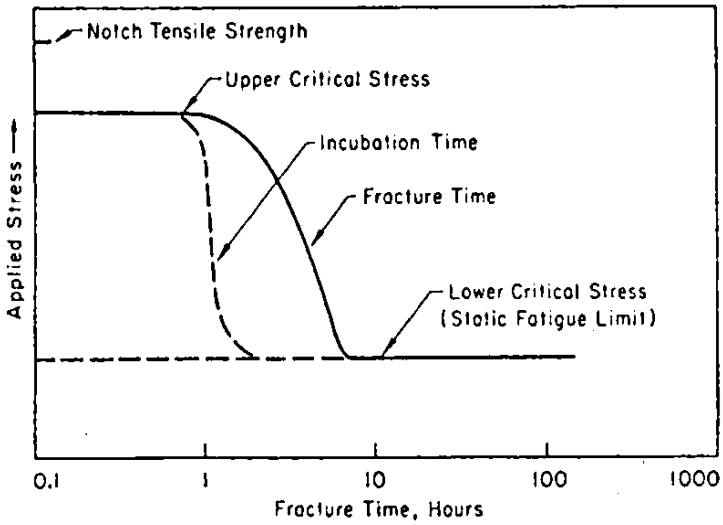
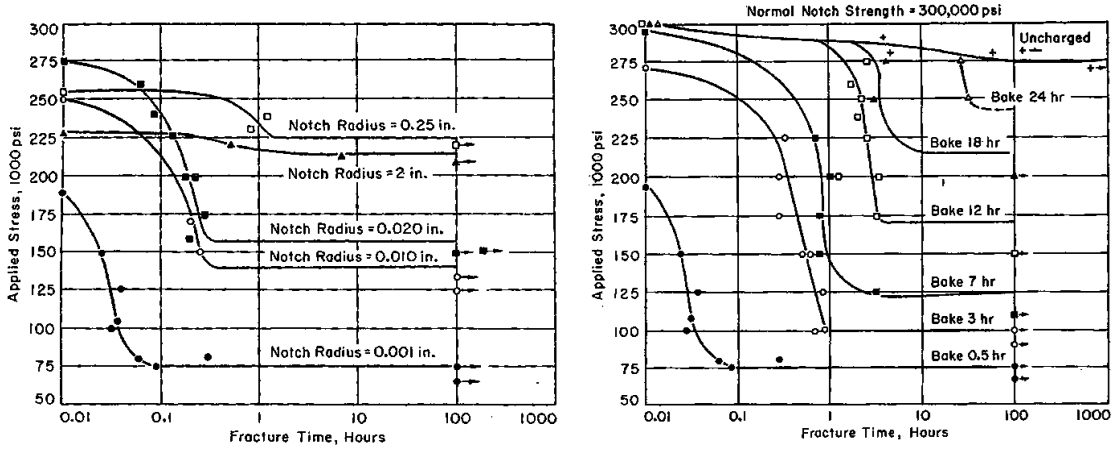


Fig. 1-4 Schematic illustration of the delayed fracture behavior in high-strength steels (Troiano) [29].



(a) (b)

Fig. 1-5 Effects of (a) notch radius and (b) hydrogen concentration (baking time) on the delayed fracture behavior in high-strength 4340 steels with circumferential notch (Troiano) [29].

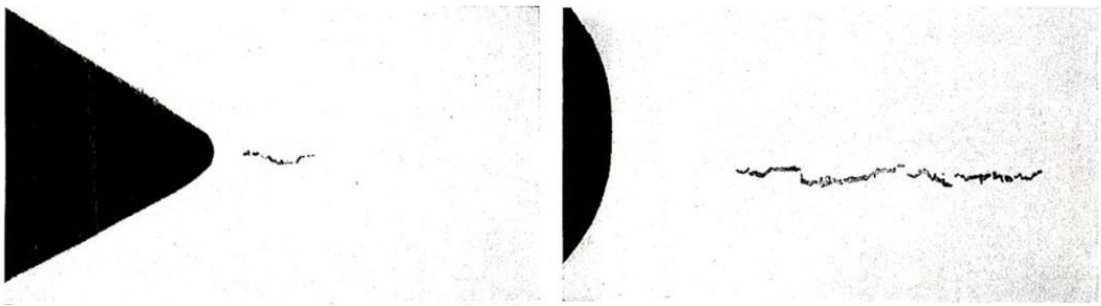


Fig. 1-6 Cracks formed ahead of the notch roots in hydrogenated high-strength 4340 steel during delayed fracture tests (Troiano) [29].

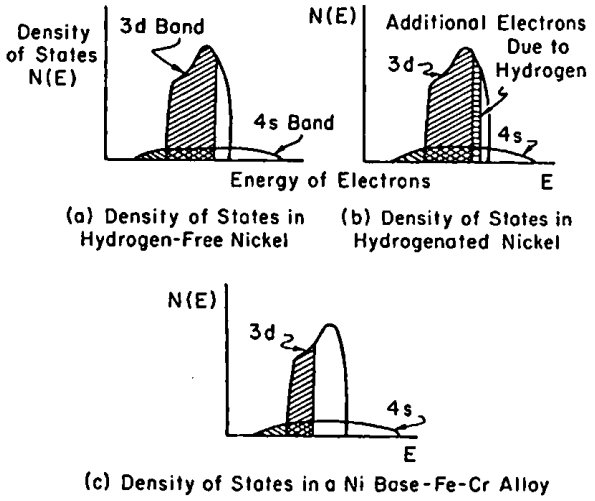
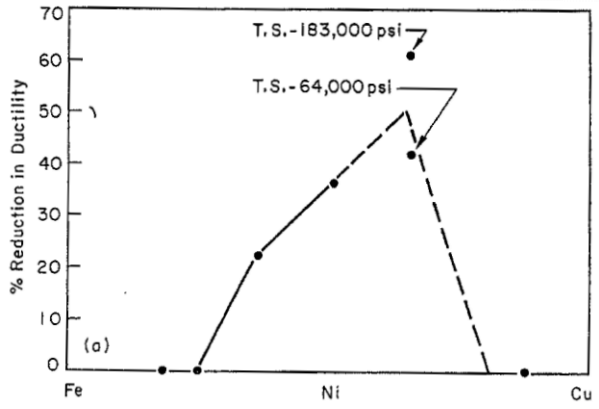
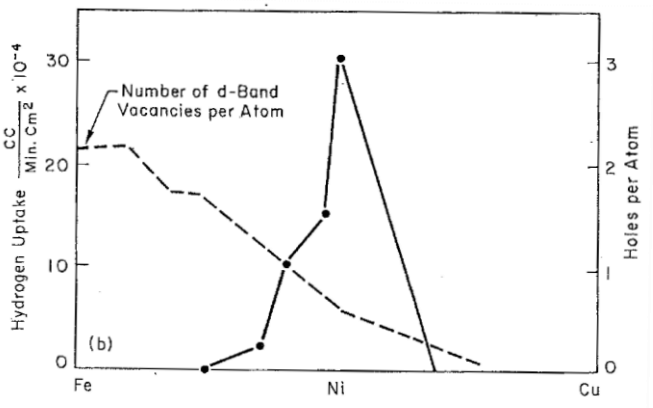


Fig. 1-7 Density of states (DOS) in hydrogen-free or hydrogenated nickel, and Ni-based-Fe-Cr alloy (Troiano) [29].



(a) Hydrogen sensitivity of Fe-Ni and Ni-Cu alloys



(b) Activity of Fe-Ni and Ni-Cu alloys for hydrogenation of styrene

Fig. 1-8 Hydrogen embrittlement and catalytic activity versus composition of Fe-Ni and Ni-Cu alloys (Troiano) [29].

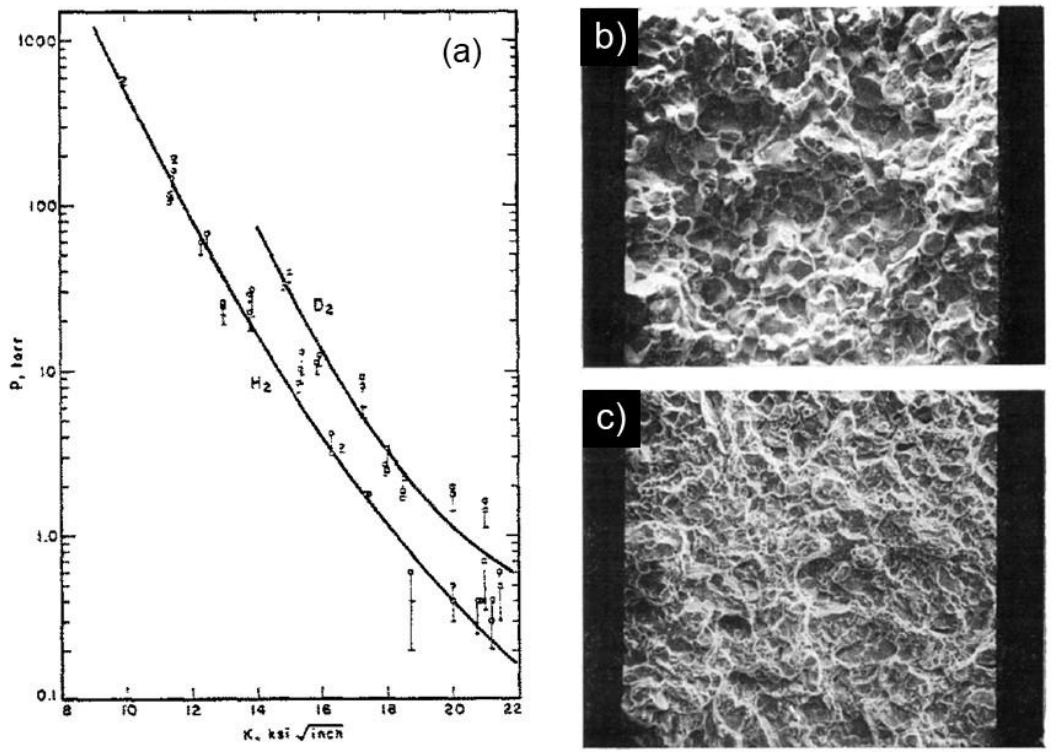
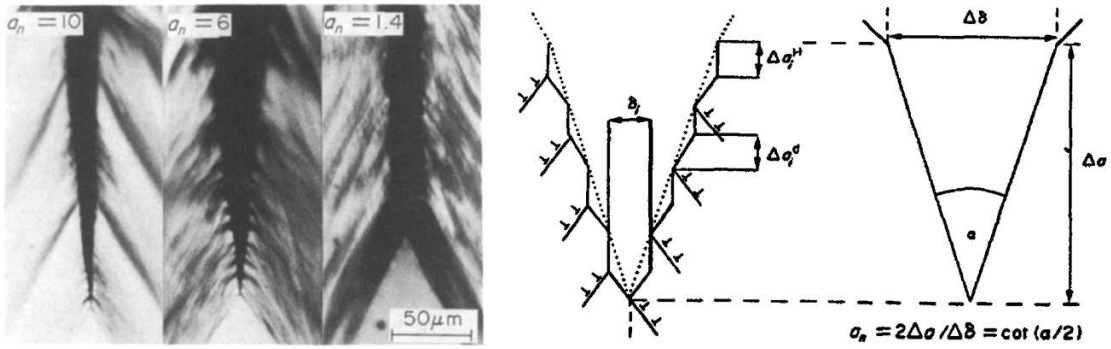


Fig. 1-9 (a) Relationship between hydrogen or deuterium pressure and threshold stress intensity factor for hydrogen-assisted cracking fitted with equation (1.5) and corresponding fracture surface at (b) K = 17 ksi·inch$^{1/2}$ and (c) 49 ksi·inch$^{1/2}$ (Oriani *et al.*) [31].

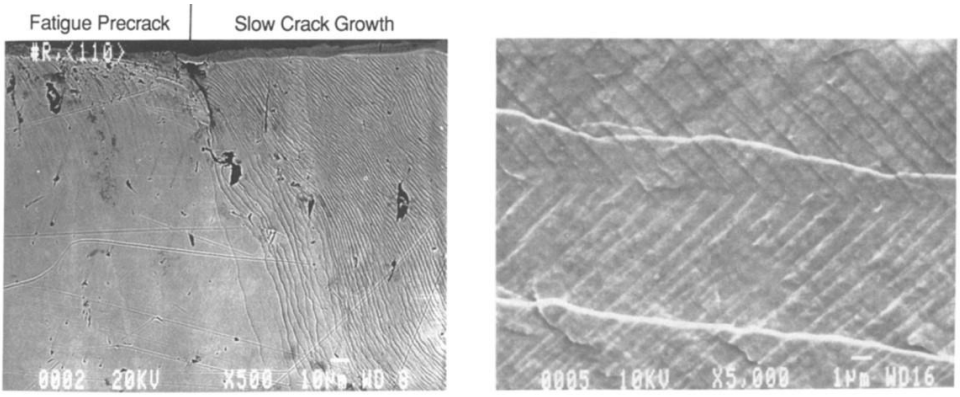
Table 1-1 Hydrogen agglomeration into crack tip zone and corresponding reduction of interatomic cohesive force obtained by fitting of experimental data with theoretical solution (Oriani *et al.*) [30].

Stress intensity factor range, K (MPa·m$^{1/2}$)	Hydrostatic stress, σ_H (GPa)	C_H/C_0	Atomic fraction of hydrogen, H/Fe ($10^{-6}\beta$)	Reduction of interatomic cohesive force, F_C/F_0
10	7.7	190	8.60	0.16
11	8.6	300	8.45	0.17
13	10.3	700	8.10	0.21
16	12.1	1500	7.75	0.24
18	13.7	2950	7.40	0.27
20	15.4	5240	7.10	0.30
22	17.2	8500	6.75	0.34
25	18.8	12500	6.40	0.37



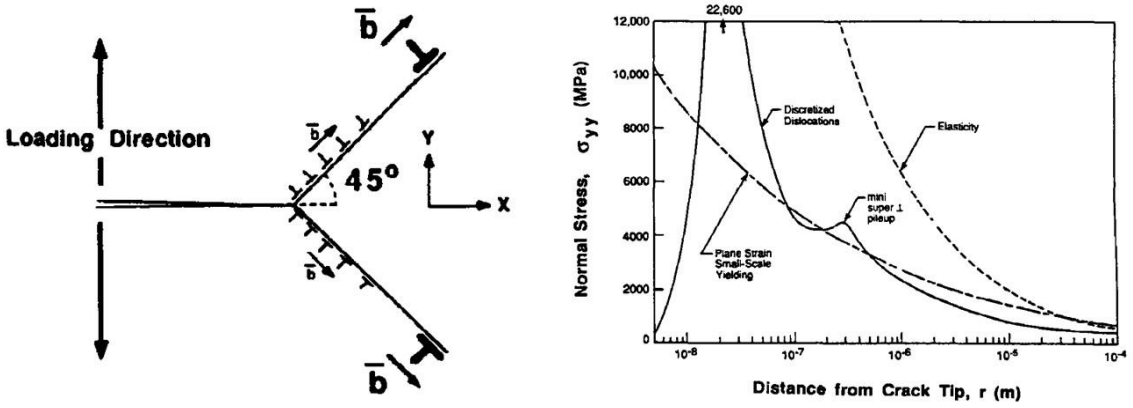
(a) (b)

Fig. 1-10 (a) Optical micrographs and (b) schematic illustration of hydrogen-assisted cracking behavior in Fe-2.6%Si single crystal under the presence of gaseous hydrogen (Vehoff *et al.*) [26].



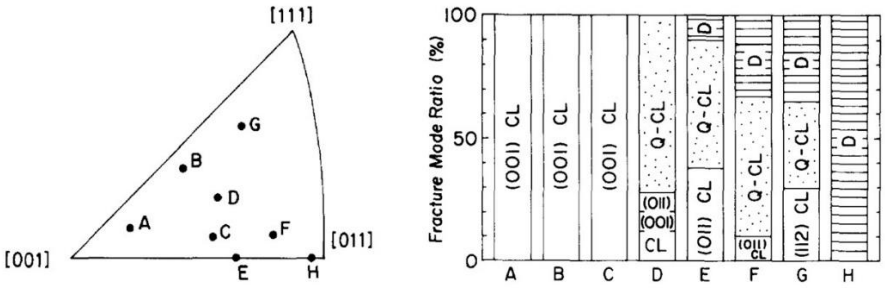
(a) {001} 〈100〉 (b) {001} 〈110〉

Fig. 1-11 (a) Optical micrograph of lateral surface and (b) SEM micrograph of fracture surface in Fe-3%Si single crystal with different crack growth orientation tested under constant load condition in 100 kPa gaseous hydrogen (Chen *et al.*) [32].



(a) (b)

Fig. 1-12 (a) Discrete dislocation model around a sharp crack and (b) corresponding analytical solution of the stress field as a function of the distance from crack tip (Chen *et al.*) [32].



(a) (b)

Fig. 1-13 (a) Specimen orientation reflected on stereo triangle and (b) corresponding fractographic features in high-purity iron single crystals tested under cathodic hydrogen charging at 170 K (Kimura *et al.*) [33].

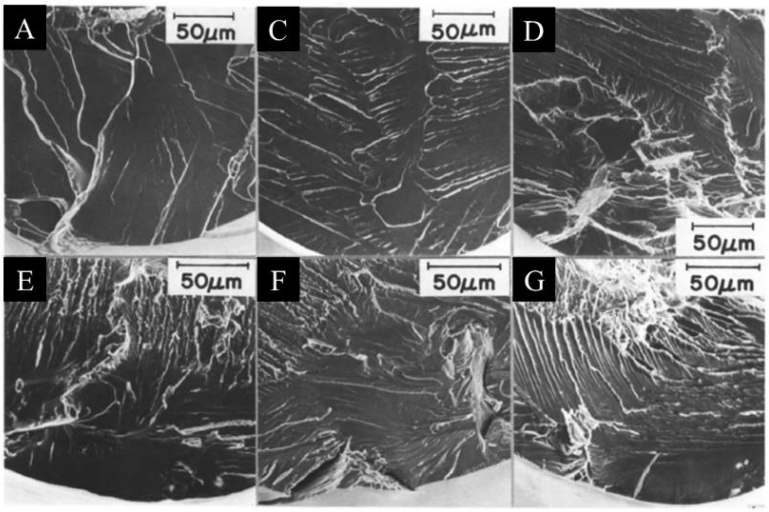


Fig. 1-14 Electron micrographs of the corresdponding fracture surfaces in hydrogenated high-purity iron single crystals indicated in Fig. 1-13 (Kimura *et al.*) [33].

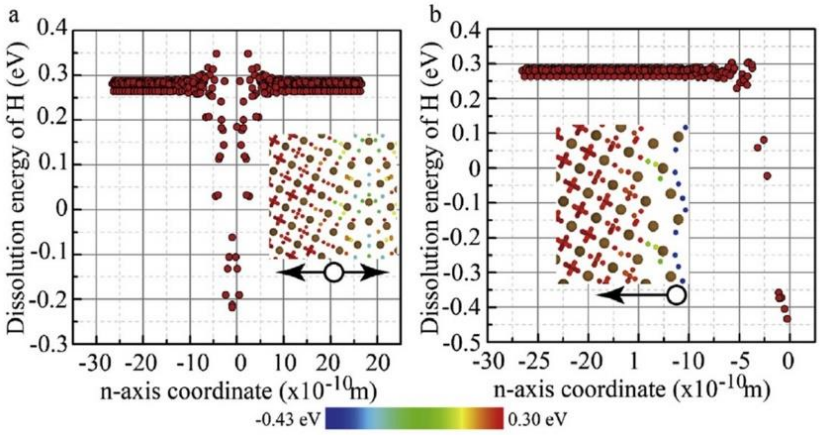


Fig. 1-15 Dissolution energy of hydrogen into (a) ∑5 (120) grain boundary and (b) (120) free surface of pure iron obtained by DFT and MD computational simulations (Wang *et al.*) [36].

1.2.2 種々の格子欠陥と水素との相互作用（Hydrogen-defect interactions）

金属材料中の水素原子は，四面体位置（T サイト）や八面体位置（O サイト）で代表される，いわゆる格子間位置に固溶しているのみならず，結晶粒界，原子空孔，転位，自由表面，積層欠陥などの格子欠陥にトラップされた状態で存在している．これら各種サイトへの安定な配置は，対象とする材料の結晶構造や各々のトラップサイトが持つ水素との結合エネルギーバランス，温度，水素濃度などのパラメータにより決定される．Fig. 1-16 には，これらの水素トラップの様子を模式的に描いた Lynch の図を引用した[34]．水素と格子欠陥との相互作用を論じる際には，これらトラップサイト上に存在している水素を主に対象とする．前出の格子脆化理論と本節での議論が根本的に異なるのは，これらのトラップ水素が転位の運動や空孔の生成など，材料の塑性変形挙動に対して影響を与え，延性破壊のプロセスに関与することを前提としている点である．格子欠陥−水素相互作用の中でも特に論争を生んできたのは水素と転位の相互作用であり，転位に水素がトラップされると転位の易動度は上昇するのか低下するのか，すなわち材料は塑性変形の過程において軟化するのか硬化するのかというのが主な争点であった．本節ではこれらを水素脆化研究の歴史の流れに沿って総括するとともに，転位以外の格子欠陥と水素の相互作用が水素脆性破壊に対して果たす役割についても簡潔に述べる．

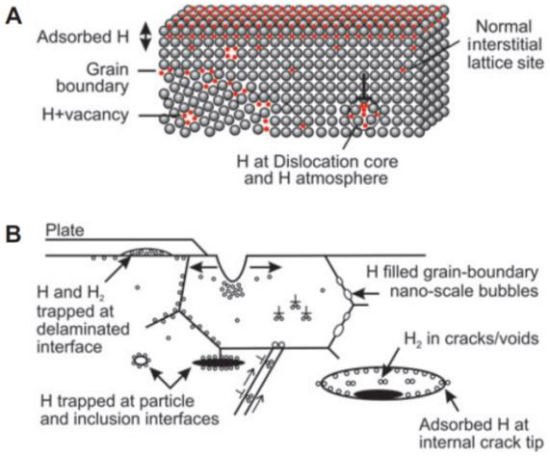


Fig. 1-16 Schematic illustrations of hydrogen distribution and trapping in metallic materials (Lynch) [34].

① 水素による転位運動の助長と抑制

◆電解水素チャージによる軟化・硬化の議論

転位にトラップされた水素が転位の運動に追従して移動し，延性破壊プロセスに対して影響を与えることは 1951 年に Bastien と Azou が初めて指摘した[37]．以来この考え方は多くの水素脆化関連の研究者によって支持され，実験手法の発達に伴って 1970 年代には引張変形中の水素透過試験等によって間接的にその妥当性が確かめられた[38,39]．問題となったのは，転位と共に材料中を移動する水素が，如何にして材料の変形挙動，さらには最終的な破壊に寄与するかである．

Boniszewski と Smith は H_2SO_4 溶液中で陰極水素チャージ（電流密度 : 5 A/m^2, 温度 : 91 ~ 94˚C）した Ni 多結晶の引張試験を室温以下（−196˚C ~）の広範な温度範囲および種々のひずみ速度（3.33×10^{-4} ~ 8.33×10^{-1} /s）の下で行った．彼らは一連の実験結果から，水素チャージ材が未チャージ材と比較して著しい降伏応力や加工硬化率の上昇を示すこと，また室温以下の一定温度範囲（ひずみ速度に依存）では加工硬化中に顕著なセレーションを示すことを報告している[17]．彼らはこのセレーションの発現を，転位が水素原子からの脱離と固着を繰返すことによる動的ひずみ時効（Portevin-Le Chatelier 効果 ; PL 効果）に起因すると主張した．また，加工硬化率の上昇を，変形が進み転位密度が増加すれば各々の水素原子と転位との平均距離が減少し，個々の転位が水素原子から受ける抵抗が増すためであると述べている．後に Wilcox と Smith は変形中にひずみ速度を変化させる実験や水素を脱離して再び引張変形させるなどの追加実験（Fig. 1-17 (a)）から，上述の加工硬化率の上昇やセレーションの発現に関する議論に修正を加えた[40]．彼らが新

たに議論に取り入れたのは，Gilman と Johnston（GJ）による降伏点降下理論である．すわなち，PL 効果により転位の固着が生じれば，その後の変形は既存の転位の運動ではなく新たな転位源からの転位増殖によって担われることとなり，結果として転位密度増加により一定ひずみ速度の下では荷重緩和が生じる．また，彼らはこの際の転位密度増加が水素チャージ材における加工硬化率上昇の主要因であるとし，実際にセレーションを生じた試験片中で転位密度が増加することをエッチピット法や電子顕微鏡観察により証明している（Fig. 1-17 (b)）．一方で Blakemore はセレーションが現れる下限と上限の温度をそれぞれ水素の格子間拡散の活性化エネルギー，および転位と水素の結合エネルギーと対応させ，種々のひずみ速度の下での実験結果をアレニウスプロット上で整理し，自身の理論を裏付けている[41]．また，彼は転位の固着に関して転位芯への水素化物形成の重要性を指摘しており，Ni と同様の傾向を Ni-Cu 合金や Ni-Zn 合金などの 2 元系合金においても確認している[42]．以上のように，これらの見解はいずれも水素によって転位の易動度が低下し，結果として材料が硬化するという立場に立ったものである．

1976 年の Asano と Otsuka による論文も水素による硬化を示した一例である[43]．純鉄，フェライト系ステンレス鋼 SUS430，オーステナイト系ステンレス鋼 SUS310S を含む様々な材料に電流密度 10 A/m^2 の条件で引張試験中に電解水素チャージを施し，水素チャージ開始前後の流動応力の変化をモニターした．Fig. 1-18 に示すのは，彼らが得た純鉄，SUS430，SUS310S および純 Al に関する結果であるが，水素チャージの開始と同時に流動応力には明らかな上昇が見られる．彼らはその詳細な要因にまでは詳しく言及していないが，水素の拡散速度が非常に速い純鉄においても硬化が生じていることから，水素による硬化はいわゆる固溶強化や転位の固着ではなく，水素が移動中の転位の粘性的な抵抗になって生じていると述べている．

以上を含め，水素による転位の易動度の低下，すなわち硬化を示す実験結果が主流であった中，水素によるマクロな軟化を初めて主張したのは 1972 年の Beachem による研究であった[44]．Beachem は炭素量 0.15 ~ 0.28%の炭素鋼や 4340 鋼をはじめとする数種の焼戻しマルテンサイト鋼の WOL 試験片を用いた定変位試験を NaCl 溶液中で電解水素チャージしながら行い，応力拡大係数と微視的な破壊様式の関係を調査した（Fig. 1-19）．破壊様式は応力拡大係数（K 値）の低下とともにディンプル（Dimple; D），擬へき開（Quasi-cleavage; QC），粒界破壊（Intergranular; IG）の順に遷移し，水素チャージを施した場合にはこれら各種の破壊形態を生じさせる K 値が全体的に低い方向へと遷移する．彼はこの結果から，水素の役割は各種の破壊形態が生じるための K 値を低下させることであると考え，「水素脆化」という従来の表現に代わって「水素助長割れ（Hydrogen-Assisted Cracking; HAC）」という新しい概念を提案した．また，軟鋼のねじり試験を同様に水素チャージ下で行い，Fig. 1-20 に示すように流動応力が低下することを示している．Beachem はこれと定変位試験で得られた知見に基づき，き裂先端に濃化した水素がもたらす局所的な軟化，すなわちミクロな延性破壊が水素脆性の本質であるという，後に述べる HELP 機構[45,46]の基礎を構築した．

Beachem の論文が発表された後，特に鉄中の水素による軟化の機構解明に向けた一連の取り組みが，東北大学の Kimura らの研究グループによって実施された[47–50]．Kimura らの研究の特色は，転位の運動に影響を及ぼし得る種々の固溶元素（C，N，O など）の影響をスクリーニングし，純粋な水素の影響を顕在化させるため，実験に超高純度の鉄（RRR : ~ 5000）を用いていること，また 170 K ~ 室温という低温環境で実験を行っているところにある．Fig. 1-21 (a)に，彼らが RRR = 3600 ~ 5200 の高純度鉄多結晶を用いて取得した 170 ~ 294 K における応力-ひずみ線図を示す[47]．図中下向き矢印は電解水素チャージの開始点（電流密度 20 A/m^2），上向き矢印は水素チャージの終了点にそれぞれ対応している．190 K 以上の温度域において，水素チャージ開始と同時に流動応力は低下（軟化）し，水素チャージを中止すれば再び元の値へと回復する．一方で 190 K 以下の温度ではその効果が逆転し，水素チャージ開始と同時に硬化する結果が得られている．Kimura らはこのように水素による流動応力の変化が試験温度に依存することから，鉄中の刃状転位・らせん転位それぞれの易動度に対して水素が異なる影響を及ぼすという考えを基に，上述の軟化と硬化の機構を論じた[50]．一般に α 鉄を含む体心立方結晶構造（Body-centered cubic; BCC）を有する金属においては，らせん転位のパイエルスポテンシャルが刃状転位のそれに比べて極めて大きいため，刃状転位に対するらせん転位の易動度が低く，その差は低温になるほど顕著になる．言い換えれば，BCC 金属の低温での変形はらせん転位の動きによって律速されるこ

ととなる．Kimura らは特に 200 K～室温の温度範囲で水素による軟化が顕著になることから，刃状転位に対しては水素が他の溶質原子と同様に運動抵抗として作用する一方で，らせん転位芯へと偏析した水素はパイエルスポテンシャルを変化させて転位線上へのキンク対の形成を容易にし，故にらせん転位の易動度を向上させると考えた．また 190 K 以下での硬化については，水素の拡散能が低下したことによりキンク対上の刃状成分への抵抗として水素が働き，キンクの横方向への移動を抑制するためであるとしている．水素が刃状転位への運動抵抗として作用することは, 水素チャージを施した際にマクロな降伏前に通常見られる微小ひずみが消失する（Fig. 1-22 (a)）ことを基に立証されている（一般に BCC 鉄の降伏前微小ひずみは刃状転位の運動によってもたらされる）[48]．さらに，水素がらせん転位の易動度を向上させることを証明するために彼らは高純度鉄単結晶を用いた実験を 200 K にて行い，加工硬化挙動が通常の放物線状硬化から，水素チャージにより三段階硬化へと変化することを示した（Fig. 1-22 (b)）[51]．この加工硬化挙動の変化は，主すべり系のらせん転位と 2 次すべり系の刃状転位の易動度が水素により逆転した結果生じたものである．水素によりキンク対形成が容易になりらせん転位の易動度が上昇することは，最近の Itakura らによる第一原理計算でも，その妥当性が確認された[52]．

水素と転位の相互作用に影響を及ぼし得る因子として，Kimura らは鉄中に含まれる他の不純物元素（C, N, O 等）の影響にも着目した[50,53]．極微量の C や N による 200 ~ 300 K での鉄の軟化は従来から固溶軟化現象として知られていた[54–56]が，彼らはこれら他の固溶元素がもたらす軟化と，上述の水素による軟化とが深い関係性にあることを見出している．含有炭素量を変化させた種々の鉄を用い，固溶軟化が飽和するレベルの炭素を含む鉄に水素を加えても硬化にしか転じないこと（Fig. 1-23 (a)），また，固溶状態の炭素を ε 炭化物として析出させた場合には再び水素により軟化すること（Fig. 1-23 (b)）を示し，水素による軟化・硬化には材料の純度が重要であることを強調している[53,57]．Table 1-2 には，彼らがまとめた水素による鉄の軟化と硬化の条件を示した[58]. ただしここで, 彼らの理論はあくまでも個々の転位の易動度について提案されたものであり, 転位間の相互作用に関する議論にまでは展開できないことに注意されたい. Kimura は上述の軟化機構が，転位密度が低く個々の転位の易動度が変形応力を支配する変形初期においてのみ有効であり，転位密度が上昇して転位同士の弾性相互作用や切り合いによる抵抗が支配的となる変形後期においては成立しなくなることについて言及している．この点は，後に説明する HELP 機構の考え方[45,46]とは根本的に異なる部分である．

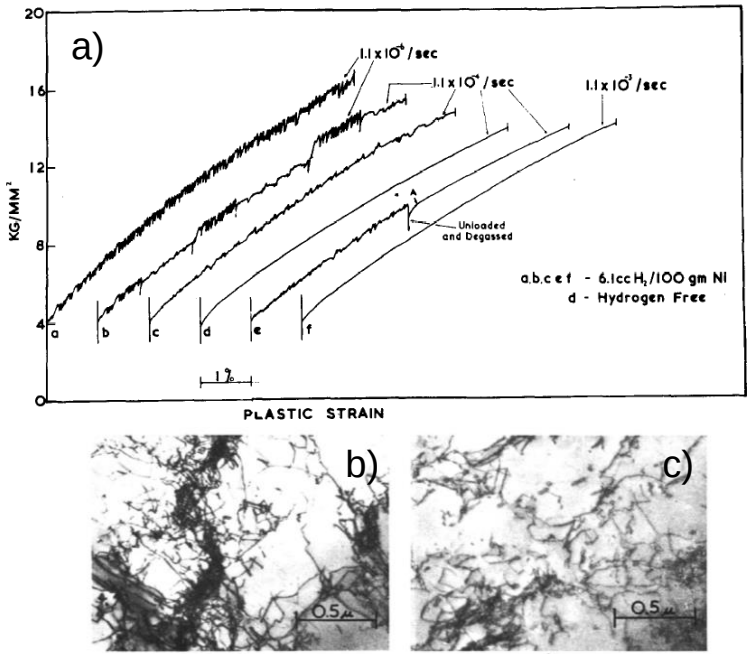


Fig. 1-17 (a) Stress-strain response of hydrogen-charged pure nickel and corresponding transmission electron micrograph of (b) hydrogen-charged and (c) hydrogen-free states tested at −80˚C (Wilcox *et al.*) [40].

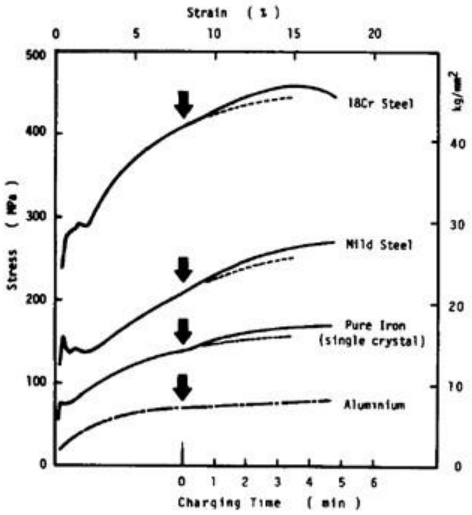


Fig. 1-18 Increase of flow stress due to cathodic hydrogen charging during the tensile tests of various metallic materials (Asano *et al.*)[43].

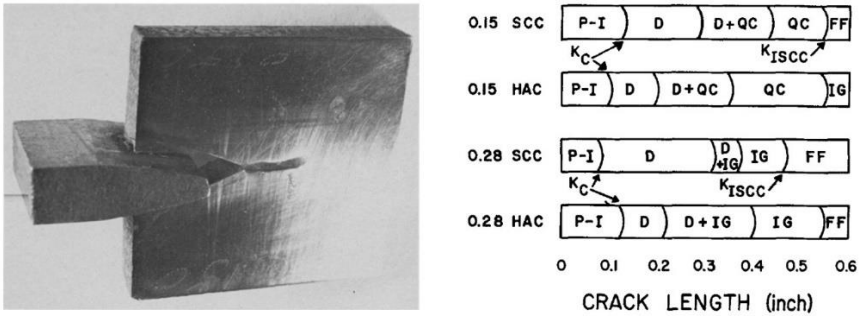


Fig. 1-19 Picture of WOL specimen and schematics of the fracture surfaces o various steels formed in sustained-displacement tests under cathodic hydrogen charging (Beachem) [44].

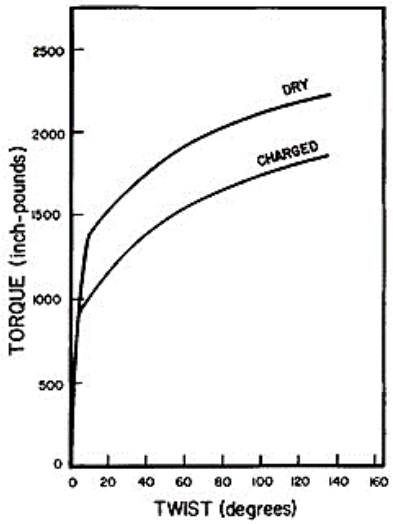
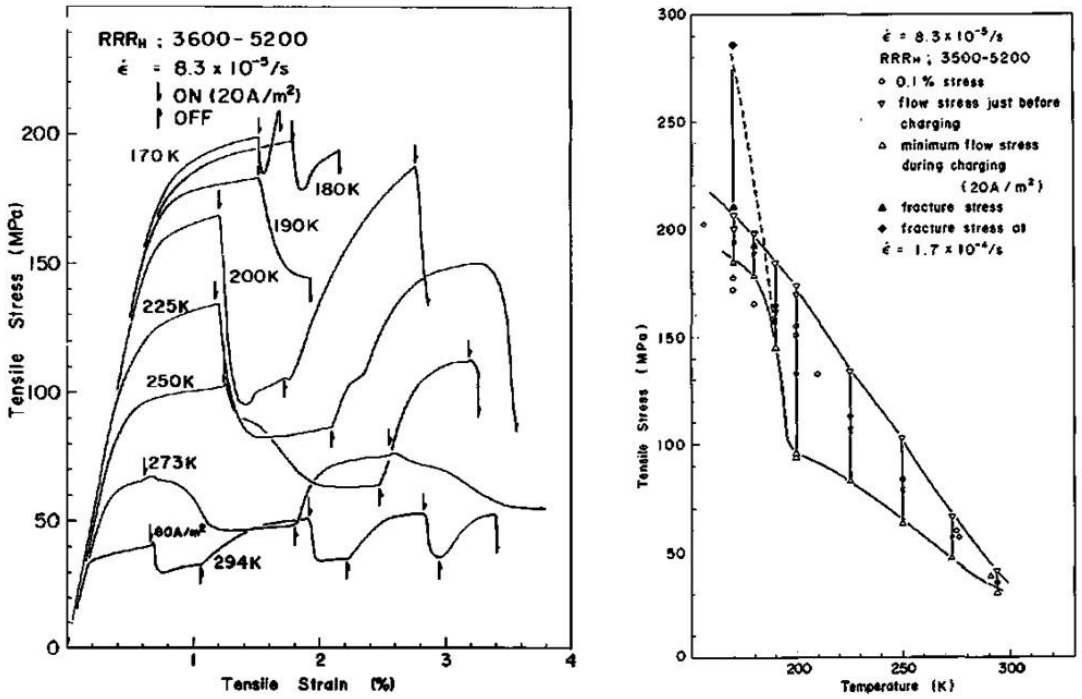
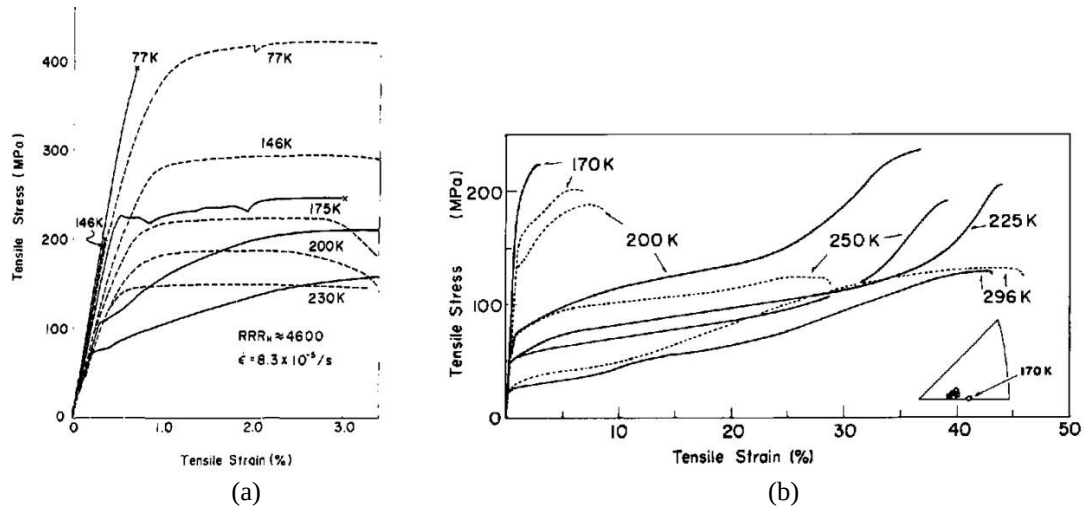


Fig. 1-20 Flow curves in torsional tests of a mild steel under dry (noncharged) and hydrogen-charged conditions (Beachem) [44].



(a) (b)

Fig. 1-21 (a) Stress-strain curves of high-purity iron under in-situ cathodic hydrogen charging at 170 ~ 294 K, and (b) a summary of hydrogen-induced softening and hardening (Matsui *et al.*) [47].



(a) (b)

Fig. 1-22 (a) Elimination of plastic micro-strain before macroscopic yielding in pure iron polycrystal (Moriya *et al.*) [48], and (b) alteration of work hardening behavior of single crystalline pure iron due to hydrogen charging at low temperature (Kimura *et al.*) [51].

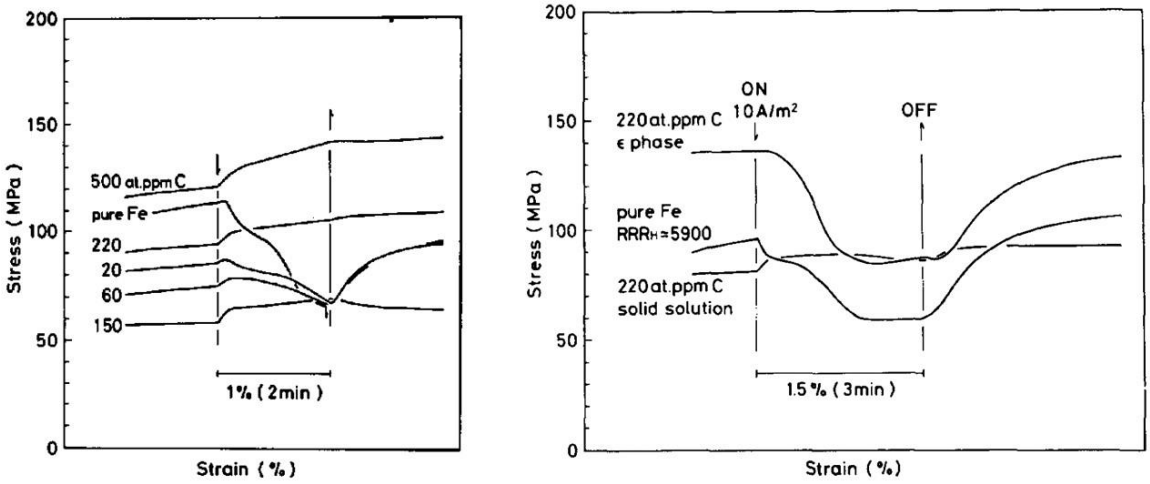


Fig. 1-23 Softening and hardening behavior in pure iron with various interstitial carbon content or ε carbide phase due to cathodic hydrogen charging at 250 K (Oguri *et al.*) [57].

Table 1-2 Summary of the conditions for hydrogen-induced softening and hardening in iron during tensile tests under in-situ cathodic hydrogen charging (Kimura *et al.*) [58].

Temperature / Specimen	170-190K	200-273K	273-300K
high purity iron	hardening (softening, if the hydrogen concentration is low.)	softening (Screw dislocations carry the deformation.)	softening in very pure iron.
impure iron and dilute alloys	hardening	softening or hardening (Results dependd on the kind, amount and state of impurities or solutes.)	hardening (Even very small amounts of impurities cause hydrogen-induced hardening.)

◆TEM 内引張試験による転位運動のその場観察

電解水素チャージを用いて引張試験中の軟化・硬化を議論する際には，試料表面での損傷やブリスターの形成，あるいはそれに伴う材料内部への転位の射出によって試験結果が容易に影響を受け得ることに十分注意しておかなければならない[59]．実際にこの点に関しては，上述した Asano らや Kimura らの実験結果の解釈を巡っても，一時期激しい論争が繰り広げられている[60,61]．また，マクロな試験片を用いたアプローチでは変形中の個々の転位線の運動を観察することはほぼ不可能に近く，Kimura らのような間接的な実験証拠でしか水素と転位の相互作用を議論できない部分にも問題があった．そこで 1980 年代以降，米国イリノイ大学の H.K. Birnbaum, I.M. Robertson らを中心として導入されたのが，水素ガスを注入できる環境セルを備えた透過型電子顕微鏡（Transmission electron microscope; TEM）内での引張試験を用いた，転位運動のその場観察である[62–64]．Fig. 1-24 に，Birnbaum らが用いた TEM 内その場引張試験用の試料ホルダーを示す[46]．この試験装置により，一定ひずみ速度の下で転位やクラックを薄膜試料中に導入し，そこに水素を添加した際の変形挙動の変化を直接観察することを可能とした．試料室内に導入できる水素ガスの圧力は数 10 kPa 程度であるが，電子線が照射されることによる水素分子のイオン化により，試料表面における水素のフガシティーは実際の試料室内圧力の 10^3 ~ 10^5 倍に達するとされている[65]．

Tabata と Birnbaum が初めに検証を試みたのは，純度の異なる種々の鉄中に 0 ~ 35 kPa 程度の水素ガスを添加した際のらせん転位の挙動の変化である[62]．一度真空中にて塑性変形を与えた後に変位を保持し，そこに水素ガスを導入した際の転位の動きを観察した．彼らはこの実験により，Fig. 1-25 および Fig. 1-26 に示すように，水素ガスの導入と圧力の上昇に伴うらせん転位の運動速度の上昇を直接観察することに成功している．この Tabata らの観察結果は水素による転位運動の促進を捉えた世界初の実験証拠であり，以後，ステンレス鋼[64,66]や Ni[67]，Al[65,68]等の面心立方（Face-centered cubic; FCC）金属，Ti やその合金[23]を含む稠密六方（Hexagonal close-packed; HCP）金属など広範な金属材料を対象に同様の実験が試みられた．彼らが一連のその場 TEM 観察で明らかにした，水素と転位の相互作用に関する主要な点をまとめると以下のようになる．

(1) 水素による転位運動の助長は鉄だけにとどまらず，BCC，FCC，HCP すべての金属材料に対して普遍的なものである．
(2) らせん転位だけでなく，刃状転位，混合転位，拡張転位を含めたすべての転位の易動度と運動速度が水素により上昇する．
(3) 既存の転位が動き易くなることに加え，転位源の活動も活性化される（Fig. 1-27）．
(4) 真空中で互いにもつれあって安定化した転位が水素導入により再び動き出す（Fig. 1-28）．
(5) 水素による転位運動の促進効果は，純度の低い材料ほど顕著になる（Fig. 1-26）．
(6) 刃状転位成分が安定化され，交差すべりが抑制される（Fig. 1-29）．

これらすべての結果を矛盾なく説明するため，彼らは金属中に侵入した水素が転位の弾性応力場と相互作用して転位の周辺に雰囲気を形成し，転位芯近傍の弾性応力を遮蔽すると考えた（弾性シールディング機構 ; Elastic shielding concept）[69]．この考え方に基づけば，近接して絡み合っている転位同士や，転位周辺に存在する溶質原子等の短範囲応力場を持つ抵抗（Short-range obstacle）と転位間の斥力が解消され，結果的に水素導入によって転位の易動度が上昇することになる．また，田端[69]は水素が金属中で高い拡散能を持つことから，転位の弾性場にトラップされた水素が転位の動きに追従して移動できると考え，これにより水素による弾性シールディングが転位の運動と共に連続的に生じるという機構を提案している．

◆弾性シールディング機構を支持する解析結果と実験結果

水素による転位の弾性シールディング機構を立証する目的で，Birnbaum と Sofronis は有限要素法（Finite element method; FEM）等の弾性計算を用い，原子数比～0.1 の水素を固溶させた Nb（BCC 結晶）をモデル材として隣接する同符号・異符号の転位間や，転位の周辺に位置する溶質原子との弾性応力場を計算した[45,70]. 解析の中で転位周りに水素を配位させるための条件として，彼らは 2 つの弾性相互作用を仮定した．1 つ目は先述のような転位周辺に形成される弾性応力場による水素の凝集（体積効果），2 つ目は転位線に沿う局所的な剛性率変化に伴う水素の凝

集（剛性率効果）である．体積効果による転位と水素との相互作用エネルギー$W_{\mathrm{int}}{}^{1}$は次式により表される．

$$W_{\mathrm{int}}{}^{1} = \sigma_{ij}{}^{\mathrm{disl}} \varepsilon_{ij}{}^{\mathrm{H}} \tag{1.6}$$

ここで，$\sigma_{ij}{}^{\mathrm{disl}}$は転位周りの弾性応力場，$\varepsilon_{ij}{}^{\mathrm{H}}$は水素原子がもたらすひずみ場を意味する．また，剛性率効果による相互作用エネルギー$W_{\mathrm{int}}{}^{2}$は，転位によるひずみ成分を$\varepsilon_{ij}{}^{\mathrm{disl}}$および$\varepsilon_{kl}{}^{\mathrm{disl}}$，水素固溶により剛性率変化を生じる体積を$V_{\mathrm{H}}$，水素を固溶している場合としていない場合の弾性剛性係数をそれぞれC'_{ijkl}，C_{ijkl}として，

$$W_{\mathrm{int}}{}^{2} = \left(\frac{1}{2}\right) \varepsilon_{ij}{}^{\mathrm{disl}} \varepsilon_{kl}{}^{\mathrm{disl}} V_{\mathrm{H}} \left(C'_{ijkl} - C_{ijkl} \right) \tag{1.7}$$

と表される．刃状転位がその周囲に静水圧応力成分を持つこと，またらせん転位が等方的なせん断ひずみ場を持つことを考慮すると，体積効果による相互作用は刃状転位へ，剛性率効果による相互作用はらせん転位への水素の凝集に対して有効に働くことになる．Fig. 1-30 は，剛性率効果がない（$C'_{ijkl} - C_{ijkl} = 0$）と仮定したとき，2 つの同符号の刃状転位間の水素分布およびせん断応力分布を計算した Birnbaum と Sofronis による結果である[45]．転位間の距離が近付けば個々の転位が持つ弾性場の干渉により 2 つの転位周辺の水素分布は再配分され（Fig. 1-30 (a)），水素量が増えるほど，また転位間の距離が小さくなるほど，一方の転位が他方の転位から受けるせん断応力は水素が固溶していない場合と比べて低下している（Fig. 1-30 (b)）．このことは，水素の存在下ではある転位が他の転位から受ける抵抗を容易に乗り越え，より小さい負荷応力下でも運動できることを意味しており，その場 TEM 観察で見られた水素導入による転位運動の活性化の機構を示す画期的な解析結果として受け入れられた．また，本論文では割愛するが，同様の傾向は転位と溶質原子の相互作用の場合，あるいは剛性率効果による水素凝集を考慮した場合にも得られているようである[45,46]．なお，通常転位同士の弾性相互作用を議論する際には数十原子間距離に及ぶ長範囲（Long-range）の応力場を対象とする場合が多いが，Fig. 1-30 からも分かるように彼らが対象としているのは主に 10 原子間距離以内程度の短範囲（Short-range）領域，すなわち互いにかなり近接した転位同士の相互作用であることに注意されたい．

Ferreira らは仮に水素による転位の弾性シールディングが成立するのであれば，結晶粒界に堆積（Pile-up）している転位群の平衡間隔が減少するであろうと考えた[64]．オーステナイト系ステンレス鋼 310S と純 Al を用いて堆積転位群の TEM 内その場観察を行い，環境セル内に 0 ~ 12.6 kPa の水素ガスを導入することにより，実際に平衡距離が減少することを確認している（Fig. 1-31）．また，彼らはこの際の個々の転位間の平均距離が 20b（b; バーガースベクトルの大きさ）以上という比較的長範囲であり，Fig. 1-30 の解析で実証された短範囲領域で生じる現象のみでは説明できないことから，転位間の相互作用よりもむしろ，転位と溶質原子との弾性相互作用の低下が堆積転位群の平衡距離の減少を支配していると結論している．

Wang らは純鉄（99.996%），Fe-8%Cr 合金および低放射化フェライト鋼 F82H の繰返し応力緩和試験を電解水素チャージ下（電流密度～75 A/m^2）で行い，転位運動の熱活性化過程の観点から，水素による弾性シールディング機構を考察している[71,72]．Fig. 1-32 に一例として純鉄における応力緩和曲線，ならびにそこから計算される転位の活性化体積（熱活性化の過程で転位が掃いた面積とバーガースベクトルとの積）と，全変形応力に対して寄与する有効応力（転位が短範囲の抵抗を克服して運動するために必要な応力）の変化を示す[72]．水素濃度の増加と共に活性化体積は減少し，有効応力の寄与分が増加している．このことは，転位が本来熱活性化の過程で乗り越えていく短範囲障害（溶質原子や転位間の切り合い）と転位との抵抗が水素によって減少したことを意味する．Wang らはこれを，水素の弾性シールディング効果により固溶炭素や近接した転位間の短範囲の斥力が減少したためであると解釈した．また，その証拠として変形後の試験片中における転位組織の観察を TEM により行い，水素をチャージした試験片では個々の転位がより近接し，複雑に絡み合った転位構造が見られるようになることを示している．このような水素による活性化体積（あるいは活性化面積）の低下は，オーステナイト系ステンレス鋼[73]や Ni, Ni-C 系合金[74]についても同様の報告がある．

ここまで紹介した離散的な転位の挙動にフォーカスした一連の研究に対し，Wang らは転位がセル組織や亜結晶粒（サブグレイン）組織を形成する際の，より複雑な集合的挙動についても弾

性シールディング機構に立脚した議論を展開した[75]．高温・高圧水素ガス中（120 MPa, 200˚C）で水素チャージを施した純 Ni のサンプルに対し高圧ねじり加工（High-pressure torsion; HPT）による強ひずみを与え，水素により転位セル構造の微細化が見られるようになることを示している（Fig. 1-33）．一般的に，転位セルの直径 L とセル壁中に含まれる個々の転位間の平衡距離 l には，g を材料定数として以下の比例関係があることが知られている[76]．

$$L = gl \tag{1.8}$$

すなわち，Ferreira らが指摘したように[64]個々の転位間の平衡距離が小さくなれば，同時に転位の集合体として形成されるセル組織の直径も比例して小さくなるものと考えられる．Wang らは上述の HPT による結果を，水素による弾性シールディング機構が，極度に塑性変形が進行した際の集合的な転位挙動に対しても有効に作用することの証拠として挙げている．

以上述べたように，弾性シールディング機構は実験的に観察されている水素と転位の相互作用を説明する上では一見隙のない理論のように思われる．しかしながら，Birnbaum らの研究グループがその解析や実験に用いている手法には，極端な仮定や，外乱となりえるような要因が含まれていることにもまた注意しなければならない．例えば Birnbaum と Sofronis が行った弾性解析では 1 ~ 10 at. %の固溶水素量を仮定している[45,70]が，本来の BCC 結晶（特に鉄）中の水素の固溶度はこれよりも遥かに小さく，実際に多くの実験に用いられている水素ガス圧力や水素チャージ条件のような比較的マイルドな水素侵入環境での水素脆化を模擬する解析として適切であるかどうかは疑問である．また，転位による水素のトラップ状態を考えると，結合エネルギーのバランスから水素は転位の弾性場よりもむしろ転位の芯へ優先的に配位すると考えられる[77,78]．しかし，一般的に転位芯の特異場を弾性論の範囲で表現することは難しく，彼らの計算にはそのような転位芯による特異場の影響は基本的には考慮されていない[45,70]．さらにその場 TEM 観察に関しても，TEM で用いるような薄膜のサンプル中では，転位の運動に対して表面への異種原子の吸着の影響が無視できない．Tabata は転位運動の助長が He 等の不活性ガスでは生じず，水素によってのみ起こることを理由に表面吸着の影響を否定している[69]が，彼らの実験装置が特殊であるが故に他の研究者による再現実験等は行われておらず，確固とした結論は今もなお得られていない．最近 Song と Curtin は MD シミュレーションを用いて BCC 鉄中の水素と転位の相互作用を解析し，転位周りにコットレル雰囲気を生成した水素が転位運動の粘性抵抗となることや，水素を導入しても堆積した転位群の間隔に変化が見られないことから，Birnbaum らの弾性シールディング機構を否定している[79]．

◆塑性変形の局所化とき裂の伝播挙動（Hydrogen-enhanced localized plasticity; HELP）

水素による転位運動の促進と水素脆性破壊をリンクさせる上で重要なのは，均一なすべり変形（Homogenious slip）から離散的でプラナーなすべり（Coarse slip）への変形特性の変化や，クラック先端への塑性変形の局所化である．特に前者は，FCC 合金中での変形挙動やそれに付随した水素脆性破壊の挙動，また流動応力の変化を議論する上でも重要となる．

Fig. 1-34 に示すのは，オーステナイト系ステンレス鋼 310S に電解水素チャージで 0.18 ~ 2.7 at. %の水素を侵入させ，295 K で引張破断させた後に試験片表面のすべり線を観察した Abraham と Altstetter による結果である[73]．水素量の増加に伴い，すべり線の様相は直線的かつ個々の間隔が広くなり，1 本あたりの段差が大きいものへと変化することが確認されている．この結果は FCC 結晶中に固溶した水素がすべりを離散化させるとともに転位の交差すべりを抑制し，主すべり系の特定のすべり面へと塑性変形を固執させていることを意味する．Ulmer と Altstetter は，類似の傾向をオーステナイト系ステンレス鋼 310S と 304 において確認し，この現象を水素による転位源の固着によるものであると考察した[80]．すなわち，水素はフランク・リード源や他の転位源へとコットレル雰囲気を生成して偏析し，転位源からの転位の射出を抑制する．一度，ある特定の転位源が水素による固着を外して活動を開始すれば，その転位源から継続的に転位を生み出すための応力は他の転位源の固着を外すための応力よりも遥かに小さいものとなる．このため，マクロな変形は転位源の活動が生じているすべり面のみによって担われることとなり（塑性変形の局所化），すべり変形が離散化するという理論である．この説は Fig. 1-34 に示すような変形特性の変化を非常によく説明できるものであるが，彼らの研究では水素が転位源を固着することに関する直接的な実験証拠は示されていない．

その場 TEM 観察を用い，この問題を転位の刃状・らせん各成分への水素の影響の観点から解明したのは Ferreira らの研究であり[68]，彼らは純 Al 中で交差すべりをしている最中の転位に水素を加えると交差すべりが停止し，水素の除去と共に再開することを直接観察した（Fig. 1-29）．このような交差すべり抑制の機構を説明するため，Ferreira らは転位の各成分周りに形成される水素雰囲気の大きさや，雰囲気形成に伴う転位の自己エネルギーの変化を計算した．彼らの計算によれば，水素雰囲気の形成により刃状転位成分の自己エネルギーが低下し，かつこの雰囲気はらせん転位の周辺に形成されるものよりも強固に刃状転位と結合している．刃状転位成分が交差すべりをするためには一度その方向を変え，らせん転位成分へと転位線が再配列する必要がある．一方で，その周囲に水素雰囲気が形成されている場合，このプロセスには一度刃状転位まわりの水素雰囲気を取り去る必要があり，系全体のエネルギーの上昇を伴う．これらの理由から，水素の存在下では刃状転位成分が安定化されて交差すべりが生じにくくなり，故に塑性変形が主すべり面上へと固執する（転位運動のプラナー化）．以上のような塑性変形の局所化やプラナー化は Ni 基超合金単結晶[81]や，Ni-Co 系合金[82]においても確認されており，最近 Aubert らは NaOH 溶液中で電解水素チャージ（電流密度 50~100 A/m^2）を施したオーステナイト系ステンレス鋼 316L に 3 ~ 10%の塑性ひずみを与え，試験片表面の表面に現れたすべり線の段差や間隔を原子間力顕微鏡（Atomic force microscope; AFM）で観察することにより，上述の傾向を統計的に確かめている[83]．

Tabata と Birnbaum は水素による転位運動の助長が実際の破壊現象（き裂の伝播）とどのように関係するかを調べるために，予めき裂を導入した純鉄の薄膜試験片を TEM 内で引張負荷し，環境セル中に水素を注入した際のき裂の伝播挙動の変化を調べた[63]．Fig. 1-35 は，き裂入りの試験片に真空中でモード I 負荷を与えた後に定変位で保持し，40 kPa の水素ガスを環境セル中に導入した際のき裂の様子を連続観察したものである．これによれば，真空中では伝播を停止していたき裂が水素の導入と同時にき裂先端あるいはき裂前縁に位置する転位源からの転位の射出を伴い，すべり面（{110}，{112}）に沿って再び進展を開始する．また，彼らは複数のサンプルを用いて類似の実験を行い，水素がき裂前縁での微小ボイドの形成を促進し，き裂の進展を容易にすることや，き裂の前縁に形成された転位セル組織中の転位の運動を助長することなどを発見した．これら一連の観察結果を基に，Tabata と Birnbaum は応力誘起拡散（式(1.1)）や転位の弾性場，もしくは転位による輸送によってき裂先端に濃化した水素がその領域内での転位運動を容易にし，局所的な延性破壊を助長してマクロな破壊に必要な応力を減少させることが水素脆性破壊の本質であると主張した[69]．類似の局所的な塑性変形を伴うき裂伝播は，Ni[67]や析出強化型 Al 合金[65]においても観察されている．また，破壊が結晶粒界に沿うような場合においても，粒界の極近傍で同様のプロセスが発現し，き裂が粒界に沿って伝播すること[84]が確認されている．

以上，水素がもたらす変形様式や破壊様式の変化は，特定のすべり面，あるいはき裂先端への塑性変形の局所化という意味で局所変形助長説（Hydrogen-enhanced localized plasticity; HELP）と呼ばれている[45]．水素によるき裂先端でのミクロな延性破壊の助長を最初に指摘したのは先にも述べたように 1972 年の Beachem による論文[44]であったが，それが Birnbaum らの直接観察によって 1980 年代に立証され，今現在でもなお広範な金属材料の水素脆化現象を解釈する上で多用されているモデルである．また近年の動向としては，これらの破壊様式の変化のみならず，水素が転位の易動度を上昇させるという現象そのものも包括して HELP 機構と呼ぶ場合が多いため，用語の解釈に注意されたい．

◆HELP 機構に基づく軟化・硬化に関する解釈

TEM によって水素が転位運動を助長することが直接観察された後に問題となったのは，マクロな引張試験中にしばしば見られる流動応力の上昇を，HELP 機構に立脚した上で如何にして解釈するかということであった．Birnbaum は水素による転位の易動度上昇と塑性変形の局所化という HELP 機構の 2 つの側面を考慮し，一定ひずみ速度下での引張試験中の流動応力変化を数式化した[85]．転位が粘性運動をすると仮定した場合，試験片のひずみ速度 $\dot{\varepsilon}$ と流動応力 τ の関係は一般的な転位論の式から以下のように導かれる．

$$\dot{\varepsilon} = \rho_m b v_0 \tau^m \tag{1.9}$$

ここで，ρ_mは可動転位の密度，bはバーガースベクトル，v_0とm（1 ~ 30）は材料定数である．また，$\dot{\varepsilon}$は試験片全体のゲージ長さをl_0，ゲージ長さの時間変化率を$\dot{l}$とすると$\dot{l}/l_0$で記述される．全ゲージ長さのうち，塑性変形が局所化している部分と変形が均一な部分における流動応力をそれぞれτ_l，τ_uとすると，水素が個々の転位の易動度に対して影響を及ぼさない場合には，

$$\tau_l / \tau_u = \left(l_u / l_l \right)^{1/m} \tag{1.10}$$

となる．l_l/l_uは塑性変形の局所化が生じている部分と，変形が均一な部分のゲージ長さの割合として与えられる．ここで，塑性変形がある一定のゲージ長さ部分に局所化しているということは，試験片全体のマクロな変形に対して有効に働くゲージ長さと転位密度が減少することを意味する．この場合，一定のひずみ速度を保持するためには転位の運動速度の増加が必要となり，式(1.9)と(1.10)に従って硬化が見られるようになる．一方で水素がρ_mやv_o，m等のパラメータを介して転位の易動度に影響を及ぼす場合，水素を導入したことによる流動応力変化は以下のように書ける．

$$\frac{\tau_H}{\tau} = \frac{\left[\rho_m v_0 \right]^{1/m}}{\left[\rho_{m,H} v_{0,H} \right]^{1/m_H}} \tag{1.11}$$

ここで，下付き文字 H は水素が固溶した状態での材料パラメータを示す．すなわち，塑性変形の局所化と転位の易動度変化の両方を考慮すると，式(1.10)と(1.11)より，

$$\frac{\tau_{H,l}}{\tau} = \left[\frac{\tau_l}{\tau_u} \right] \left[\frac{\tau_H}{\tau} \right] = \left[\frac{l_u}{l_l} \right] \left[\frac{\left(\rho_m v_0 \right)^{1/m}}{\left(\rho_{m,H} v_{0,H} \right)^{1/m_H}} \right] \tag{1.12}$$

となる．上式からも分かるように，水素がもたらす 2 つの効果，つまり①塑性変形の局所化と②転位運動の促進のバランスによって，マクロな流動応力は増加側にも減少側にも転じ得ることになる．Birnbaum は電解チャージを用いた引張試験などで頻繁に見られる硬化現象が，転位の易動度の上昇よりも変形の局所化による硬化の影響が大きいことに起因するとした上で，水素と転位の相互作用を議論する際にマクロな引張試験の結果だけが用いられるべきではないことを強調している．また，彼は式(1.12)を基に，マクロな軟化・硬化を決定するための定性的な条件式として以下を提案した．

$$\text{硬化：} \left(\frac{l_u}{l_l} \right) > \left(\frac{\left[\rho_{m,H} v_{0,H} \right]^{m/m_H}}{\rho_m v_0} \right) \tag{1.13}$$

$$\text{軟化：} \left(\frac{l_u}{l_l} \right) < \left(\frac{\left[\rho_{m,H} v_{0,H} \right]^{m/m_H}}{\rho_m v_0} \right) \tag{1.14}$$

しかしながら，これらの条件式に反映させる各パラメータの定量的な値は，彼の論文中では示されていない．

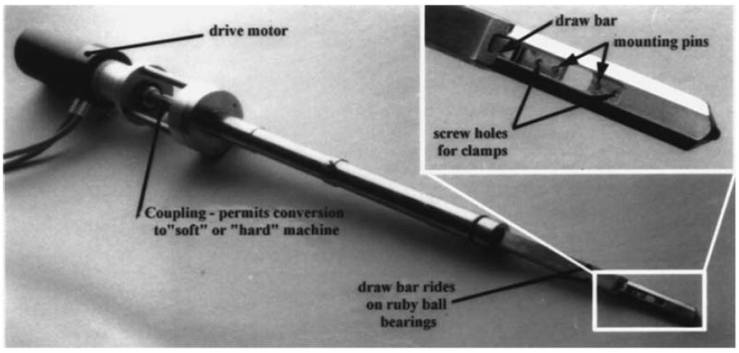


Fig. 1-24 TEM sample holder for in-situ straining experiments in environmental cell (Robertson) [46].

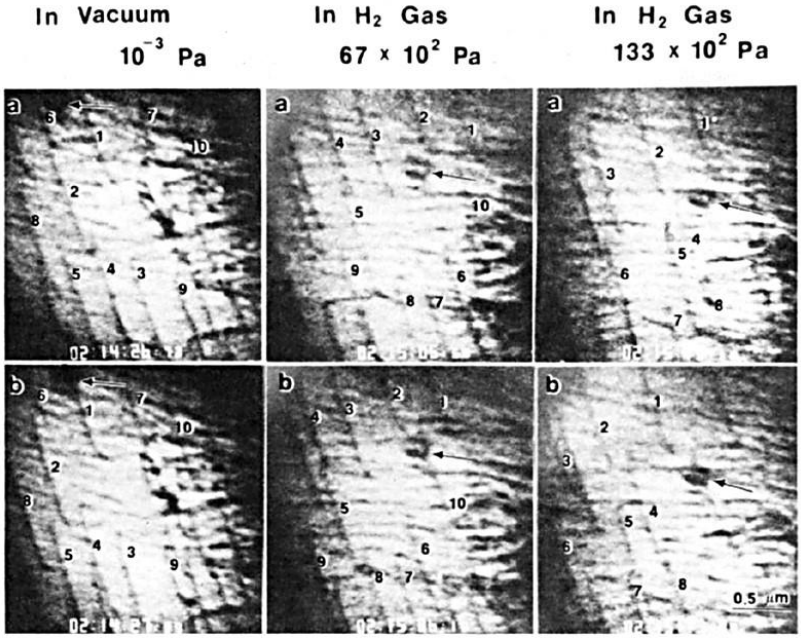


Fig. 1-25 Hydrogen-enhanced motion of screw dislocations in pure iron observed via in-situ environmental TEM straining experiments (Tabata *et al.*) [62].

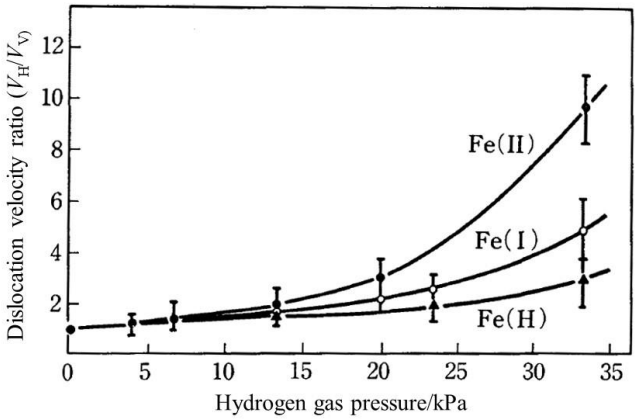


Fig. 1-26 Relationship between dislocation velocity enhancement and hydrogen gas pressure in pure iron with different purity level. Fe (H) and Fe (II) represent highest and lowest purity specimens respectively (Tabata *et al.*) [69].

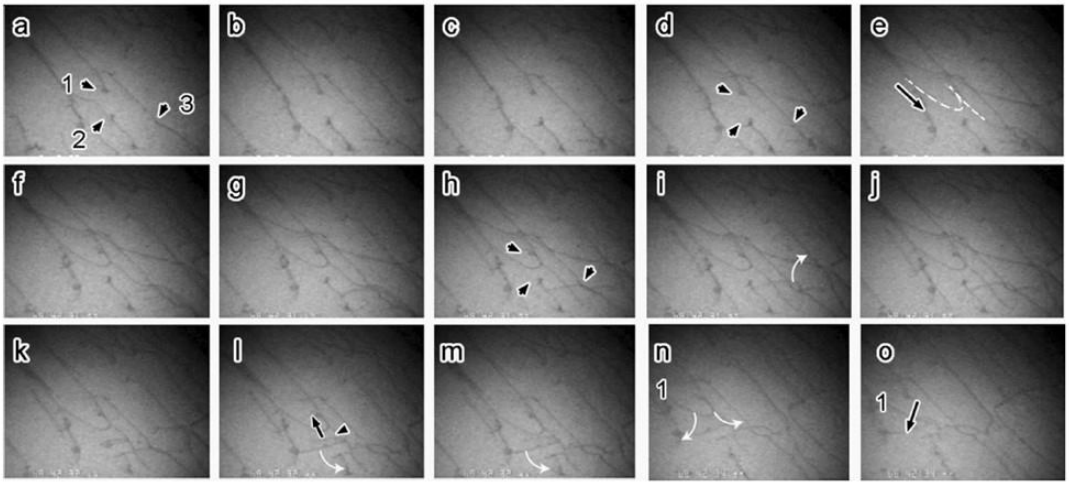


Fig. 1-27 In-situ TEM observation of the activation of dislocation sources in iron due to hydrogen introduction into TEM environmental cell (Robertson *et al.*) [86].

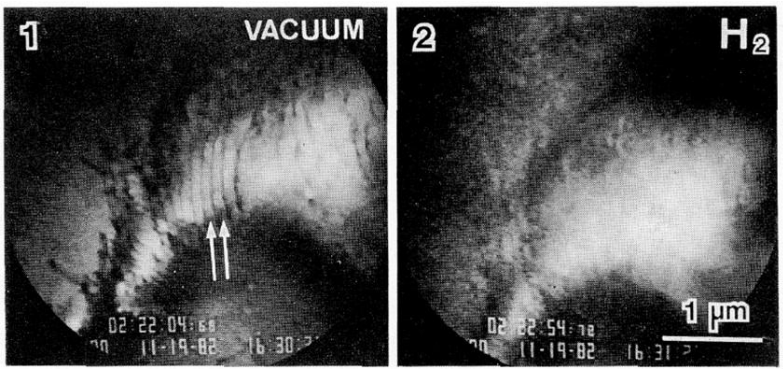


Fig. 1-28 Movement of tangled and piled-up dislocations in iron due to hydrogen introduction (Tabata *et al.*) [69].

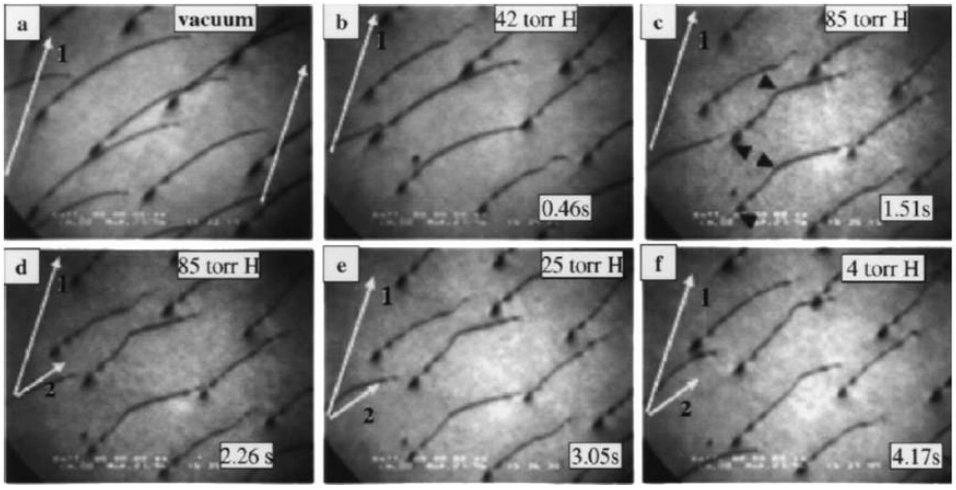
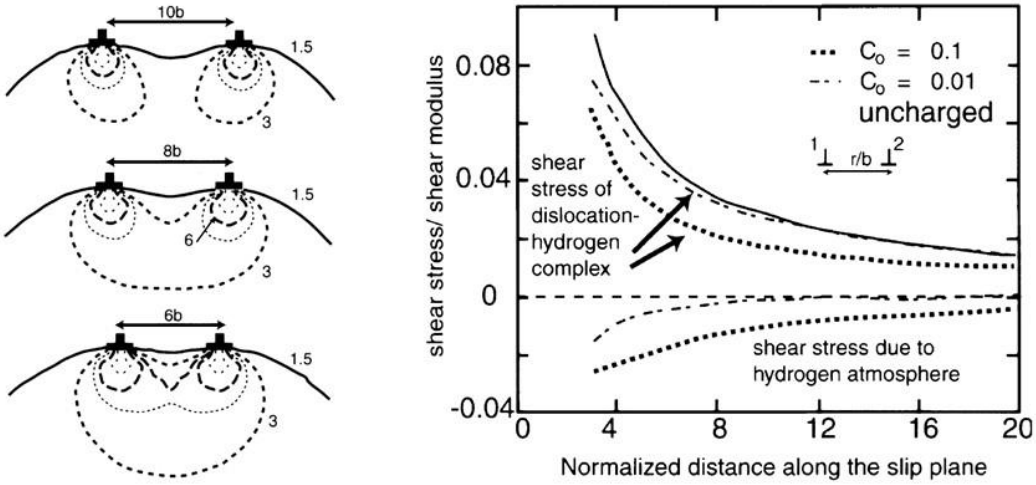


Fig. 1-29 Suppression of cross-slipping of screw segment of dislocations in pure aluminum due to hydrogen introduction (Ferreira *et al.*) [68].



(a) (b)

Fig. 1-30 (a) Redistribution of hydrogen on the elastic stress field of two parallel edge dislocations with same Burgers vector and (b) the effect of hydrogen on the shear stress on a edge dislocation experienced from the other on the same slip plane (Birnbaum *et al.*) [45].

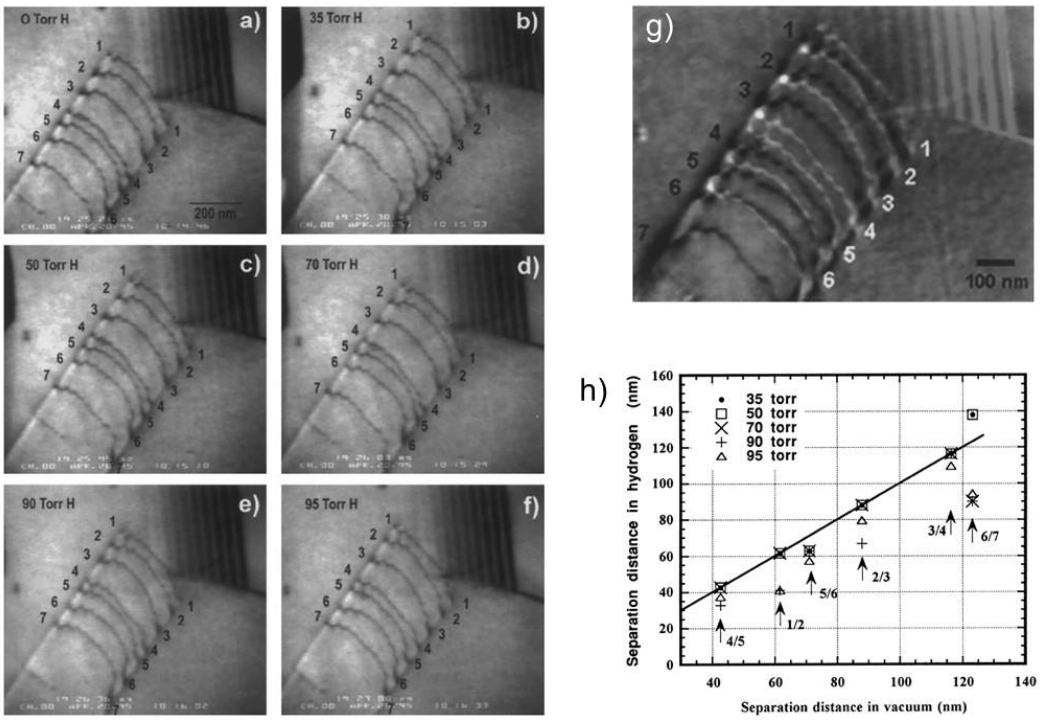
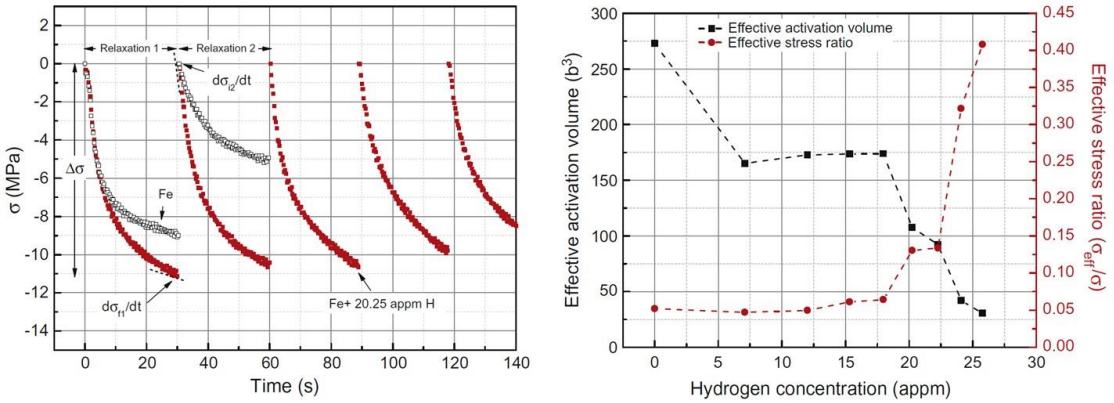
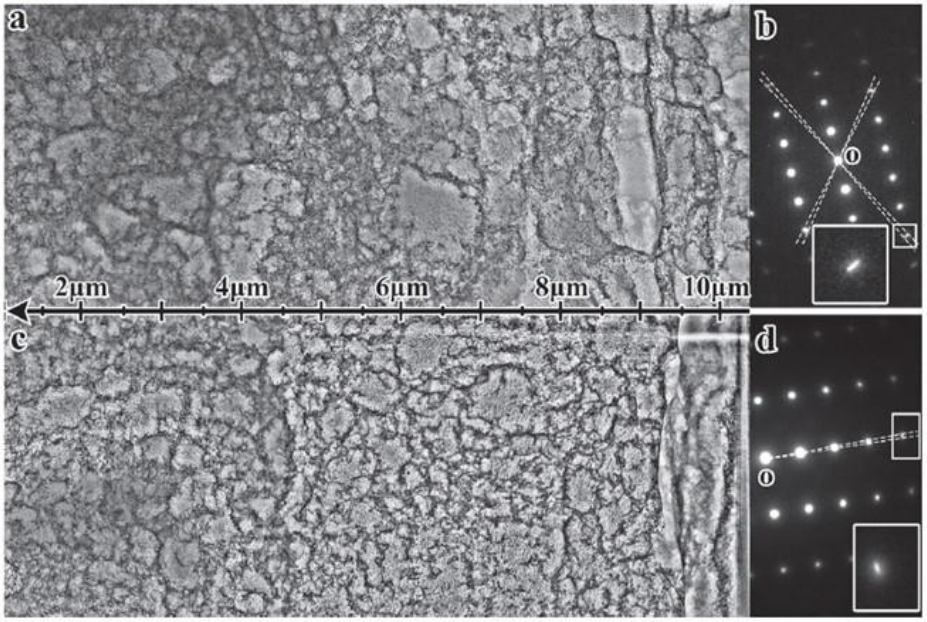


Fig. 1-31 (a)~(f) Movement of dislocations piling-up onto the grain boundary in AISI 310S stainless steel due to hydrogen introduction, (g) superposition image of (a) and (f), and (h) change of separation distances between each pair of dislocations (Ferreira *et al.*) [64].



(a) (b)

Fig. 1-32 (a) Alteration of stress relaxation curves in iron due to cathodic hydrogen charging, and (b) corresponding reduction and enhancement of activation volume and effective stress ratio (Wang *et al.*) [72].



Sample	d_{mean} on minor axis (nm)	d_{mean} on major axis (nm)
Uncharged (2–6 μm)	210	350
H-charged (2–6 μm)	190	350
Uncharged (6–10 μm)	225	470
H-charged (6–10 μm)	140	240

Fig. 1-33 Scanning TEM micrographs and electron diffraction patterns of the dislocation cell structures formed in HPT-processed pure Ni under (a)(b) non-charged and (c)(d) hydrogen-charged states (Wang *et al.*) [75].

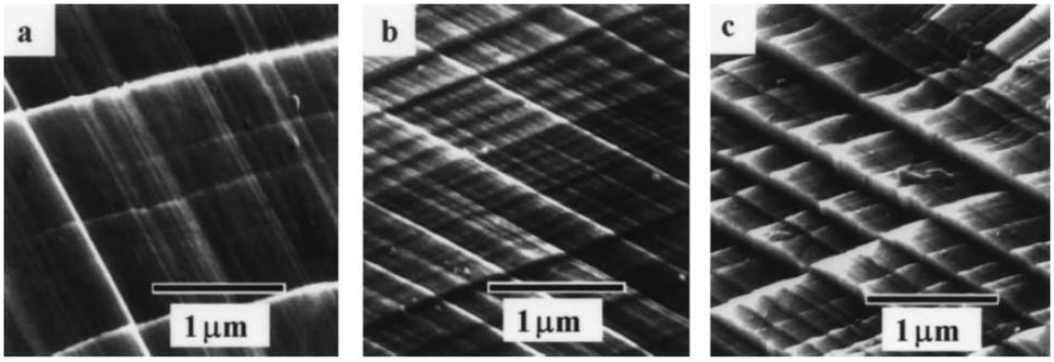


Fig. 1-34 Morphology of surface slip traces in AISI 310S stainless steel specimens tensile tested to failure at 295 K (a) uncharged, (b) 0.18 at. % H and (c) 2.7 at. % H (Abraham *et al.*) [73].

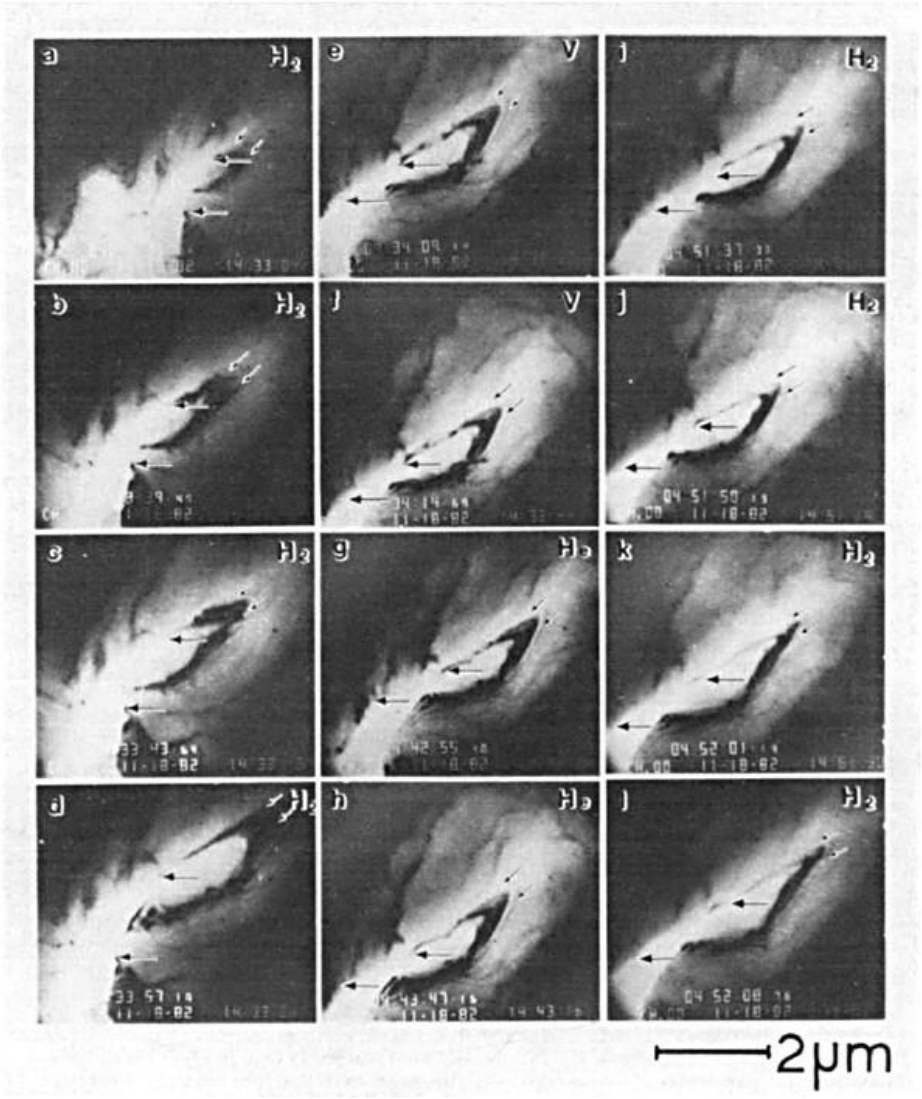


Fig. 1-35 Effect of the introduction of hydrogen gas into environmental cell equipped with high-voltage TEM on the crack propagation behavior in pure iron (Tabata *et al.*) [63].

②転位の生成と増殖に及ぼす水素の影響

◆き裂先端の吸着水素による転位の生成

き裂先端での局所的な塑性変形を伴った延性破壊に対し，Birnbaum らとは異なる観点から解釈を加えたのは Lynch である[34,87,88]．彼はノッチ付きの Ni 単結晶を用いた片持ち梁曲げ試験を水素ガス中と水銀中で行い，Fig. 1-36 に示すように 2 つの環境下での破面様相が酷似していること，また水素と水銀によるき裂進展の加速度合が相互にほぼ等しいことなどから，水素による脆化が液体金属による脆化（Liquid metal embrittlement; LME）と類似の機構で生じると述べている[87]．LME の場合，き裂の進展速度が極めて速い（~10 mm/s）ことや液体金属そのものの対象材料中への固溶度が極めて小さいことから，脆化を支配するのはき裂面に化学吸着した液体金属元素であると考えられている．Lynch は水素ガス中で計測されるき裂の進展速度（~10 mm/s）と Ni 中への水素の拡散速度（~ 5×10^{-8} mm/s）を比較し，水素脆化においても LME と同様にき裂表面に化学吸着した水素が脆化の主要因になると結論した．水素ガス中で形成される破面は巨視的には{100}面に沿い，き裂の進展方向は[110]であるが，高分解能で観察するとその表面には数 10 ~ 100 nm スケールの細かなディンプルが見られる．この観察結果から，Lynch はき裂面表層の数原子間距離へと化学吸着した水素が原子間結合力を低下させき裂先端から材料内部への転位の射出を容易にし（Adsorption-induced dislocation emission; AIDE），き裂の前方に形成される微小ボイドとの結合を助長することでき裂の進展抵抗が低下すると考えた[87]．Fig. 1-37 に，不活性ガス中（または大気中）と水素ガス中それぞれにおけるき裂進展機構の模式図を示す．Lynch の説明によれば，自由表面では原子配列が材料内部と比較して乱れていることや酸化膜が形成されていることから，大気中や不活性ガス中においてき裂先端からの転位の射出は生じにくく，むしろき裂の近傍に位置する転位源から発生した転位がき裂面へと脱出することによってき裂進展が生じる．この際，き裂の周辺で活動する転位のうちき裂の進展に直接寄与する転位の割合は小さく，大部分の転位がき裂の鈍化にのみ寄与することになる．このことから，大気中や不活性ガス中でのき裂進展抵抗は大きく，き裂先端の微小ボイドと主き裂の合体も生じにくい（Fig. 1-37 (a)）．一方で吸着水素によって自由表面からの転位射出が容易になっている場合，活動転位の大部分がき裂先端での交互すべりをもたらし，き裂の進展に寄与する．結果的に微小ボイドと主き裂の結合が容易になり，き裂はより低いレベルの塑性ひずみで進展するようになる．これら一連のプロセスの結果として現れるのが，塑性変形の局所化，および破面上への微細なディンプルの形成であるとされている（Fig. 1-37 (b)）．後に彼は Al 合金，Fe-2.6%Si 合金，高強度マルテンサイト鋼などについても同様の検討を行い[34,89,90]，Ni の場合と類似した傾向が Al 合金，Fe-2.6%Si 合金についても見られること，また高強度鋼に関しては破壊経路が結晶粒界に沿う一方で，その様相が液体金属中と水素ガス中で類似性を示す（Fig. 1-38）ことを報告している．彼によれば，破壊様式と本質的なメカニズム（AIDE）とに直接的な関係はなく，上述の微小ボイドの発生や転位の射出が最も起こりやすいサイトが粒内であるか，もしくは粒界であるかによって破壊経路が決定される．また，AIDE 機構では予め材料内部に存在する水素による脆化を説明できないようにも思えるが，Lynch はそのようなケースであっても，材料内部からき裂先端へと拡散し，自由表面近傍のトラップサイトへと捕獲された水素が同様の機構を促進し得ると説明している．

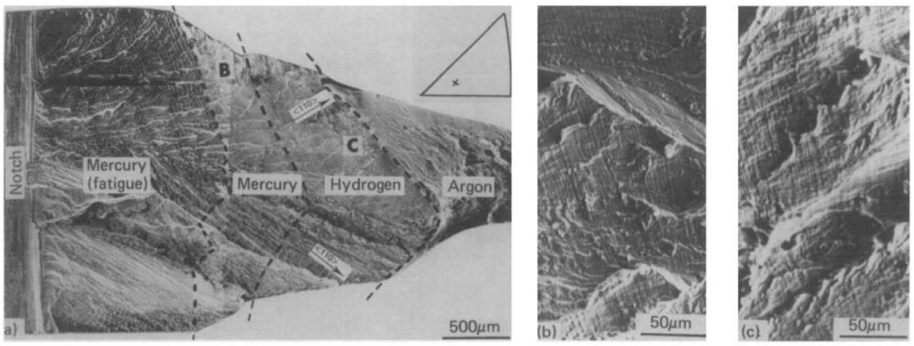
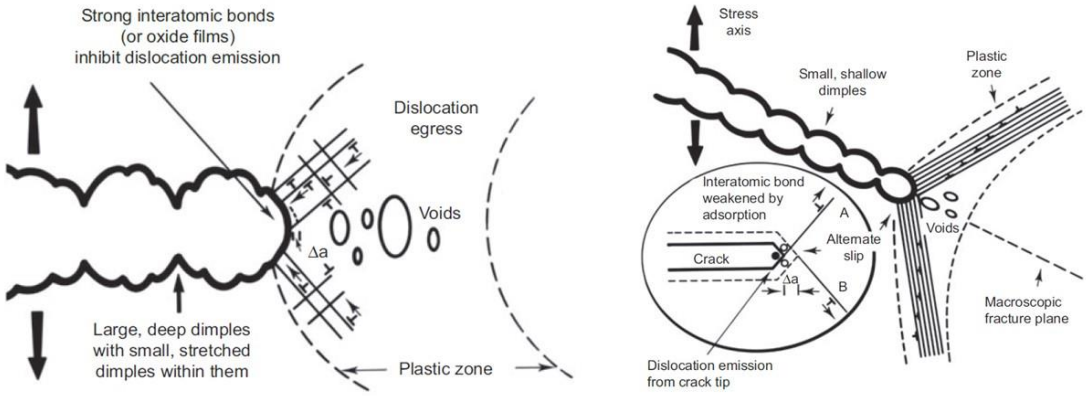


Fig. 1-36 SEM images of the fracture surface formed in a cantilever bending test of single crystalline nickel under liquid mercury and gaseous hydrogen environment (Lynch) [87].



(a) (b)

Fig. 1-37 Schematic illustrations of the crack growth mechanisms with (a) egress of dislocations from the sources near the crack tip into crack surface under inert environment, and (b) adsorption-induced dislocation emission (AIDE) in hydrogenating environment (Lynch) [34].

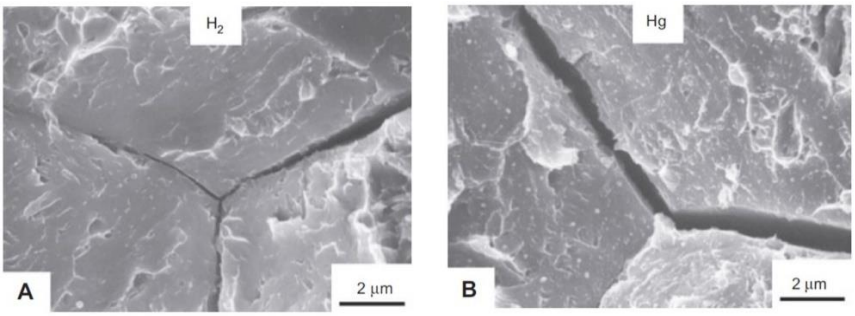


Fig. 1-38 SEM images of the fracture surfaces of high-strength martensitic steel formed in subcritical cracking in (a) gaseous hydrogen and (b) liquid mercury (Lynch) [34].

◆材料内部における転位の生成と増殖

水素による金属材料の変形挙動変化をもたらす基礎的機構の解明を目的として，Barnoush らの研究グループは 2006 年以降ナノインデンテーション法を用いた新たなアプローチにより，無転位結晶からの転位の生成（Homogeneous dislocation nucleation; HDN）に与える水素の影響の解明に取り組んだ[91–93]．ナノインデンテーション法では 500 nm 程度の非常に小さい曲率半径を有する圧子を材料表面に押し込むことにより，表面直下数 10 nm の深さの領域内で転位の生成や運動を間接的に捉えることが出来る．このように試料の極表層での材料特性に及ぼす水素の影響をモニターするためには，水素原子が対象とする領域内に確実に固溶している状態を作り出すことが必要となる．Barnoush らはこの点を解決するため，試験片を電解溶液中に浸漬し，サンプル側の電位を陽極側と陰極側に切り替えることによって水素を脱離，またはチャージしながら圧子を押し込むことを可能とする試験法を開発した（Fig. 1-39）[91]．Fig. 1-40 は，彼らが Ni の {111}面への圧子押込みにより取得した，陽極電位または陰極電位下での荷重-変位応答および荷重-時間応答である．水素をチャージしたことによる材料応答の変化をまとめると以下のようになる．

(1) 陰極電位下では圧子を押し込んでいった際に変位の急激な増加が起こる荷重点（Pop-in）に対応する荷重が低下する．
(2) 陽極電位下での Pop-in 荷重以下で荷重を保持し，電位を陰極側に切り替えて水素チャージを開始すると，一定時間経過後に Pop-in が生じる．

一般にナノインデンテーション試験では圧子の直下に最大せん断応力点が存在するとされており，検査体積が非常に小さく，十分に焼鈍された試料を用いた場合には検査体積内に転位等の格子欠陥をほとんど含まないとみなせることから，Pop-in 点は最大せん断応力位置での転位ループの生成に対応する．Barnoush らは得られた Pop-in 荷重の値から接触力学の式を用いて Pop-in 時のせん断応力を近似的に計算し，得られた値が Cottrell の式で与えられる Ni の理想せん断強度（$\tau_{th} \approx G/10$，G;剛性率）と同程度になること，また水素チャージ状態ではせん断強度が上記の値から 28%程度低下することを示している．彼らはこの結果から固溶水素が Ni の原子間結合力を弱め，材料の剛性率を低下させることによって転位の生成を促進するという，格子脆化理論に立脚した転位生成助長モデルを提案した[91]. 上記(1)の現象は，後に Cu を除く広範な金属材料（Al, Fe-3%Si，Fe-40%Al など）においても同様に生じ得ることが確かめられている[93].

格子脆化理論に基づいた Barnoush らのモデルに対し，熱力学的観点から転位の生成に及ぼす水素の影響を論じたのは Kirchheim である[94–96]. 彼は材料中の格子欠陥に偏析した固溶元素が各種格子欠陥の生成エネルギーを減少させるという独自の理論（Defect acting agent; Defactant）を水素と転位の相互作用へと展開した[96]. この理論は本来，溶媒となる液体の表面に偏析した溶質分子が表面エネルギーを低下させるという Gibbs の理論（Surface acting agent; Surfactant）を，自由表面も格子欠陥の一種であるとみなして転位やその他の欠陥に対して発展させたものである．この際，固溶元素による転位生成エネルギーの低下量 dγ は一般化された Gibbs の式により以下のように表される．

$$d\gamma = -\mu_H \Gamma_H \tag{1.15}$$

ここで，μ_H は固溶水素の化学ポテンシャル，Γ_H は転位の単位長さあたりに非平衡に偏析している水素原子の数である．Kirchheim は Barnoush らのナノインデンテーション試験中に見られた Pop-in 荷重の低下を，Defactant 機構に基づいて水素が新たに生成される転位ループの自己エネルギーを低下させることによるものであると解釈している．さらに彼は Kimura らのその場電解水素チャージ引張試験中に見られるマクロな軟化や，Birnbaum らの TEM 観察で見られる転位運動の促進，また後に述べる水素誘起多量空孔生成，積層欠陥エネルギーの低下等の現象に関しても，水素が転位線上へのキンク対（欠陥）の形成を補助することや転位そのものの増殖を促進すること，あるいは点欠陥の生成を促進すると考えれば，全ての実験結果が Defactant 理論を基に説明できると述べている[96,97].

Kirchheim らの理論を受け，Barnoush らは格子脆化に基づいた彼らの従来の解釈に修正を加え，ナノインデンテーション中の Pop-in 荷重の低下に関する新たな見方を提案した[93]. HDN に要する自由エネルギーΔG が新しく作られる転位ループの自己エネルギーγ_{disl}，転位ループを拡大させるためのループの単位面積当たりの仕事 τb（τ : 最大せん断応力，b : バーガースベクトル）で構成され，かつ転位ループが拡張転位である場合を考えると，積層欠陥エネルギーγ_{SF} を用いて以下の式が導かれる．

$$\Delta G = 2\pi\gamma_{disl} + \pi r^2\gamma_{SF} - \pi r^2 b\tau \tag{1.16}$$

また，基本的な転位論の式によれば，無限弾性体中の半径 r の転位ループの自己エネルギーは以下のように導かれる．

$$\gamma_{disl} = \frac{2-\upsilon}{1-\upsilon}\frac{\mu b^2 r}{4}\left(\ln\frac{4r}{\rho} - 2\right) \tag{1.17}$$

ただし，ここで ν はポアソン比，μ は剛性率，ρ は転位芯の半径である．水素チャージにより Pop-in 荷重が低下するという実験事実を改めて解釈するにあたって，Barnoush らは①剛性率，②転位芯半径，③積層欠陥エネルギーの 3 つのパラメータに対して水素が影響を与えると考えた．水素によって変化したこれら 3 つのパラメータをそれぞれ μ_H，ρ_H，$\gamma_{SF,H}$ とすると，式(1.16)と(1.17)より，

$$\Delta G = \frac{2-\upsilon}{1-\upsilon}\frac{\mu_H b^2 r}{4}\left(\ln\frac{4r}{\rho_H} - 2\right) + \pi r^2\gamma_{SF,H} - \pi r^2 b\tau \tag{1.18}$$

となる．生成された転位ループが自発的に成長する，すなわち Pop-in が生じるためには $\Delta G = 0$ となる必要があるため，式(1.18)から HDN に要する臨界せん断応力 τ_H が以下のように導かれる．

$$\tau_{\mathrm{H}} = \frac{2-\upsilon}{1-\upsilon}\frac{\mu_{\mathrm{H}} b}{4r\pi}\left(\ln\frac{4r}{\rho_{\mathrm{H}}} - 2\right) + \frac{\gamma_{\mathrm{SF,H}}}{b} \tag{1.19}$$

したがって，式(1.19)に立脚して Pop-in 荷重が低下するためには，水素によって剛性率と積層欠陥エネルギーが低下するとともに転位芯の半径が増大する必要がある．Barnoush らが従来 Pop-in 荷重低下の主要因として指摘していた水素による剛性率の変化，言い換えれば弾性応答の変化は，水素固溶度が極めて大きい Pd 等の金属について実験結果[98]が存在する他，MD シミュレーションを用いた報告がある[99]が，その程度は数%～10%程度と小さく，ナノインデンテーション試験で見られる現象を説明するには十分ではない．そこで彼らは残り 2 つの変化，すなわち積層欠陥エネルギーの低下と転位芯半径の増大を Kirchheim が提唱した Defactant 機構[96]が担うことを提案した．また一方で，同様の Pop-in 荷重の変化を HELP 機構（転位の易動度の上昇）に基づいて説明しようとする研究者がいる[100,101]ことに対し，Pop-in 現象はあくまで転位の生成に関連したものであり，既存の転位の易動度に対して言及した HELP 機構を Pop-in 現象の説明に用いるのは必ずしも適切ではないことを強調している．

水素が転位の生成を助長する役割を果たすのに加え，Chen らは生成した転位の増殖に対しても固溶水素が影響を与えることを実験的に示している[102]．電解水素チャージにより 0.25 ~ 0.75 at. %の水素を固溶させた高純度 Pd のサンプルに 50%の冷間圧延を与え，水素チャージを施した場合とそうでない場合の変形後の転位密度を，TEM や X 線回折（Williamson-Hall 法）によって測定している（Fig. 1-41）．彼らの結果によれば冷間圧延後の転位密度は水素濃度の増加に伴って増大し, 水素量 0.75 at. %の際には水素をチャージしていない場合の 2.5 倍程度にまで達する．また，冷間圧延後にすべての水素を脱離させた状態でビッカース硬さの測定を行い，水素を含まずに冷間圧延したサンプルと比較して 1.5 倍の硬度が得られることも報告している. この結果は，硬度の上昇が水素と転位との相互作用ではなく固溶水素による変形中の転位密度の上昇という副次的な効果によって得られていることを示すものであり，上述の TEM や X 線回折による結果の妥当性を証明している．一般に金属材料の変形中の転位密度の変化は，転位の増殖と転位同士の合体消滅（動的回復）それぞれの頻度のバランスによって決定される．Chen らは Birnbaum らの TEM 観察において水素による転位の易動度の上昇が確認されている[62]ことから水素が動的回復を抑制する効果を持つとは考えにくいとし，むしろ Defactant 理論に基づいて水素が転位の自己エネルギーを低下させ，その増殖を容易にする[96]ことが転位密度上昇の要因であると主張して Kirchheim の考え方を支持している．

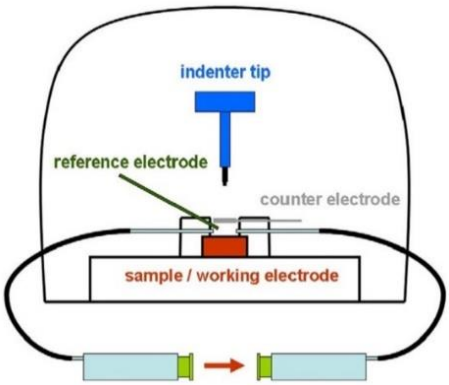
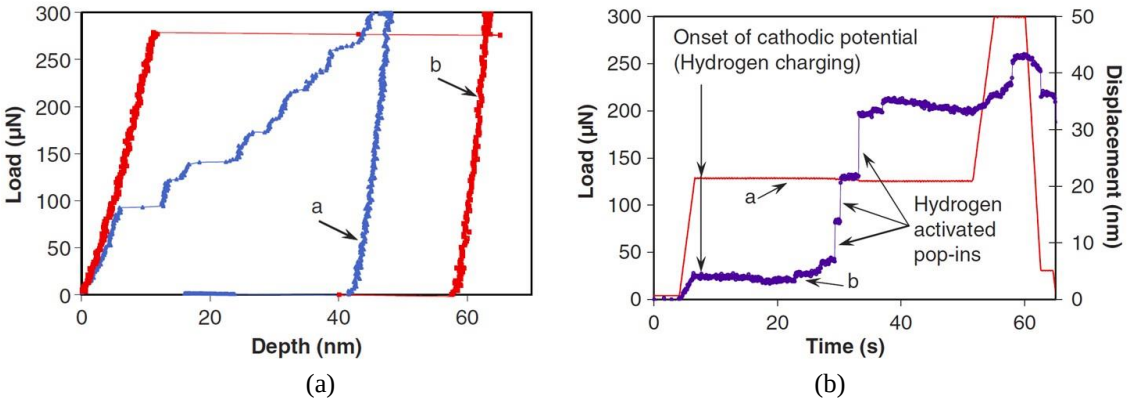


Fig. 1-39 Schematic illustration of the experimental setup for in-situ electrochemical nano-indentation test for studying hydrogen-effects on homogeneous dislocation nucleation (Barnoush *et al.*) [93].



(a) (b)

Fig. 1-40 (a) Load-displacement and (b) load-time curves during the nano-indentation tests of hydrogen-charged nickel showing the hydrogen-induced reduction in pop-in load (Barnoush *et al.*) [91].

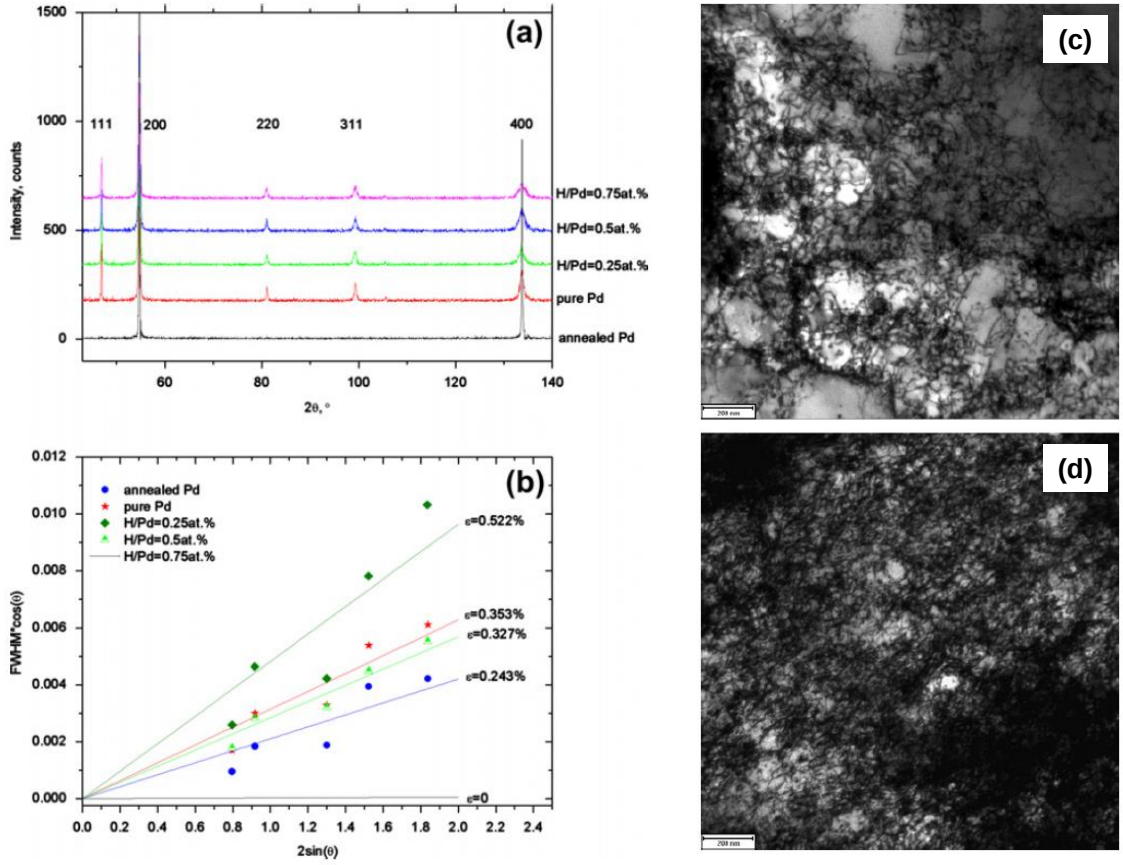


Fig. 1-41 (a) X-ray diffraction profile, (b) Williamson-Hall plots and (c)(d) corresponding TEM micrographs of (c) H-free and (d) H-charged Pd after 50% cold-rolling (Chen *et al.*) [102].

③積層欠陥形成に及ぼす水素の影響

◆固溶水素による積層欠陥エネルギーの低下

転位の易動度や増殖の傾向に加え，材料中の変形挙動を決定する重要パラメータの一つとして積層欠陥エネルギー（Stacking fault energy; SFE）が挙げられる．特に FCC 合金中では転位が拡張と収縮，すなわち積層欠陥の形成と消滅を繰り返しながら運動することに加え，変形双晶が形成されやすい傾向にあることから，SFE の大小が材料の延性や破壊挙動に対して大きな影響を与える．また，SFE の低い材料においては拡張転位の収縮が起こりにくく交差すべりが抑制されるため，特に水素が材料中に固溶している場合では，先に述べた HELP 機構による転位運動のプラナー化との相乗効果に起因して塑性変形の局所化が顕在化する．SFE の値は当然母相となる金属の種類や結晶構造によっても異なるが，それと併せて重要なのは合金元素や溶質原子の種類や量である．周囲の結晶構造に対して結晶の並びが乱れている積層欠陥部分においては，そのエネルギー状態の不安定さから溶質原子の偏析が生じ，SFE の値が低下する．この効果は古くから鈴木効果（Suzuki effect）として知られており，水素が固溶元素である場合にも例外ではない．すなわち，Barnoush や Kirchheim も指摘しているように，水素の固溶は多くの金属材料において SFE の値を低下させる．

固溶水素によって積層欠陥の形成頻度が増加することを最初に指摘したのは 1964 年の Rudee と Huggins の論文である[103]．彼らは純銅の試験片を 900 ~ 1050˚C の 0.1 MPa 水素ガス中で焼鈍して水素を侵入させ，X 線回折を用いて材料中の積層欠陥の量を測定した．結果として，0.011 at.%の水素を侵入させた際には含まれる積層欠陥の量が 2 倍以上に増加することを報告している．Whiteman と Troiano も Fe-25%Cr-20%Ni オーステナイト鋼に電解水素チャージで 1 at.%の水素を侵入させ，X 線回折と併せて TEM 観察により転位の拡張節の幅を測定して SFE の値を求め，水素が SFE を従来の半分程度まで低下させることを示している[104]．また，より近年の研究例としてはオーステナイト系ステンレス鋼 310S を用いて同様の検討を行った Robertson らのグループによる研究が挙げられる[46]．Fig. 1-42 には彼らが TEM の環境セル内で直接観察した，真空中と水素ガス中における転位の拡張節の様子を示した．

◆積層欠陥エネルギー低下に伴う双晶変形と相変態

水素による SFE の低下が材料の変形挙動に影響を与えることを示した代表的な研究例としては，Astafurova らの論文が挙げられる[105]．<001>を引張軸とする Hadfield 鋼（Fe-13%Mn-0.1%C）単結晶試験片を 300 hPa，300˚C の水素ガス中に曝露して 1.6 mass ppm の水素を侵入させ，77 K と 300 K で引張破断させてマクロな引張特性に及ぼす水素の影響を調査するほか，TEM による変形組織の観察を行っている．77 K の低温において水素の有無による変形挙動の差は小さいが，300 K（<001>方向への引張では変形双晶が形成されにくい温度）では固溶水素の影響が微視的および巨視的な変形特性に対して顕著に表れる．Fig. 1-43 に 77 K と 300 K における水素チャージ材および未チャージ材の応力ひずみ線図を，Fig. 1-44 に 300 K における変形組織の TEM 像を示す．水素を含まない場合には複数のすべり系で転位が活動し，互いにもつれ合った構造（タングル）を形成しているのに対し，水素を固溶させた場合の塑性変形は変形双晶の形成によって担われている．また，この変形双晶の形成に伴い，水素チャージ試験片では破断伸びと強度が著しく上昇する．Astafurova らはこのように水素によって変形双晶の形成が誘発される現象を，水素が SFE を低下させたことによるものであると解釈している．同様の傾向は比較的高い SFE（65 mJ/m^2）を有する Fe-26Cr-32Ni-3Mo オーステナイト鋼を用いた Kireeva らの研究においても報告されている[106]．<001>または<111>を引張軸とした単結晶試験片に電解チャージで水素を侵入させて 77 ~ 300 K の広範な温度で引張試験を行い，Hadfield 鋼と同じく水素チャージ下では変形モードが双晶変形へと遷移することや，臨界せん断応力の値が上昇することなどを示している．また最近 Yamada らは SFE を変化させる目的で Al と Si の含有量を種々に変えた Fe-30Mn 基オーステナイト鋼多結晶に水素をチャージして引張試験を行い，比較的 SFE の高い材料（Fe-30Mn-6Al, SFE = 64 mJ/m^2）において水素が破断伸びの向上をもたらすことを示した[107]．彼らはこの結果を，上述の 2 つの研究例と同様に水素による SFE の低下，およびそれに伴う双晶変形の助長がもたらしたものとして解釈している．

オーステナイト鋼において，水素による SFE の低下がもたらすもう一つの現象は FCC 相から HCP 相（ε マルテンサイト）への結晶構造変態の促進である．特に塑性変形中に FCC 構造から HCP 構造への相変態が生じるためには，拡張した部分転位が完全転位へと収縮することなくすべり運動をする必要がある[108,109]ため，材料中の SFE の値がその傾向を左右する重要因子となる．Teus らは水素誘起の ε マルテンサイト相形成に対する SFE の影響を調べる目的で，15～20%の Cr および 10 ~ 40%の Ni と種々の量の Mn，Si，Cu，Al，N を含む Fe 基合金に電解水素チャージを施し，まずは未変形状態での ε 相の含有量を X 線回折によって調べている（Fig. 1-45）[110]．ここで，Fe 基合金において Ni，Cu，Al は SFE の増大，Cr，Mn，Si は SFE の低下をもたらす合金元素としてそれぞれ知られている．彼らによれば未変形の状態においても，SFE が低い材料では水素チャージが ε 相の生成を誘起する．すなわち，水素は塑性変形の有無に関わらず FCC 結晶中の積層欠陥である HCP 相の熱力学的相安定性を高めていると考えられ，このことは第一原理計算を用いたシミュレーションにおいても確かめられている[111]．また，Teus らはこれに加えて<100>, <110>, <111>を引張軸とする Fe-18Cr-10Ni-0.2N 合金単結晶の引張試験を行い，加工硬化の挙動に及ぼす水素チャージの影響を調べた（Fig. 1-46）[110]．転位の拡張が生じやすい低 SFE の FCC 合金中では，拡張転位の先行する部分とそれに追従する部分それぞれが持つシュミット因子の大小で変形中の強度が決定され，通常<100>引張軸が最も高い強度を有し，次いで<110>，<111>の順番となる．言い換えれば，拡張転位の収縮が起こりにくい軸方位ほど，低い強度を示す．Teus らが得た結果は水素チャージによりこの一般的傾向が逆転するというものであり，彼らはこれを水素によって転位の拡張が助長された，すなわち ε マルテンサイト相の形成が促進された結果であると主張している．Mine らも同様に，固溶水素が ε マルテンサイト相の形成を促進することを支持している[112]．高温・高圧水素ガス曝露により水素をチャージしたオーステナイト系ステンレス鋼 304 に HPT 加工によって強ひずみを与え，水素チャージにより ε マルテンサイト相の割合が増加することを電子線後方散乱回折（Electron backscattered diffraction; EBSD）により確認している（Fig. 1-47）．

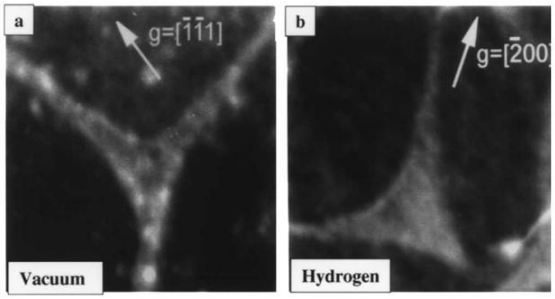


Fig. 1-42 Weak-beam dark field TEM images of the extended nodes of dislocations in AISI 310S stainless steel deformed in (a) vacuum and (b) hydrogen gas (Robertson) [46].

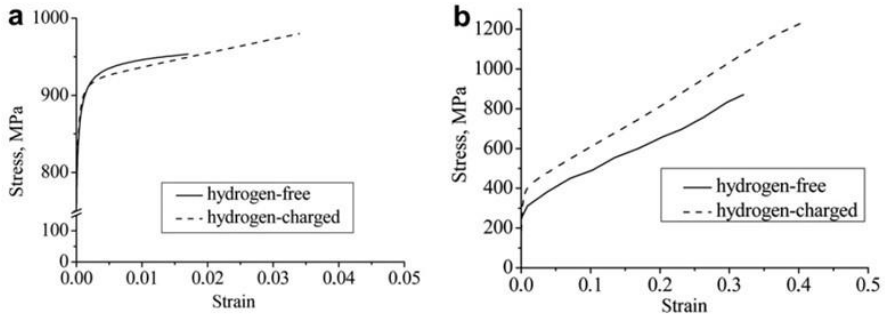


Fig. 1-43 Stress-strain response of <001>-oriented Hadfield steel single crystals with and without pre-charged hydrogen at (a) 77 K and (b) 300 K (Astafurova *et al*.) [105].

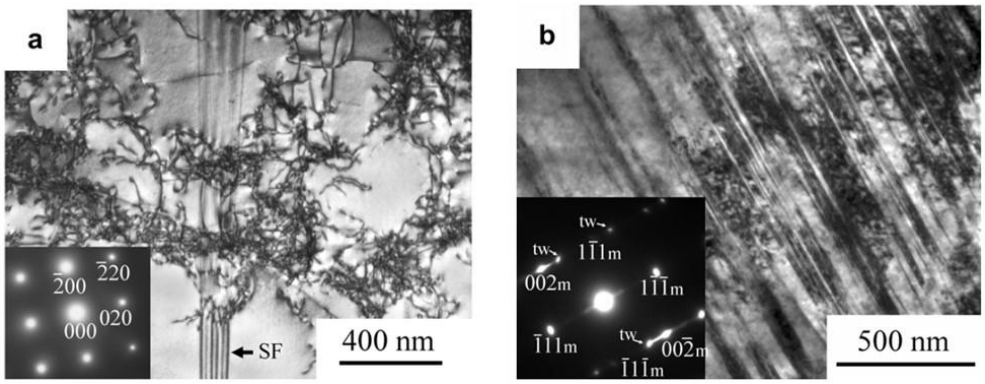


Fig. 1-44 TEM images of the microstructures in <001>-oriented Hadfield steel single crystals deformed at 300 K (a) without and (b) with hydrogen pre-charging. Corresponding strain values in (a) and (b) are 5% and 2% respectively (Astafurova *et al*.)[105].

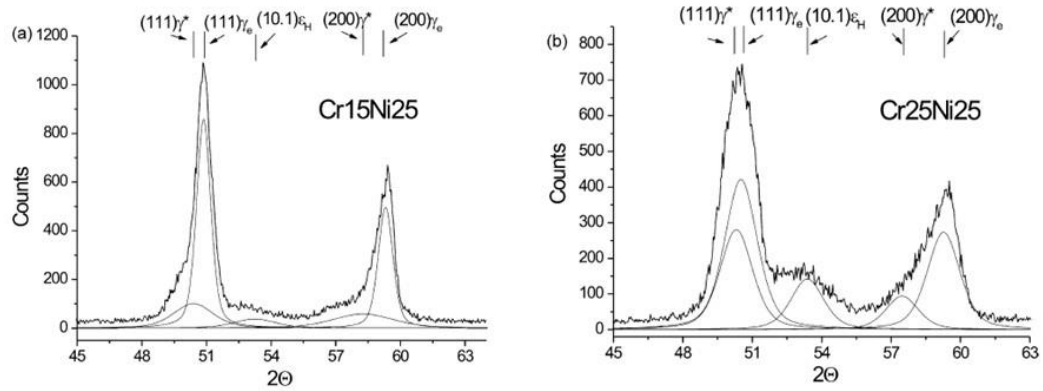
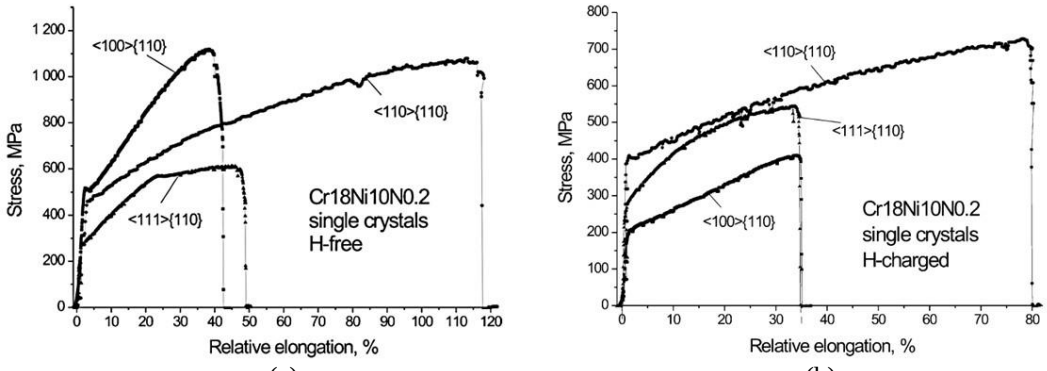


Fig. 1-45 X-ray diffraction profiles of hydrogen-charged (a) Fe-15Cr-25Ni and (b) Fe-25Cr-25Ni steels without any deformation, showing the peak of ε martensite (Teus *et al*.) [110].



(a) (b)

Fig. 1-46 Stress-strain curves of hydrogen pre-charged Fe-18Cr-10Ni-0.2N steel single crystals with different crystallographic tensile orientations (Teus *et al*.) [110].

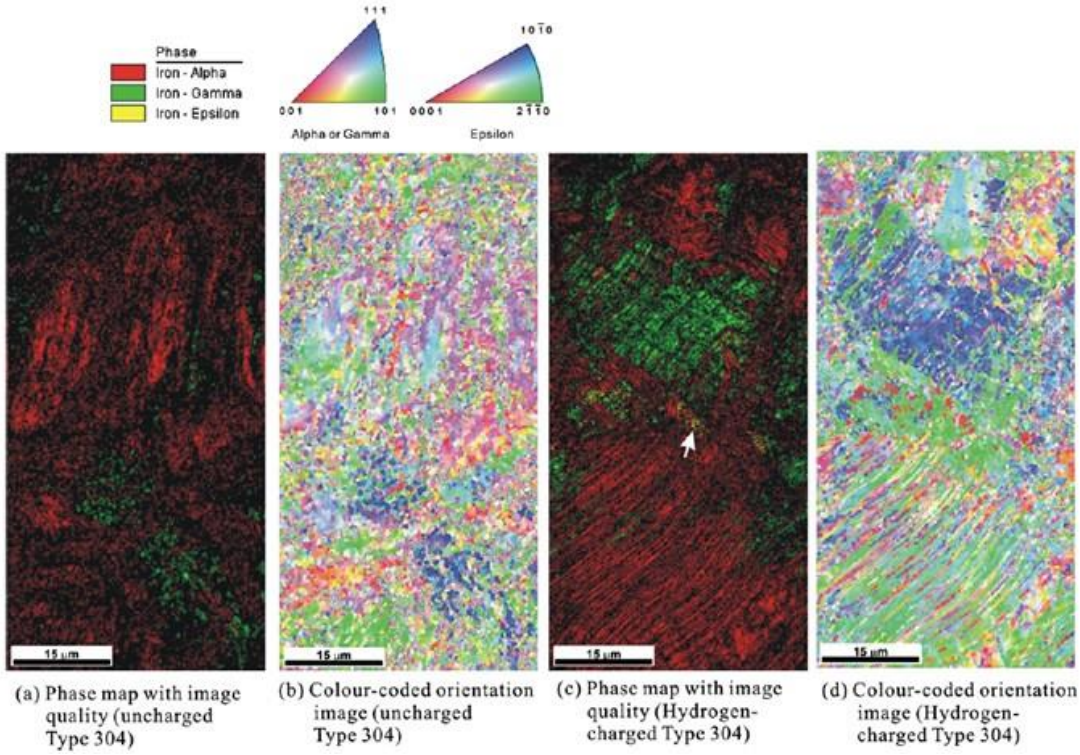


Fig. 1-48 EBSD micrographs of HPT-processed AISI 304 stainless steel (a)(b) with and (c)(d) without hydrogen pre-charging (Mine *et al*.) [112].

④水素と点欠陥の相互作用

◆水素による原子空孔の安定化

水素脆性のミクロ機構に関連した本節の最後に，水素−格子欠陥相互作用に起因した水素脆化機構についての比較的新しい見解として，水素と点欠陥，すなわち原子空孔との相互作用について述べる．

金属中の原子空孔は温度の上昇や塑性変形中の転位の切り合い，あるいは中性子線照射等によって材料中に導入されるものである．一般的には温度に対応して材料ごとに熱力学的に平衡な空孔濃度が存在し，故に室温での塑性変形などによって導入された過飽和な空孔は通常エネルギー的に不安定な状態にある． Fukai らは水素の固溶により，通常の熱力学的平衡濃度よりも極めて高い濃度の空孔が材料中に導入されることを初めて発見した[113–115]．彼らが行った実験は，Ni や Pd，Fe など数種の金属の粉末試料を数 GPa，温度数 100 ~ 1000˚C の水素ガス中に保持し，材料の格子定数の時間変化を X 線回折によりモニターするというものである．Fig. 1-48 には一例としてγ鉄（FCC）およびα鉄（BCC）に関する結果を示した[114]．Ni や Pd においても同様の結果が得られている[113]が，結晶構造に関係なく時間の経過にしたがって Fe の格子定数は減少，すなわち格子収縮を生じる傾向にあることが読み取れる．Fukai らはこの高温での時間経過に伴う特異な格子収縮を，水素によって本来は不安定であった過飽和な空孔が安定化され，材料中の空孔密度が異常に増加した結果であると考えた．この説を裏付けるために彼らは，高温・高圧水素ガス中で保持後の Ni に真空中で脱水素処理を行い，水素を失って再び不安定となった空孔が凝集してボイド状の欠陥を形成することを示している（Fig. 1-49）[116]．

一方で塑性変形によって導入された空孔の安定性に与える水素の影響を実験的に示した研究例としては，Sakaki らの論文が挙げられる[117]．電解チャージにより 0.49 mass ppm の水素を侵入させた純鉄試料に 10 ~ 20%の引張ひずみを与えた後，323 ~ 873 K の温度範囲において 900 s の焼鈍処理を 50 K 間隔で段階的に行い，各温度での焼鈍後の材料中欠陥密度を陽電子消滅寿命法（Positron annihilation spectroscopy; PAS）により測定している．Fig. 1-50 に示すように水素チャージ試験片では変形後の陽電子消滅寿命が長くなり，また未チャージ材における寿命との差はひずみ量が大きいほど顕著になる．Sakaki らはこの陽電子消滅寿命の増加を，変形中に導入された空孔が水素により安定化し，焼鈍中に互いに凝集してクラスターを形成するためであるとしている．

Tateyama と Ohno は DFT をベースとした第一原理計算により α 鉄中の空孔に 1~6 個の水素原子を配位させ，水素が空孔にトラップされているときのエネルギー状態と格子間サイトに固溶しているときのエネルギー状態の比較から，水素と空孔の複合体の安定性を評価している[118]．彼らの計算によれば，α 鉄中の空孔は水素原子を 2 個トラップした状態で最も安定となり，この結果は Fukai らや Sakaki らの実験で見られた水素誘起多量空孔の生成を支持している．一方で，3 個以上の数の水素原子を含む際には配位数の増加に伴ってエネルギーが増加し，水素と空孔の複合体が持つ安定性は失われるという結果も同時に示されている．

◆水素誘起多量空孔が水素脆性破壊に及ぼす役割

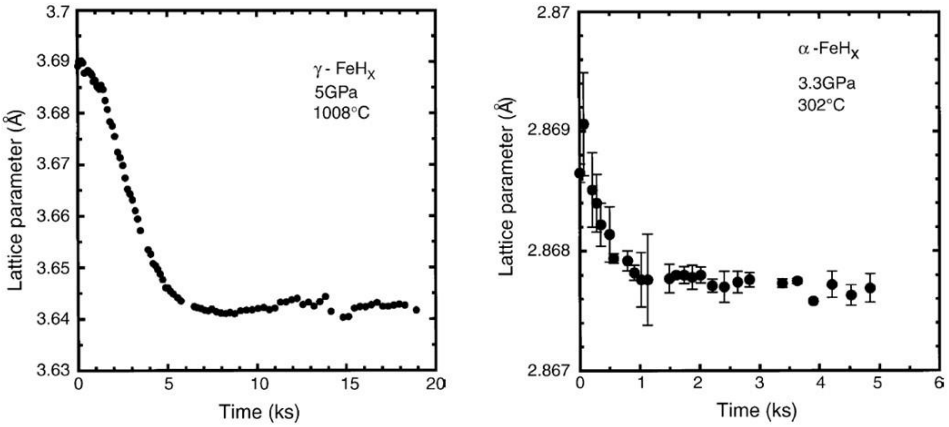
南雲らは鉄の引張試験中における水素脆性の微視的機構を解明する目的で，3%NaCl 水溶液中で電解水素チャージ（電流密度 100 A/m^2）しながら引張破断させた純鉄内部の変形組織の詳細な観察を行った．彼らは変形帯に沿って多数の微小ボイドが形成されていることや，よりミクロなスケールで見るとこれらのボイドが転位セル壁に沿って発生していることなどを明らかにしている（Fig. 1-51）[119]．これらの観察結果を基に南雲らははじめ，水素をトラップした状態で運動している転位が変形帯ですすべりを阻止されて堆積し，そこで過飽和となった水素が分子化して内圧を発生させるという，水素によるボイド成長助長機構を提案した．一方で，Fukai らやその他の研究者[113,114]によって水素による原子空孔の安定化が取り沙汰されるようになると，これを基に Nagumo らは，塑性変形によって導入された空孔性欠陥が水素で安定化され，互いに凝集してボイドを形成することで延性破壊プロセスを助長するという，彼ら独自の理論（Hydrogen-enhanced strain-induced vacancy; HESIV）を提案した[120,121]．

Nagumo らの説を支持し，特に昇温脱離分析法（Thermal desorption analysis; TDA）を駆使して空孔性欠陥の水素脆化への関与を実験的に示したのは Takai らである[122]．純鉄と Ni 基超合金 Inconel 625 に 0.09%の NH_4SCN を添加した H_2SO_4 溶液中で電流密度 50 A/m^2 の条件で電解水素チャージを施して一定の引張ひずみを与えた後に除荷を行い，除荷中に 30˚C（材料中の拡散性水素を除去する目的）または 200˚C（材料中の空孔性欠陥を除去する目的）で時効処理を施して，再度引張破断させた際の延性低下の挙動を調べている．彼らの結果によれば，いずれの材料においても水素による延性低下は 30˚C の時効処理では完全には回復せず，一方で 200˚C での時効後には水素チャージを施していない試験片とほぼ同程度の延性を示すようになる（Fig. 1-52）. Takai らはこれを基に，水素起因の延性低下には水素そのものの存在に加えて，水素チャージ下での塑性変形に伴い多量に導入された空孔およびそのクラスターがより一層重要な役割を担うと結論した．また，水素により塑性変形中の空孔性欠陥の生成が促進されることの証拠として，水素チャージを施した状態，または施していない状態で塑性ひずみを与えた試験片に再度トレーサーとしての水素をチャージした上で TDA 分析を行い，水素チャージ状態で塑性変形させた試験片では吸蔵水素量が著しく増加することを示している（Fig. 1-53）.

上述の Nagumo らや Takai らの研究では，水素誘起の空孔やボイドの重要性が示唆されている一方で，それらの最終的な破壊や水素脆性破面の形成に対する役割にまでは言及されていない．その中，破面や変形組織の詳細な観察から，特に空孔生成に関連した水素中でのき裂の進展機構を考察したのは Neeraj らであった[123]．種々のパイプライン用炭素鋼（X60，X80 など）を用いて水素チャージ下あるいは高圧水素ガス中で引張試験や破壊靭性試験を行い，高分解能 SEM と AFM によるナノスケールでの破面観察，並びに TEM による破面直下の変形組織解析を実施した．彼らの結果では，水素の有無に関わらず破面直下で高密度の転位やサブグレイン組織などの

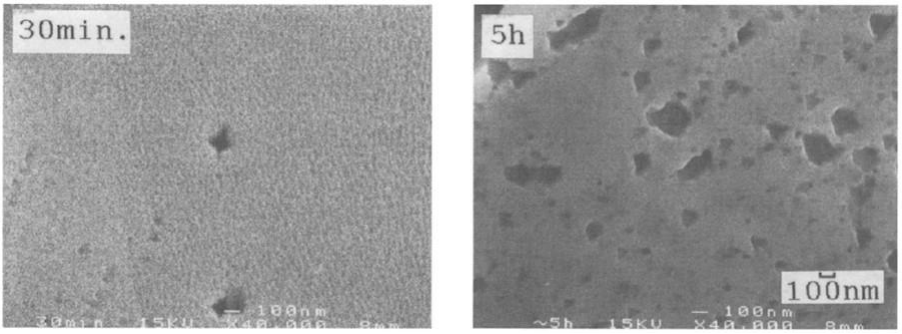
発達した変形組織が見られることや，水素中での破面は一見脆性的（擬へき開）であるが，その表面には直径 10 ~ 20 nm 程度の非常に微細なディンプルパターンが確認されることが示されている（Fig. 1-54）．Nagumo らのモデル[120,121]に立脚し，Neeraj らが提案したモデルは Fig. 1-55 に示すようなものである．まず第 1 段階として Oriani[31]や Tabata[69]も指摘したように，負荷の開始と同時に水素は静水圧応力や転位の輸送によってき裂先端へと濃化し，き裂先端近傍での塑性変形を助長する．このように塑性変形が助長された局所的な領域内では，転位の活動によって熱力学的に過飽和な空孔が導入され，それらが水素によって安定化される．最終的にこれら水素誘起の空孔が凝集して微小なボイドの核となり，互いに結合して微細なディンプルを伴った水素脆性破面を形成する．このモデルは従来から言われていた格子脆化や HELP に基づくき裂進展機構とは全く異なるものであるが，Neeraj らは自身らが提案した破壊プロセスがき裂先端で高濃度の水素を必要とすることや，塑性変形の局所化を伴うことを考えると，従来説とそれほど大きく矛盾するものではないとしている．同様のき裂先端近傍における空孔生成や組織変化は，Nagumo らが行った観察によっても間接的に確認された[124]．彼らは水素チャージして引張破断させた低炭素鋼の破面直下 1 μm 程度の深さの領域にアモルファス層を観察しており（Fig. 1-56），これを超高密度の空孔導入によって結晶格子の安定性が崩壊したことによって形成されたものであると述べている．

一方で上記のような空孔生成に起因した延性破壊プロセスを考える際に議論すべきことは，安定化された個々の空孔が如何にして互いに凝集し，破壊の核となるボイドを形成するかという問題である．Fukai ら[113,114]や Tateyama ら[118]が実験や計算により示した水素による空孔の安定化はあくまでも熱力学的なものであり，これらの安定化した空孔が自身の拡散によって 1 箇所に集合してボイドの核になるとは考えにくい．むしろ，塑性変形に伴う転位の運動が空孔を凝集させる役割を担うと考えるのが妥当であろう．Li らは最近この点を明らかにするため，α 鉄中の水素，空孔，転位を模擬したモデルについて MD 解析により空孔の凝集過程をシミュレーションした[125]．彼らは水素と空孔の複合体が熱力学的に非常に安定で低い自己拡散係数を有することを解析で示した上で，通常の空孔が運動する転位に容易にジョグとして吸収されてしまうのに対し，水素によって安定化された空孔は転位と交錯しても消滅せずに残存し続けることを示している．一方で，水素によって安定化された空孔が転位線中のジョグと出会うと，そのジョグ部分を吸収して安定化し，空孔のクラスターとして成長させる．Li らは空孔や水素原子が転位線に沿って高い拡散能（パイプ拡散）を有することを理由に，上記のプロセスが塑性変形中により一層促進されると考え，これらを水素に誘起された微小ボイド形成機構のメカニズムの一つとして提案している．



(a) (b)

Fig. 1-48 Temporal variation of the lattice parameter of powder samples of (a) FCC and (b) BCC iron in gaseous hydrogen with high-pressure and high-temperature (Hiroi *et al.*) [114].



(a) (b)

Fig. 1-49 Voids formed in pure Ni samples heated in 5 GPa hydrogen gas at 800˚C for (a) 0.5 and (b) 5 hours then dehydrogenated in vacuum at 800˚C (Osono *et al.*) [116].

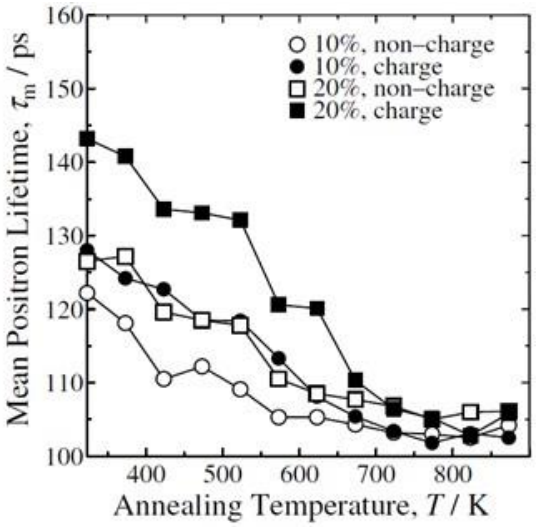
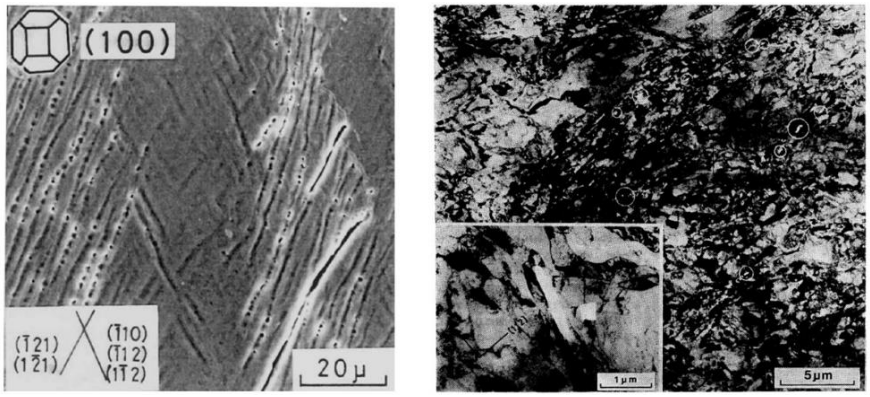


Fig. 1-50 Relationship between mean positron life time and isochronal annealing temperature in pure iron deformed 20% strain with and without hydrogen pre-charging (Sakaki *et al.*) [117].



(a) (b)

Fig. 1-51 (a) SEM and (b) TEM micrographs of the cross-section of hydrogen-charged polycrystalline iron after tensile deformation showing voids formation along shear bands or dislocation cell walls (Nagumo *et al.*) [119].

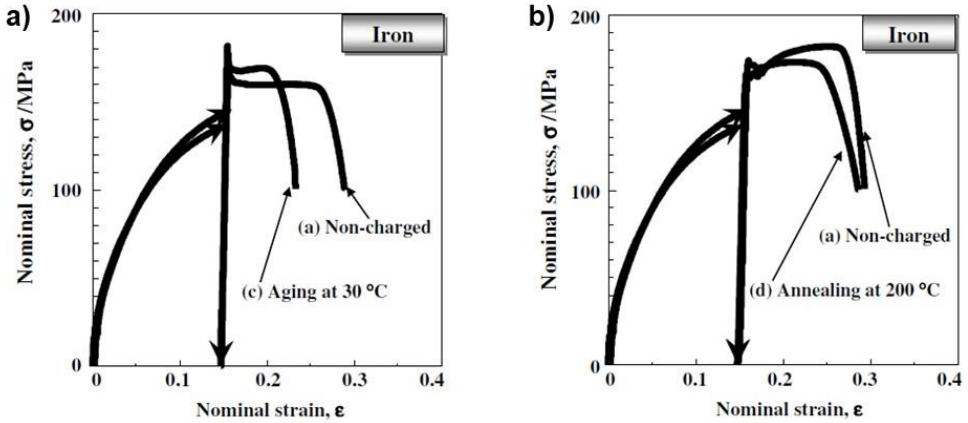


Fig. 1-52 Stress-strain curves of hydrogen-charged iron interrupted with unloading and subsequent ageing at (a) 30 °C for 168 h or at (b) 200 °C for 0.5 h (Takai *et al.*) [122].

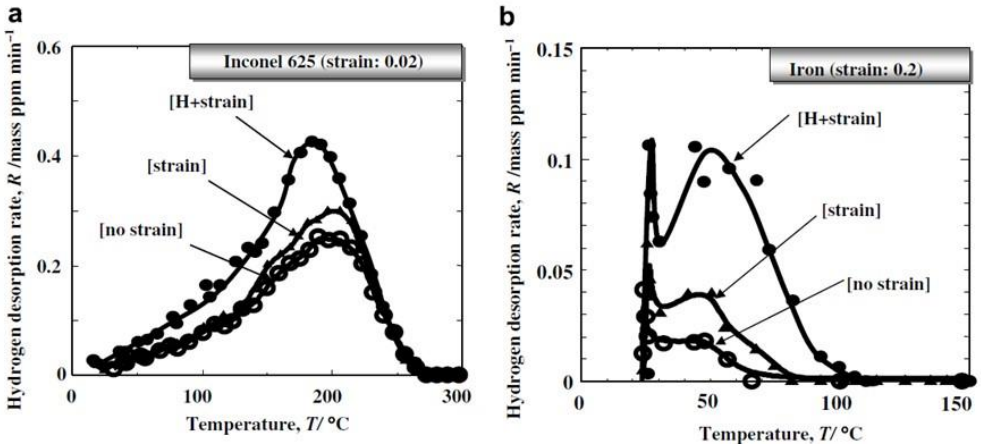


Fig. 1-53 Thermal desorption profiles of (a) Inconel 625 and (b) iron under undeformed state or plastically deformed states with and without hydrogen charging (Takai *et al.*) [122].

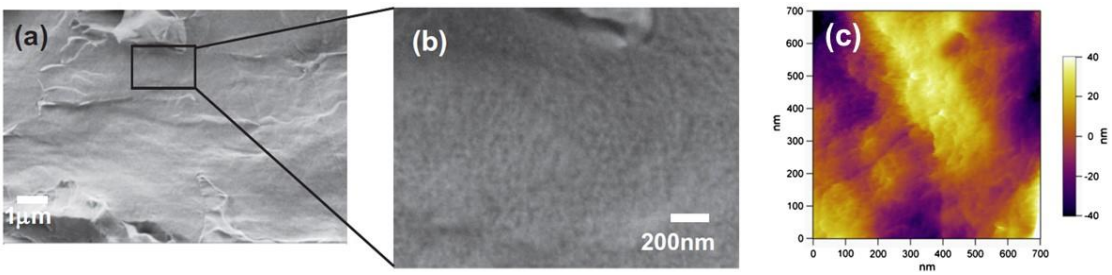


Fig. 1-54 (a)(b) High resolution SEM images of the fracture surface of X60 pipeline steel tested in 21 MPa hydrogen gas and (c) AFM topography image of the fracture surface of hydrogen charged X65 steel, showing nano-scale dimples (Neeraj *et al*.) [123].

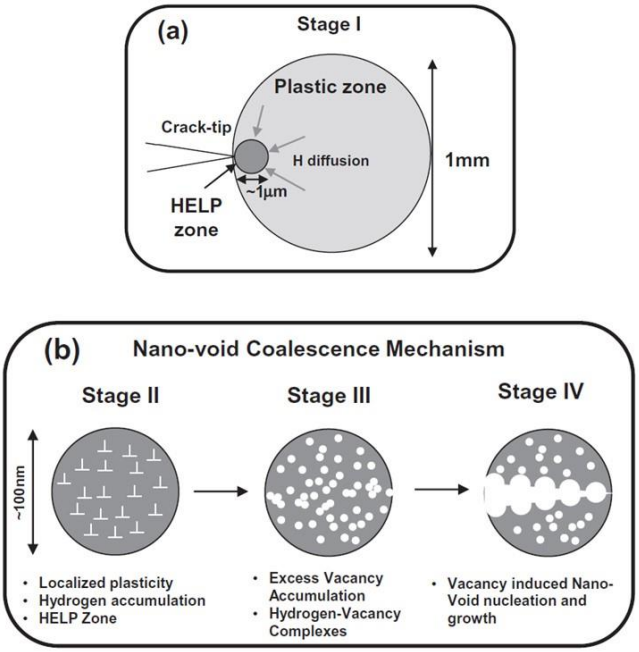


Fig. 1-55 Schematic illustrations of the ductile crack propagation model based on hydrogen-induced stabilization of vacancies and their agglomeration resulting in the microvoids formation and coalescence ahead of the crack tip (Neeraj *et al*.) [123].

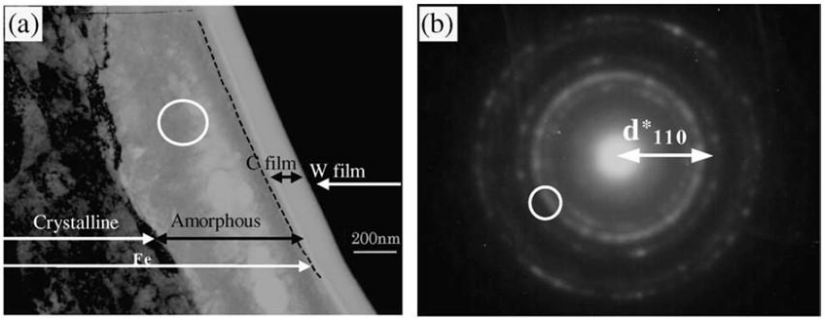


Fig. 1-56 (a) TEM micrograph of the deformation structure immediately beneath the fracture surface of hydrogen charged low carbon steel subjected to tensile test, and (b) electron diffraction pattern from the area surrounded by white circle in (a) showing halo rings from amorphous phase (Nagumo *et al*.) [124].

1.3 水素環境下における各種金属のマクロな機械的性質

以上，1.2 節ではこれまでに提案されてきた水素脆化現象のミクロ～ナノスケールでの各種メカニズムを紹介した．本節ではこれらの微視的な機構からは一旦離れ，機器の設計に際してより重要となる，マクロな機械的特性に及ぼす水素の影響に重点を置いて過去の研究を概観することとする．材料の水素脆化感受性をスクリーニングする上で最もよく用いられるシンプルな機械的試験は一軸の引張試験である．引張試験における水素の影響は引張強さの低下や破断伸び・絞りを含めた延性の低下，さらには延性的破壊から脆性的破壊への破面様相の変遷として現れるが，その挙動は材料の組成や強度レベルによって多様に変化する．また，引張特性以外にも，工業的に必要不可欠なパラメータである破壊靭性値や疲労強度が水素によって低下する．以下の節では初めに導入として構造用金属の引張特性や破壊靭性を含めた静的強度に及ぼす水素の影響について概要を簡潔に述べる．またその後，本論文の内容とも関連の深い疲労特性，特に疲労き裂の進展特性への水素の影響を評価した過去の主要な研究について材料種別に紹介する．なお，ここでの疲労き裂進展特性とは，特に断らない限りモード I き裂を対象とする．

1.3.1 引張特性と破壊靭性値に及ぼす水素の影響

アメリカ航空宇宙局（National Aeronautics and Space Administration; NASA）は，スペースシャトル開発の一環として評価した広範な構造用金属材料の水素脆化感受性をデータベースとしてまとめている[126]．同データベースでは平滑試験片，または環状切欠き付き試験片の引張試験を 69 MPa のヘリウムガス中と水素ガス中で行い，ヘリウムガス中と水素ガス中の相対切欠き強度や相対絞り値によって，材料を 4 段階の水素脆化感受性（Extremely-，Severely-，Slightly-，Negligibly-embrittled）に分類している（Table 1-3）．松岡らはこの NASA の結果を基に，平滑試験片における相対引張強さと相対絞りの値をヘリウム中における引張強さを横軸にとって Fig. 1-57 に示すようにグラフに整理した[127]．これらのデータから読み取れる最も重要な傾向は，ヘリウムガス中での強度が高い材料ほど，水素ガス中での強度低下や延性低下量が顕著になっていることである．特に引張強さ 1200 MPa を超える材料に関しては，強度の増加に伴って水素ガス中での強度低下が飛躍的に顕著になる（Fig. 1-57 (a)）．また，引張強さ 1200 MPa 以下の材料では引張強さの低下は見られないものの，水素の影響は絞り値，すなわち延性の低下という形で現れてくる（Fig. 1-57 (b)）．さらに，同程度の強度レベルを有する材料であっても，母相となる金属の種類や結晶構造によって水素脆化特性が大きく変化していることにも注目されたい．例えば低炭素鋼（AISI 1020，1042）やマルテンサイト鋼（4140，440C）などの BCC 結晶構造を持つ材料と，FCC 結晶であるオーステナイト系ステンレス鋼（304，310）とを比較すると，同じ鉄基の合金であっても水素による延性の低下量は BCC 鋼の方が圧倒的に大きい．また，Fe，Ni 基（Inconel 718，Nickel 270）の材料ではどの強度レベルにおいても水素による延性低下量が比較的大きいのに対し，アルミニウム，銅をベースとする材料（7075-T3，Be-Cu Alloy 25）では水素の影響をほとんど受けていないことが分かる．ここまで述べた，引張試験で見られる水素脆化感受性の母相金属，結晶構造，強度レベルへの依存性は，次節で説明する水素環境下での疲労き裂進展特性に対してもダイレクトに反映されるものであり，幅広い金属材料の水素脆化特性を包括的に理解する上で極めて重要な事項である．また，NASA だけでなく，日本国内においては産業技術総合研究所（National Institute of Advanced Industrial Science and Technology; AIST）が 20 ~ 105 MPa 水素ガス中での引張試験結果を基に類似のデータベースを作成しており，マクロな特性に加えて微視的な破壊様式（ディンプル破面（D），擬へき開破面（QC），粒界破面（GB）など）によっても水素脆化特性の分類を行っている[128]．

一方で破壊靭性値に及ぼす水素の影響の評価は，主にフェライト系やマルテンサイト系の鉄鋼材料を中心に実施されてきた．ここでも引張特性と同様に，強度レベルの違いが水素環境下で測定される破壊靭性値に対して著しい影響を与える．一例として Fig. 1-58 は，米国 SANDIA 国立研究所の Nibur らによって測定された，種々の強度を持つマルテンサイト鋼の 103 MPa 水素ガス中における破壊靭性値 K_{IH} を整理したものである[129]．このグラフ上にはボルトロード型の CT 試験片を用いた定変位試験（図中，中空プロット）と，通常の CT 試験片を用いた変位上昇試験（図中，中実プロット）の 2 種の試験法による結果が示されている．K_{IH} の値は，前者においては変位負荷後水素ガス中に試験片を曝露した後にき裂が進展を停止する点（水素助長割れ

下限界応力拡大係数)，後者では水素ガス中でモードⅠ負荷を与えた際にき裂が進展を開始する点として定義されている．いずれの試験法での測定においても，水素ガス中の破壊靭性値は大気中における同種の材料の一般的な破壊靭性値（100 ~ 200 MPa·$m^{1/2}$）に比べて大きく低下し，また降伏応力の高い材料ほど水素ガス中で低い破壊靭性値を示す．また，詳細は割愛するが，上昇変位試験の方が定変位試験よりも顕著に水素の影響が現れていることも興味深い点である．

水素脆化感受性の強度レベルへの依存性は，上述のような水素ガス環境中の実験においてだけではなく，水素を予めチャージした試験片の場合や，腐食環境もしくは酸性溶液との表面反応で水素が材料中に侵入する場合においても同様に成り立つ．福井は種々の化学組成を有する焼入れ焼戻し低合金鋼の表面に 0.1%HCl 水溶液を滴下しながら曲げ試験を行い，大気中の曲げ強度に対する遅れ破壊強度の比（遅れ破壊限度比）を材料の硬さを横軸にとって整理している[130]．また，Gangloff は 400 以上の遅れ破壊試験（定変位試験）の結果を基に，高圧水素ガス中や H_2S ガス中，または NaCl 溶液中などにおける水素助長割れ下限界応力拡大係数と材料強度の関係を Fig. 1-59 のようにまとめている[131]．試験環境や実験方法，あるいは取り扱う材料によって差はあるものの，ここまで述べた結果と彼らの結果が同一の傾向を示していることに変わりはない．

Table 1-3 Susceptibility of various materials to embrittlement in 69 MPa hydrogen gas (NASA) [126].

Material	Strength ratio, H_2/He		Unnotched ductility: Elongation, %		Unnotched ductility: Reduction of Area, %	
	Notched[b]	Unnotched	He	H_2	He	H_2
Extremely embrittled						
18Ni-250 Maraging Steel	0.12	0.68	8.2	0.2	55	2.5
410 Stainless Steel	.22	.70	15	1.3	60	12
1042 Steel (quenched and tempered)	.22	----	----	-----	----	----
17-7 pH Stainless Steel	.23	.92	17	1.7	45	2.5
Fe-9Ni-4Co-0.20C	.24	.86	15	.5	67	15
H-11	.25	.57	8.8	0	30	0
René 41	.27	.84	21	4.3	29	11
Electro-Formed Nickel	.31	----	----	----	----	----
4140	.40	.96	14	2.6	48	9
Inconel 718	.46	.93	17	1.5	26	1
440C	.50	.40	----	----	3.2	0
Severely embrittled						
Ti-6A1-4V (STA)	0.58	----	----	----	----	----
430F	.68	----	22	14	64	37
Nickel 270	.70	----	56	52	89	67
A515	.73	----	42	29	67	35
HY-100	.73	----	20	18	76	63
A372 (class IV)	.74	----	20	10	53	18
1042 (normalized)	.75	----	----	----	59	27
A533-B	.78	----	----	----	66	33
Ti-6A1-4V (annealed)	.79	----	----	----	----	----
AISI 1020	.79	----	----	----	68	45
HY-50	.80	----	----	----	70	60
Ti-5A1-2.5Sn (ELI)	.81	----	----	----	45	39
Armco Iron	.86	----	----	----	83	50
Slightly embrittled						
304 ELC Stainless Steel	0.87	----	----	----	78	71
305 Stainless Steel	0.89	----	----	----	78	75
Be-Cu Alloy 25	0.93	----	----	----	72	71
Titanium	0.95	----	----	----	61	61
Negligibly embrittled						
310 Stainless Steel	0.93	----	----	----	64	62
A286	.97	----	----	----	44	43
7075-T73 Aluminum Alloy	.98	----	----	----	37	35
316 Stainless Steel	1.00	----	----	----	72	75
OFHC Copper	1.00	----	----	----	94	94
NARloy-Z[c]	1.10	----	----	----	24	22
6061-T6 Aluminum Alloy	1.10	----	----	----	61	66
1100 aluminum	1.40	----	----	----	93	93

[a] Chandler, W. T. and R. J. Walter. "Testing to Determine the Effect of High Pressure Hydrogen Environments on the Mechanical Properties of Metals," in *Hydrogen Embrittlement Testing*, ASTM

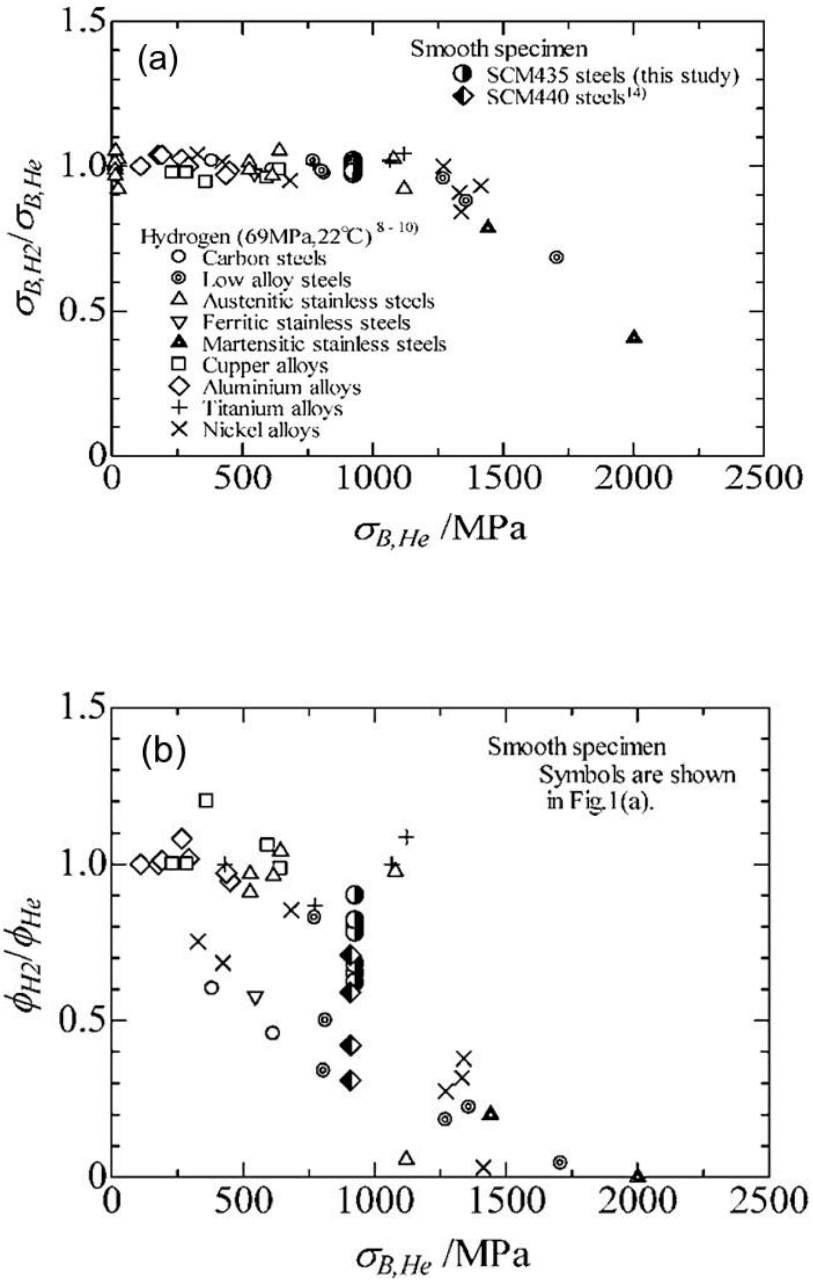


Fig. 1-57 (a) Relative tensile strength and (b) relative reduction in area of smooth tensile specimens in gaseous hydrogen and helium at 69 MPa as a function of tensile strength in helium gas (Matsuoka *et al.*) [127].

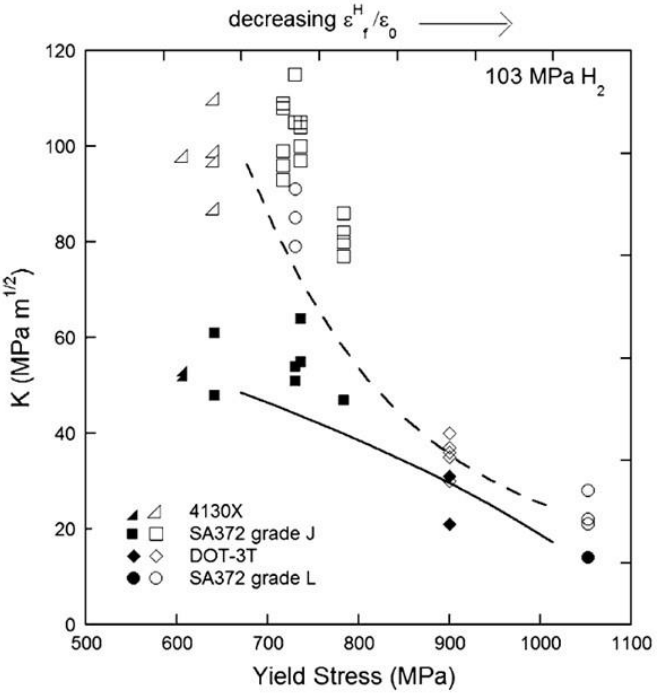


Fig. 1-58 Crack propagation thresholds of various martensitic steels in 103 MPa hydrogen gas measured via constant-displacement tests and rising-displacement tests (Nibur *et al*.) [129].

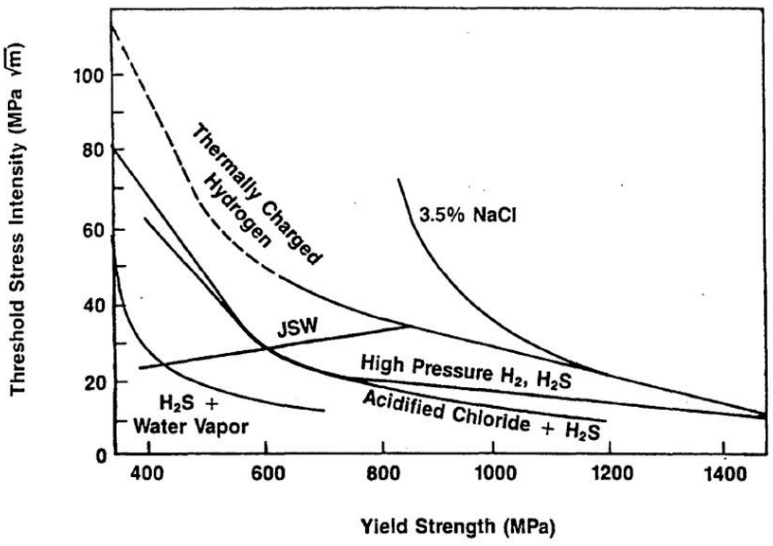


Fig. 1-59 Relationship between threshold stress intensity factor for hydrogen-assisted cracking and yield strength in C-Mn and low alloy martensitic steels under various hydrogenating conditions (Gangloff) [131].

1.3.2 疲労き裂進展特性に及ぼす水素の影響

高圧ガスを貯蔵・輸送するための配管や蓄圧器の設計に際して，引張特性や破壊靭性と併せて必要不可欠なのが，材料の疲労強度特性である．繰返し荷重負荷による金属の破壊は，固執すべり帯や非金属介在物からの疲労き裂の発生（ステージ I），微小き裂の進展（ステージ II_a），およびその後の長いき裂の進展（ステージ II_b）というプロセスによって進行し，やがてき裂先端の応力拡大係数が材料の破壊靭性値 K_c に到達すると不安定破壊へと移行する．また，特にステージ II_b の長いき裂の安定伝播域では次式の Paris 則が成立し，応力拡大係数と 1 サイクル負荷あたりのき裂進展量 da/dN に材料定数 C と m を介して両対数直線関係が成立する．

$$\frac{da}{dN} = C\left(\Delta K\right)^m \tag{1.20}$$

ここで，ΔK は応力拡大係数幅と呼ばれ，負荷中の応力拡大係数の最大値 K_{max} と最小値 K_{min} の差である（$\Delta K = K_{max} - K_{min}$）．すなわち，き裂進展速度 d$a$/d$N$ は応力拡大係数の増加に伴って指数関数的に増大していくこととなるが，単純に ΔK のみに依存するのではなく，応力比（$R = K_{min}/K_{max}$）等によっても多少変動する．また，ΔK が小さくなると，やがて Paris 則から逸脱してき裂進展が生じなくなる下限界値が存在し，この値は下限界応力拡大係数幅 ΔK_{th} と呼ばれている．

水素ガス環境や水素チャージ試験片を用いて疲労試験を行う際には，実験条件や取り扱う材料によって，各破壊ステージに対し，水素がときには類似の，またときには異なる形で影響を与える．上記 3 つの破壊ステージのうち，特に水素によるネガティブな側面が顕在化して現れるのは，長いき裂の進展域，すなわちステージ II_b である．そのため，過去の研究の多くが，ステージ II_b の Paris 則領域の疲労き裂進展特性にフォーカスして，水素環境下でのき裂進展速度の変化や，その各種パラメータ（温度，負荷周波数，応力比）への依存性を評価してきた．本節でも特にステージ II_b のき裂進展領域に重点を置き，本研究と関連が深いと思われる Fe，Ni，Cu ベースの合金の水素環境下での疲労き裂進展特性に関連した主要な文献を紹介する．また，これに織り交ぜて，ΔK_{th} 付近の下限界域や，短いき裂の進展（ステージ II_a）に着目した数少ない研究例も併せて示す．

① 鉄および鉄合金の疲労き裂進展特性に及ぼす水素の影響

工業的重要性という観点から，炭素鋼や低合金鋼，オーステナイト系ステンレス鋼などをはじめとする鉄合金に関しては，他の金属をベースとする材料と比較しても特に多くの研究が行われてきている．しかしながら，同じ鉄ベースの材料であっても，1.3.1 節で紹介した引張特性でも見られたように，結晶構造や強度レベル，微視組織の違いによって水素環境下での振る舞いは必ずしも同一ではない．そこで本節では，母相の結晶構造に基づいて材料を BCC 鋼および FCC 鋼という 2 種に大別し，それぞれの疲労き裂進展特性への水素の影響を記述する．

◆水素環境下における BCC 鋼の疲労き裂進展特性

炭素鋼や低合金鋼に代表される BCC 鋼は，FCC 鋼に比べると遥かに水素環境下での疲労き裂進展の加速を生じ易い材料であり，その室温付近での特性を決定付けるのは前にも述べたように材料の強度レベルである．すなわち，高強度な材料ほど顕著な疲労き裂進展の加速を示すが，この傾向は Fig. 1-58 で示した水素ガス中における破壊靭性値の材料強度への依存性とも関わりが深い．Fig. 1-60 に，BCC 鋼で見られる典型的な水素誘起の疲労き裂進展加速挙動を模式的に描いた Nanninga らによる図を示す[132]．同図中において，Type A は低～中強度（引張強さ σ_B < 1000 MPa）の材料，また Type B は高強度材料（σ_B >1000 MPa）で見られるき裂進展挙動をそれぞれ反映している．これら 2 つのタイプの決定的な違いは，疲労き裂進展の加速が静的な破壊靭性試験や，定荷重試験のような遅れ破壊試験で測定される破壊靭性値 K_{IH} 以下の領域で発生する（Type A）か，あるいはそれ以上の領域で生じる（Type B）かである[133,134]．

【高強度 BCC 鋼】：Type B で表される高強度材料中の疲労き裂進展の第一の特徴は，K 値が破壊靭性値 K_{IH} を超えた領域を対象としているが故に，疲労のような動的負荷中であっても，本質的なき裂の進展が静的負荷によるものと類似の機構で生じることである．また第二に，水素環境中でのき裂進展加速率が大気中や不活性ガス中に対して数 100～数 1000 倍という非常に大きなものである[133–136]ことも挙げられる．さらに，ここまでの議論からも分かるように疲労試験中の

K_{max}の値とK_{IH}との関係性がき裂進展加速の有無を支配するクライテリアであるため，加速率や加速を生じる下限界のK値が応力比Rに大きく依存する[134,135]ことや，負荷速度（試験周波数）の低下にしたがって加速率の大幅な上昇が見られること[135]も特筆すべき点である．このように，1 サイクルの負荷に要する時間の増加に伴って加速が顕著になるような疲労き裂の進展は，時間依存型破壊（Time-dependent fracture）とも呼ばれている．

時間依存型破壊の考え方は，本来応力腐食割れ（Stress corrosion cracking; SCC）環境における疲労き裂進展と静的き裂進展とを相互に関係付けるものとして導入された概念である．Wei と Landes は腐食環境中や水素環境中での高強度鋼の疲労き裂進展速度$(\mathrm{d}a/\mathrm{d}N)_c$が，従来の大気中や不活性ガス中で測定されるサイクル依存の疲労き裂進展速度$(\mathrm{d}a/\mathrm{d}N)_r$（非時間依存型成分）と，静的試験（遅れ破壊試験）中に測定される環境依存型の成分$(\mathrm{d}a/\mathrm{d}t)$（時間依存型成分）の加算で決定されるとし，以下の式を提案した（Superposition model）[133].

$$\left(\frac{da}{dN}\right)_c = \left(\frac{da}{dN}\right)_r + \int\left(\frac{da}{dt}\right)\left[K(t)\right]dt \tag{1.21}$$

ここで，$[K(t)]$は疲労試験中の負荷波形や応力比，周波数の変動に伴って時間依存型成分の寄与が変化することを考慮した関数である．彼らはこのモデルの妥当性を検証するため，4340 鋼を含めた中炭素鋼，低合金鋼に関する既存の疲労き裂進展試験結果と遅れ破壊試験結果をまとめ，式(1.21)による近似と比較した．応力比が極端に大きい場合を除き，Fig. 1-61 に示す彼らの結果は実験結果を精度よくフィッティングしており，彼らの Superposition model の妥当性を示している．このモデルに対し，Austen と McIntyre は Fig. 1-62 (a)に示すように，実質的なき裂進展速度が不活性環境におけるサイクル依存の疲労き裂進展と，水素誘起の時間依存型き裂進展のうちどちらか進展速度の速い方に律速されるという新たなモデル（Process competition model; PCM）を提案している[134]．0.1 MPa の水素ガス中で行った 200˚C 焼戻しの低合金マルテンサイト鋼（降伏応力 1300 MPa 級）の疲労き裂進展試験結果は，彼らの PCM による近似と非常に良い対応を示す（Fig. 1-62 (b)）．また，負荷波形中の荷重変動の影響を考慮し，1 サイクルあたりにおける時間依存型き裂進展の寄与を平均化することで，フィッティングの精度が向上すること（Fig. 1-62 (c)）などが報告されている．Yamabe らは焼戻しマルテンサイト組織を有する引張強さ 1900 MPa 級の軸受鋼 SAE52100 を高温・高圧（100 MPa, 358 K）の水素ガス中に曝露して水素を侵入させ，その疲労き裂進展特性に及ぼす周波数や応力比の影響を調べている[135]．Fig. 1-63 に示すように周波数の低下（f = 20 → 0.2 Hz）に従ってき裂進展の加速は顕著になり，また応力比が大きくなるとより低いΔK値でも有意な加速を示すようになる（Fig. 1-63 (a)）．一方で，$(\mathrm{d}a/\mathrm{d}t) = 1/f$ $(\mathrm{d}a/\mathrm{d}N)$として 1 サイクルあたりのき裂進展速度を単位時間あたりのき裂進展速度へと換算し，ΔKに代わってK_{max}を横軸にとって整理し直すと，水素チャージ材の結果は 1 本のき裂進展曲線へと収束する（Fig. 1-63 (b)）．Yamabe らはこの結果を基に，Wei らが提案した Superposition model を支持する考えを示している．

Yamabe らはマクロなき裂進展特性を調べることに加えて，SEM による破面観察等を用いてき裂進展の加速をもたらす機構についても検討を行っている．水素チャージ材の破面は粒界破壊（Intergranular fracture）で代表され，これらの粒界に沿うき裂は旧オーステナイト粒界や，母相と炭化物の界面等を起点として発生する．また，Troiano [29]も指摘したように粒界き裂の発生サイトは主き裂先端からやや奥側の材料内部であり，これらの先行き裂と主き裂の連結によってき裂進展の加速が引き起こされることを明言している．類似の粒界破面の形成はマルテンサイト系ステンレス鋼 15-5PH を用いて 0.09 ~ 9 MPa の水素ガス中で実験を行った Sun らによる報告（Fig. 1-64）[136,137]を含めて多数の例[133,134,138,139]が存在し，多くの高強度鋼の水素侵入環境中での疲労き裂進展において普遍的なものと考えられている．また，周波数の低下によって粒界破壊が顕在化する[136]ことも特筆すべき点である（Fig. 1-64）．Fig. 1-65 には，Wei らによって描かれた，水素ガス中での疲労き裂進展プロセスの模式図を示した[140]．同図中にも示されているように，疲労き裂進展の加速は物理吸着，化学吸着，分子から原子への解離，材料内部での拡散という様々なプロセスを経て破壊の核となるサイト（ここでは結晶粒界）に水素が集積した結果生じる．すなわち，高強度鋼におけるマクロな疲労き裂進展速度や粒界破壊の周波数への依存性は，これらのプロセスに要する時間が 1 サイクルの負荷あたりに十分に与えられた結果引き起こされるものであると解釈されよう．

【低～中強度 BCC 鋼】：一方で Type A 型（Fig. 1-60）の挙動を示す低～中強度鋼の特徴としては，静的試験で測定される K_{IH} よりも遥かに低い K 値において，10～100 倍程度の比較的緩やかなき裂進展加速が生じることや，高強度鋼とは対照的に加速率が応力比や周波数に大きな影響を受けないことなどが挙げられる．また一方で K 値が K_{IH} を超えるような場合においては，Fig. 1-60 の Type C に示すように，Type A と Type B の加算的な挙動が見られるケースもある[141].

Suresh と Ritchie は降伏応力が 290～770 MPa の種々の圧力容器用低合金鋼（ASTM A387, A542 および A516）の CT 試験片を用いて 138 kPa の水素ガス中で疲労き裂進展試験を行い，Fig. 1-66 に示すような結果を得た[142]．彼らの結果で注目すべき点は，高強度鋼と同じように低強度材料においても，各応力比ごとに ΔK がある特定の値（ΔK^T）を超えた段階でき裂進展速度が急激に増加するような 2 段階の進展挙動が見られること，また応力比の増加に伴ってその遷移点が低 ΔK 側へと遷移していることである．彼らは各応力比におけるこの ΔK^T の値を最大応力拡大係数に換算して整理し，それらが 20～23 MPa·m$^{1/2}$ の一定の値に収束すること，またその値が同種の材料の定変位試験で測定される K_{IH} の値（≈ 80 MPa·m$^{1/2}$）よりも極めて小さいことを明らかにした．このように K_{IH} 以下で生じる環境由来の疲労き裂進展の加速は従来から True corrosion fatigue という名称で認識されており，静的破壊とは根本的に異なる脆化機構により引き起こされると考えられている[134,142]．Suresh らは高強度材での Superposition model や PCM とは異なる，低強度材でのき裂進展加速を支配する下限界値として，K^T_{max} という新たなパラメータを導入した（Fig. 1-67）．しかし，この K^T_{max} が静的 K_{IH} と著しく乖離している理由については明確にされていない．Suresh らはこの点について，多くの静的定変位試験では大気中にて疲労予き裂を導入した後に遅れ破壊試験を開始するのに対し，疲労試験ではき裂が常に水素ガス中で進展することなどが原因の 1 つではないかと記述している．また，$K < K^T_{max}$ では粒内破壊（T）が，$K > K^T_{max}$ では粒界破壊（IG）が見られるようになり，高強度鋼と類似の破壊機構の遷移が確認されている（Fig. 1-67）．さらに彼らは同論文内で，き裂進展速度が極めて小さい（< 10^{-9} m/cycle）下限界近傍のき裂進展領域についても言及している（Fig. 1-66）．応力比が比較的低い（R = 0.05）場合において水素ガス中のき裂進展速度が湿潤大気中と比較して 100 倍程度速いことやそれに伴う ΔK_{th} の低下を示す一方で，高応力比（R = 0.75）ではそのような影響が見られないこと，また水蒸気を混入させた水素ガスを用いると大気中と同じ特性を示すことなどから，下限界域では水素そのものよりも水分に起因した酸化物誘起き裂閉口[143]が現象を支配していると結論している．

Cialone と Holbrook はフェライト・パーライト組織を有するパイプライン用炭素鋼 X42（引張強さ 511 MPa）の疲労き裂進展試験と弾塑性破壊靭性（J_{Ic}）試験を 6.9 MPa の水素ガス中と窒素ガス中で行い，き裂進展加速挙動に及ぼす K 値や応力比の影響，および疲労強度と静的破壊強度との関係性を調べている[141]．X42 においても Suresh らの報告と同様に，ステージ II_b 領域でのき裂進展加速率は ΔK の増加に伴って上昇し，いわゆる 2 段階の挙動を示す．一方で Suresh らの報告[142]と対照的なのは，応力比の増大（R = 0.1→0.8）に従ってき裂進展の加速が見られなくなること，ならびに破壊機構が ΔK の増加と共に粒界破壊から粒内破壊（擬へき開）へと遷移していることである．また，彼らの報告では高応力比（R = 0.8）において，ステージ II_b から逸脱して急激にき裂進展加速率が上昇する点，すなわちステージ III のき裂進展領域が現れる．Cialone らは J_{Ic} 試験中のき裂進展開始点を電圧降下法によりモニターし，ステージ III の開始点が静的な破壊靭性値とよく対応することを明らかにしている．

福山らは炭素鋼 JIS-S35C を用いて 1.1 および 4.0 MPa の水素ガス中とアルゴンガス中で実験を行い，Cialone らの結果と類似の破面形態やき裂進展特性を報告している（Fig. 1-68）[144]．彼らは破面形態に関してより詳細な検討を加え，低 ΔK 域での粒界破面の面積率が水素圧の増加に伴って増加することを示すほか，粒界破面から擬へき開破面へ遷移する際の K 値を明確化した．また，1.1 MPa の水素ガス中で周波数を 0.01 ~ 10 Hz の範囲で変化させた実験を行い，高強度鋼とは対照的に低強度鋼では周波数への大きな依存性が見られない，すなわち時間依存型破壊を示さないことを明らかにしている．

吉川らは溶接構造用炭素鋼 JIS-SM490B を用い，0.1～90 MPa の水素ガス中で周波数を 0.001~10 Hz の範囲で変化させた疲労き裂進展試験（R = 0.1）を行い，低強度鋼中の非時間依存型き裂進展に関してより詳細な検討を加えた[145]．彼らの結果によれば，周波数 1 Hz の場合，水素ガス中のき裂進展加速率は Cialone ら[141]や福山ら[144]が指摘したように ΔK の増大に伴って増加（遷移

領域：Transient regime）し，一方で $\Delta K > 20$ MPa· m$^{1/2}$ の領域では K 値や水素ガス圧力によらずほぼ一定となる（定常領域：Steady state regime）．また，Fig. 1-69 (a)は ΔK を 30 MPa· m$^{1/2}$ にて一定に保持しながら種々の水素ガス圧力下で周波数を変化させた際のき裂進展加速率の変化である．90 MPa の場合を例外とし，その他圧力 45 MPa 以下の水素ガス中での加速率は，周波数の低下に従い緩やかに増加して 30 倍程度の上限値を示し，その後さらに周波数が遅くなると大気中のき裂進展速度へと漸近する．吉川らはジーベルツ則およびフィックの法則から算出される材料中への水素の固溶度とき裂先端からの拡散距離に基づいて，き裂先端での水素の分布を表す独自のパラメータ（水素濃度勾配）を考案し，これを基に水素によるき裂進展加速の有無を整理できると述べている（Fig. 1-69 (b)）．また，彼らはき裂進展の加速が擬へき開破面（Quasi-cleavage fracture）の形成を伴うとした上で，種々の水素ガス圧力および周波数における破面の観察を行い，擬へき開破面上にマクロなき裂進展速度と等価な幅を持った脆性ストライエーションが現れることを明らかにしている．このような脆性ストライエーションの存在はその他の炭素鋼やフェライト系ステンレス鋼などの BCC 鋼でも見られ（Fig. 1-70）[141,146,147]，高強度鋼で見られる粒界破面に対し，低強度鋼の水素助長疲労き裂進展を象徴する破壊様式である．

Drexler らはパイプライン用鋼 X70 および X100 について 1.72 ~ 34 MPa の水素ガス中で吉川らと類似の挙動を確認し，上記の遷移領域と定常領域の変化を以下の式でモデリングすることを提案している[148,149]．

$$\frac{da}{dN_{\mathrm{Total}}} = \frac{da}{dN_{\mathrm{fatigue}}} + \delta\left(P_{\mathrm{H}} - P_{\mathrm{Hth}}\right)\left[\left\{a1\Delta K^{B1}\left(P_{\mathrm{H}}{}^{m1} exp\left(\frac{-Q+V_{\mathrm{H}}}{RT}\right)\right)^{d1}\right\}^{-1} + \left\{a2\Delta K^{B2}\left(P_{\mathrm{H}}{}^{m2} exp\left(\frac{-Q+V_{\mathrm{H}}}{RT}\right)\right)^{d2}\right\}^{-1}\right]^{-1} \tag{1.22}$$

ここで，P_{H} は水素ガス圧力，P_{Hth} はき裂進展の加速を生じるための下限の水素ガス圧力，δ はヘヴィサイドのステップ関数, Q は格子間サイトへの水素固溶の活性化エネルギー, R は気体定数，T は温度，V は水素の部分モル体積，σ_{H} は HRR（Hutchinson-Rice-Rosengren）応力特異場[150,151]から導かれるき裂先端の静水圧応力，$a1$，$a2$，$B1$，$B2$，$m1$，$m2$，$d1$，$d2$ はいずれも理論式と実験値とのフィッティングパラメータである．また，右辺大括弧内の第 1 項は遷移領域におけるき裂進展を，第 2 項は定常領域におけるき裂進展をそれぞれ反映している．彼女らによれば遷移領域と定常領域の境界は，1 サイクルのき裂進展量が，き裂先端静水圧応力場による最大水素濃度位置とき裂先端間の距離と等価になる際に生じ，上述した他の先行研究と同様に遷移領域では粒界破壊が，定常領域では擬へき開破壊が支配的となることが示されている．Fig. 1-71 に示すように，式(1.22)による近似は低強度鋼中で見られる 2 段階の疲労き裂進展挙動を非常によく再現しており，彼女らの一連の実験結果を精度よくフィッティングできるものである．

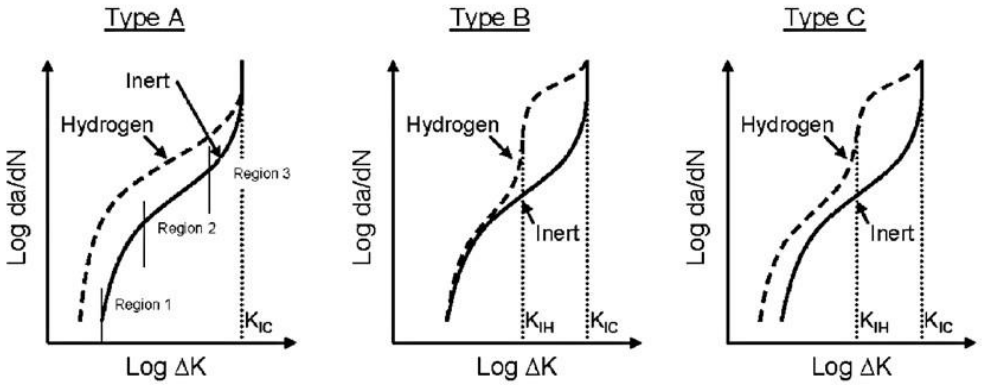


Fig. 1-60 Schematics of the possible effects of hydrogen on fatigue crack growth behavior of steels (Nanninga *et al*.) [132].

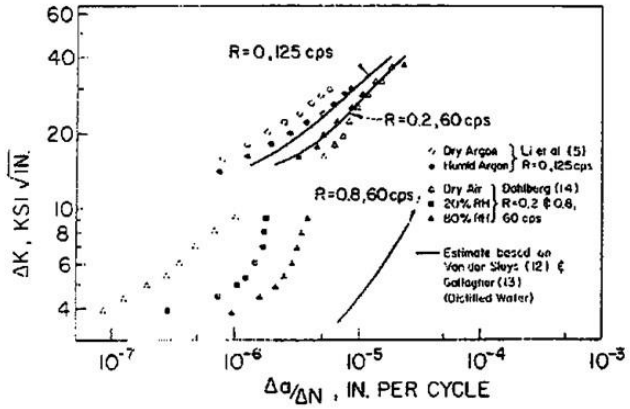


Fig. 1-61 Fatigue crack growth data of some medium-carbon and low-alloy high-strength steels (Wei *et al*.) [133].

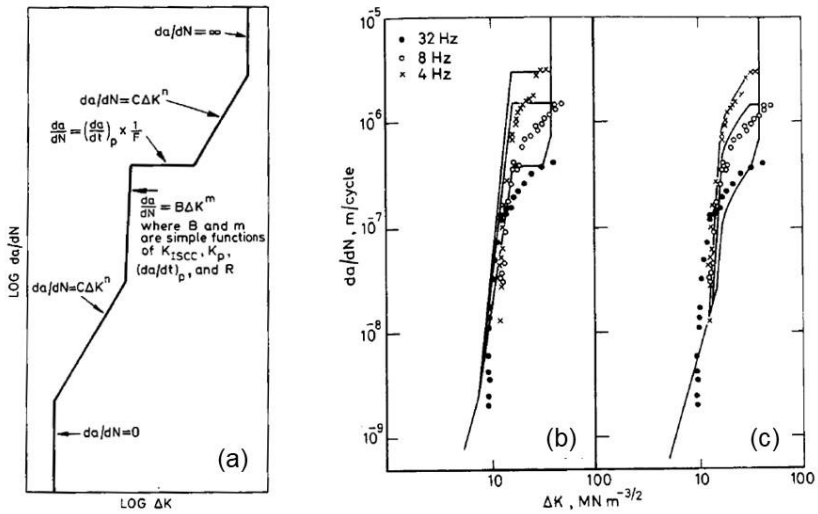


Fig. 1-62 (a) Schematic of the process competition model (PCM) for hydrogen-assisted fatigue crack growth and (b)(c) fitting of PCM model with experimentally measured fatigue crack growth rate (Austen *et al*.) [134].

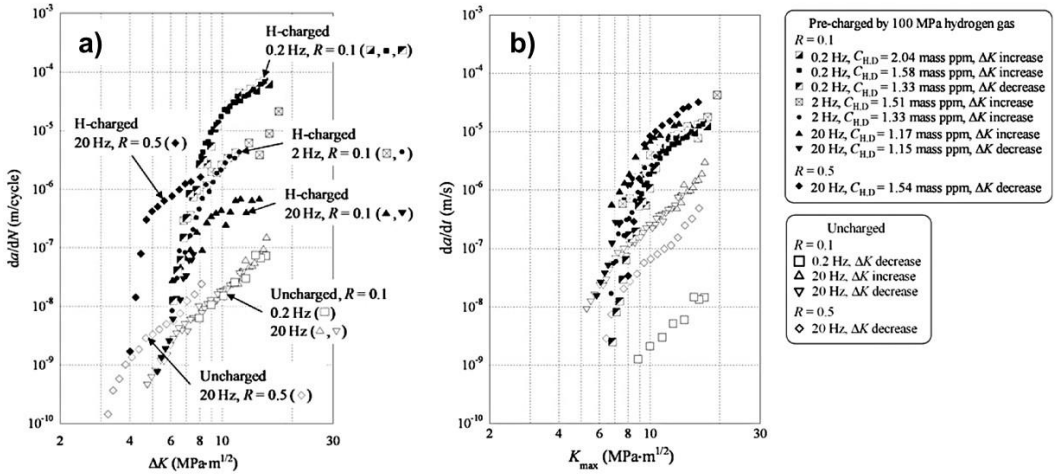


Fig. 1-63 Relationship between crack growth rate per (a) cycle or (b) time and stress intensity factor of hydrogen-charged or non-charged high-strength bearing steel (Yamabe *et al*.) [135].

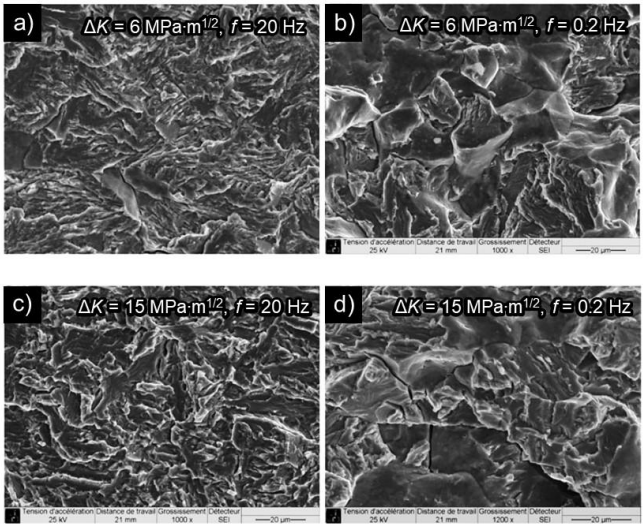


Fig. 1-64 SEM micrographs of the fatigue fracture surfaces of 15-5PH martensitic stainless steel tested in 0.9 MPa hydrogen gas at different Δ*K* values and test frequencies (Sun *et al*.) [136].

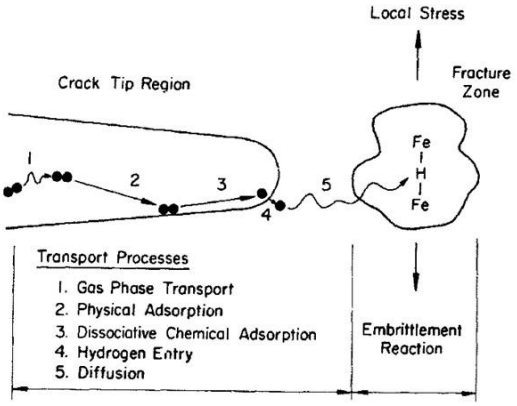


Fig. 1-65 Schematic illustration of the possible steps involved in environmentally-assisted fatigue crack growth process in gaseous hydrogen environment (Wei *et al*.) [140].

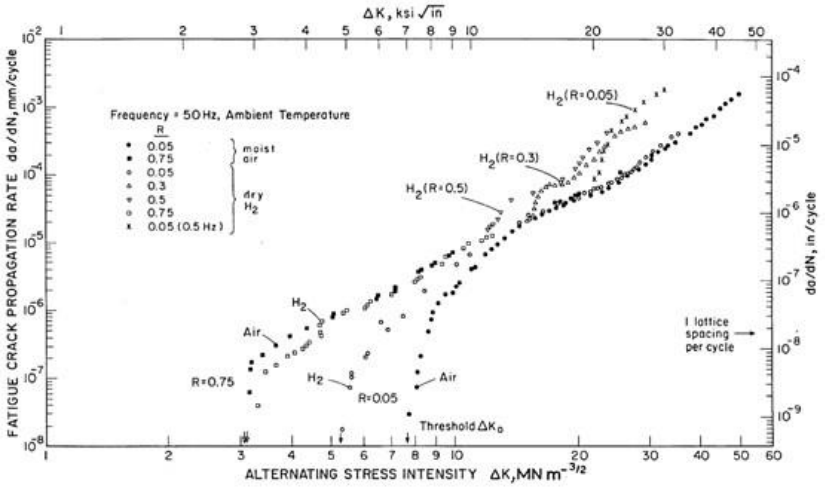


Fig. 1-66 Relationship between crack growth rate and stress intensity factor range of ASTM A542 steel tested in moist air and dry hydrogen gas (Suresh *et al.*) [142].

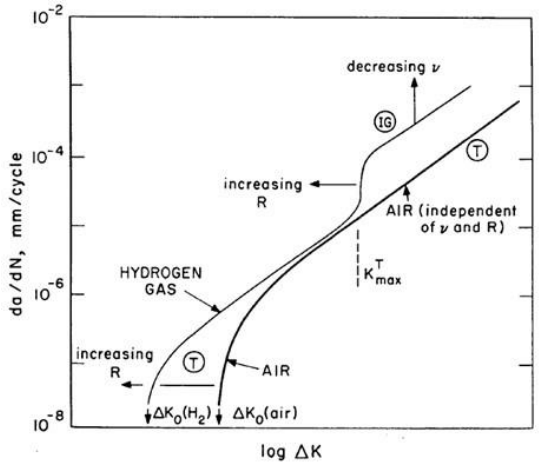


Fig. 1-67 Schematic diagram of the effect of gaseous hydrogen on fatigue crack growth behavior of low-to-medium strength steels (Suresh *et al.*) [142]

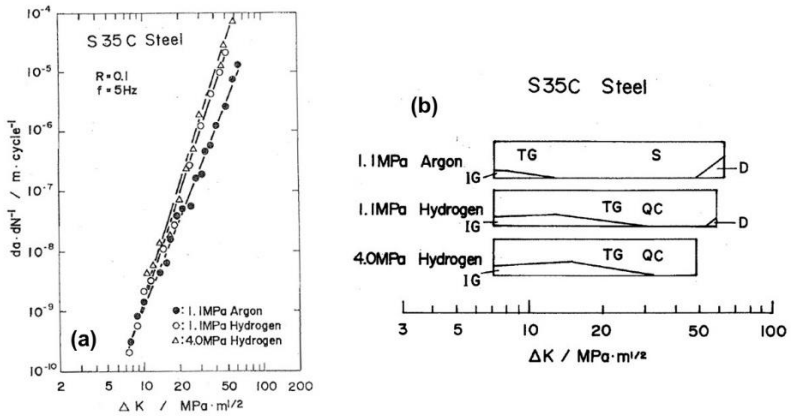


Fig. 1-68 (a) Relationship between fatigue crack growth rate and stress intensity factor range of JIS-S35C steel in gaseous argon and hydrogen, and (b) corresponding fatigue fracture morphologies (Fukuyama *et al.*) [144].

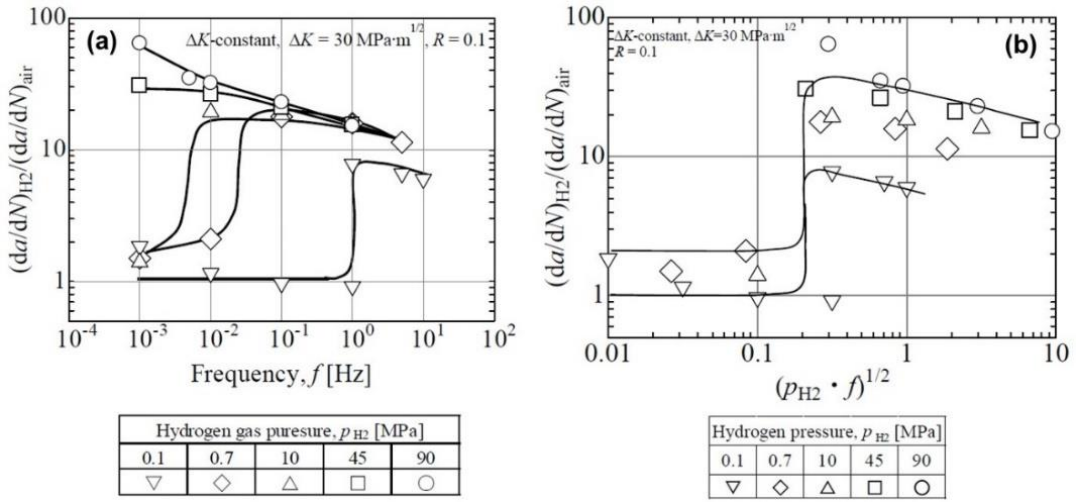


Fig. 1-69 Relative fatigue crack growth rate of JIS-SM490B steel in 0.1 ~ 90 MPa hydrogen gas to that in air as functions of (a) test frequency and (b) a parameter representing the hydrogen distribution around the crack tip zone (Yoshikawa *et al.*) [145].

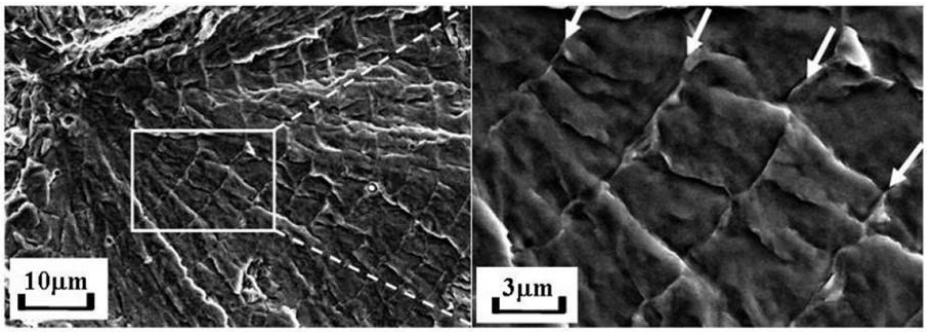


Fig. 1-70 Example of brittle fatigue striations formed on hydrogen-induced quasi-cleavage fracture surface in JIS-S10C carbon steel (Nishikawa *et al.*) [147].

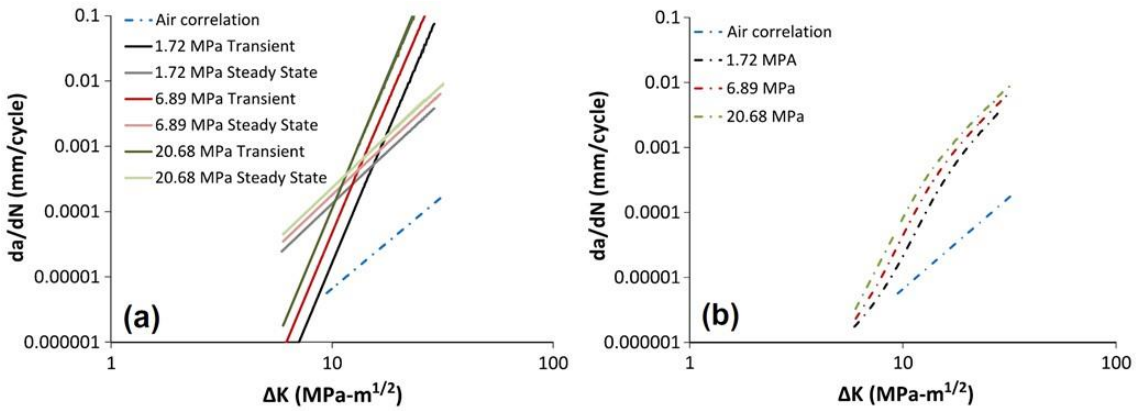


Fig. 1-71 (a) Individual models for predicting "transient" and "steady-state" hydrogen-assisted fatigue crack growth in X100 pipeline steel, and (b) unified modeling according to eq. (1.22) (Amaro *et al.*) [149].

◆FCC 鋼の疲労き裂進展特性に及ぼす内部水素と外部水素の影響

BCC 鋼よりも比較的水素の影響を受けにくいとされている FCC 鋼であるが, BCC 鋼にはない特徴の一つとして，塑性変形中に BCC 構造や HCP 構造を有するマルテンサイト相への結晶構造変態を生じる．これらの相変態は FCC 鋼の水素脆化において必ずしも必要なものではない[152]が，とりわけ FCC 相から BCC 相（α'マルテンサイト）への変態の有害性を指摘する研究例は多く，相安定性の低いオーステナイト系ステンレス鋼などでは，ときに BCC 鋼と同等かあるいはそれ以上の水素脆化の傾向を示す場合がある[153]．Fig. 1-72 に示すのは相安定性の異なる種々の SUS316 を 1 MPa の水素ガス中で引張試験した際の延性低下量（相対絞り，Relative reduction in area; RRA）を試験温度とオーステナイト安定度（ここでは Ni 当量で整理している）の関数として表したグラフである[154]. オーステナイト安定度の低下に依存して水素ガス中の延性は低下し，また α'マルテンサイト相の形成が低温ほど促進されることから，200 K 付近の温度では延性低下が室温中よりもさらに顕著になる．今現在，オーステナイト鋼の水素脆化に対する α'相の本質的な役割は，はっきりとは明らかになっていない．有力な説としては，FCC 相よりも水素拡散係数の大きい BCC 相の形成が破壊を生じるサイトへの水素の運搬を補助すること[153]や，BCC 相内の水素固溶度が FCC 相に比べて小さいが故に，相変態の際に過飽和となった BCC 相内の水素が微視き裂の生成を誘起すること[155]などが考えられている．また，FCC 相中では水素の拡散係数が極めて小さく，機械的試験中の水素の脱離が無視できることから，引張試験，疲労試験も含めて多くの実験が水素チャージを施した試験片を用いて行われてきた．しかしながら，特に疲労特性に関しては後に述べるように水素ガス環境中での試験（外部水素）と水素チャージ材での試験（内部水素）が異なる結果を示す場合があり，現象の解釈には注意が必要である．

【外部水素】: FCC→BCC 相変態を生じる準安定オーステナイト系ステンレス鋼の疲労き裂進展特性に及ぼす水素の影響を調査した古い文献としては，福山らによる報告がある[156]．彼らは溶体化処理材ならびに溶体化処理後に 1023 K にて 86.4 ks の鋭敏化処理を施した SUS304 を用いた実験をアルゴンガス中，1.1 および 4.0 MPa の水素ガス中（室温）で行い，以下のことを報告した．$\Delta K = 24\ \mathrm{MPa \cdot m^{1/2}}$ において，溶体化処理材では 2～3 倍，鋭敏化材では 3～4 倍のき裂進展加速が見られ，これらの加速が生じる下限の応力拡大係数は溶体化材で $\Delta K = 10\ \mathrm{MPa \cdot m^{1/2}}$，鋭敏化材で $\Delta K = 8\ \mathrm{MPa \cdot m^{1/2}}$ 付近である．また，破壊形態に着目すると，溶体化材では脆性的な粒内破面と{111}面に沿うファセット状破面が観察されるのに対し，鋭敏化材では主に粒界破面が観察される．福山らは，前者において加工誘起マルテンサイト相とオーステナイト相の界面が，また後者においては粒界の炭化物を起点として生成したマルテンサイトが破壊の起点となることを指摘しているが，これらマルテンサイト相が破壊に及ぼす詳細な役割にまでは言及していない．

Tsay らは AISI Type 316L と Fe-20Cr-18Ni 基オーステナイト鋼（254SMO）の溶体化材と鋭敏化材の疲労き裂進展試験を 0.2 MPa 水素ガス中にて行い，疲労き裂進展の加速に及ぼすオーステナイト安定度や熱処理の影響を調べている[157]．彼らの実験は周波数 20 Hz という比較的速い負荷速度の下で実施されたものであるが，そのような条件下でも，オーステナイト安定度の比較的低い Type 316L では顕著なき裂進展の加速が認められる（Fig. 1-73 (a)）．一方，相安定性が極めて高い 254SMO では鋭敏化処理後においても水素の影響はほとんど現れない（Fig. 1-73 (b)）．また福山らの報告[156]と同様に，溶体化材では脆性的な粒内破面（擬へき開）とファセット状破面が，鋭敏化材では粒界破面が主体となることを報告しており（Fig. 1-74），前者に関しては粒内に形成されたマルテンサイト相自身の脆性破壊が，後者は粒界近傍の Cr 欠乏層内におけるマルテンサイト変態の促進と粒界への水素トラップとの複合的作用が要因で生じると述べている．さらに，X 線回折を用いて破面上の加工誘起マルテンサイト相の存在を確かめるほか，水素ガス中では破面直下のマルテンサイト変態量が大気中に比べて減少することなどを明らかにしている．

Schuster と Altstetter も AISI Type 301 と 302 の疲労き裂進展試験（周波数：0.6 Hz）を 0.1 MPa の水素ガス中で行い，301 の方が高いき裂進展加速率を示すこと（Fig. 1-75 (a)）や，19～40%の冷間圧延により水素ガス中のき裂進展速度が低下する（Fig. 1-75 (b)）ことなどを報告している[158]．彼らはこれに加えて，微小硬さ試験や電子チャネリングパターン法を用いてき裂先端の塑性域の大きさを調べ，水素ガス中で塑性域寸法が減少することを示すほか，破面上に上記 2 つの報告例と類似の脆性破面とファセット（Fig. 1-74 (a)）の存在を確認している．X 線回折を用いた

調査で破面上に α’相が検出されることから，脆性破面は α’相のラス界面に沿った割れであることを示唆する一方，ファセット状破面に関しては双晶界面に沿った割れであると述べている．また，α’相への変態は水素脆性き裂の伝播に必ずしも必要なものではなく，き裂通過後の γ 相からの水素脱離によっても，破面上に α’相が生成され得ると指摘している．水素を含む γ 相からの水素放出に伴う α’相への変態については，実際に Narita らによる報告がある[159].

Kelestemur と Chaki は AISI Type 304 の下限界応力拡大係数 ΔK_{th} への水素ガス環境（0.1 MPa）の影響を調べ（周波数：10 Hz），アルゴンガス中や大気中と比べて水素ガス中では低速度域（10^{-9} m/cycle 以下）でのき裂進展速度が増加し，き裂進展下限界値を示さなくなることを報告している[160]. 彼らはアルゴンガス中の破面上に粒界破面や{111}面に沿うファセットなど起伏の激しい破面が見られること，および水素ガス中ではき裂面同士の接触と摩耗により生成された破片が見られることなどから，いずれの環境下でも破面粗さに起因したき裂閉口が下限界近傍のき裂進展挙動に対して支配的であるという考え方を示している．その一方で，このような下限界近傍のき裂進展域では，塑性域寸法やマルテンサイト変態域が数 μm オーダーの大きさであることから，塑性誘起き裂閉口や変態誘起き裂閉口の影響に関しては否定している．しかしながら，水素が ΔK_{th} を低下させる機構について詳述はなされていない．

【内部水素】：Murakami らと Kanezaki らはオーステナイト安定度の異なる種々のステンレス鋼（SUS304，316，316L）の丸棒試験片（直径 7 mm）表面に直径と深さが 100 μm の人工微小穴を導入し，$R = -1$ の疲労試験中に人工欠陥から発生した短いき裂の進展挙動に対する水素の影響を調べている[161,162]．50˚C の H_2SO_4 溶液中を用い，電流密度 27 A/m^2 の条件で 672 時間電解水素チャージ（水素量：~ 5 mass ppm）を施し疲労試験を行った際には，オーステナイト安定度の低下に伴って顕著なき裂進展の加速が見られるようになる（Fig. 1-76）．彼らは特に破面様相や試験片表面のき裂周辺の様相に関して詳細な観察を行い，Fig. 1-77 に示すようにき裂進展の加速にともなってき裂周辺の塑性変形痕が減少することや，き裂が直線的になること，破面上のストライエーションが不明瞭になりその面積率が低下することなどを明らかにした．これらの結果に基づき，オーステナイト安定度の低い SUS304 などにおいてはき裂周辺の塑性変形で生成した α’マルテンサイト相を通って水素がき裂先端へと凝集し，先述した HELP 機構に基づいてき裂の近傍へと塑性変形を局所化させるというき裂進展モデルを提案している．また，熱処理の過程で導入される微量の比拡散性水素（2 ~ 3 mass ppm）の影響に着目し，0.0015 Hz の極低周波数で疲労試験を行った際には水素未チャージ試験片においても高い周波数の場合と比べてき裂進展速度が増加する（Fig. 1-78）ことから，微量な水素であってもき裂先端に濃化するための十分な時間が与えられればき裂進展の加速を引き起こし得るとしている[162]．さらに，高温・高真空中でのベーキング（Non-diffusible hydrogen desorption-heat treatment; NDH-HT）により非拡散性水素を除去することで，低周波数域での加速が見られなくなることも証明している（Fig. 1-78）．

一方で Murakami らは，温度 358 ~ 553 K，圧力 10 ~ 100 MPa の水素ガス中に曝露して一様に水素を侵入させた SUS304 と SUS316L を用いて上記と類似の実験を行い，水素濃度が 60 ~ 70 mass ppm と極めて高い際にはむしろ水素導入によってき裂進展が減速することや，き裂発生寿命と全疲労寿命の両方が向上することを発見した（Fig. 1-79）[163]. 彼らはこのような水素量に依存した脆化現象の逆転を，HELP 機構による軟化と，多量水素の導入による転位の固着（硬化）との競合により生じると解釈している．また，水素による硬化の証拠として，材料のビッカース硬さ（*HV*）が水素量に比例して増加すること（Fig. 1-80）や，EBSD 観察に基づいてき裂先端のマルテンサイト変態域が減少することなどを挙げている．水素侵入によるオーステナイト鋼の機械的性質の向上に関してはこの Murakami らの報告以外に例がなく，彼らは実用部材に予め多量の水素をチャージすれば，耐水素性を向上させることも可能であると述べている．

Matsunaga らは SUS304 の CT 試験片に高温・高圧水素ガス暴露（10 MPa, 270˚C）による水素チャージを施し，長いき裂の進展特性に及ぼす内部水素の影響を調べ，外部水素（0.7 MPa 水素ガス中）による結果と比較している[164]．Fig. 1-81 (a)に示すように，内部水素によるき裂進展の加速率は外部水素の場合よりもやや低い値を示す．また，0.001 ~ 5 Hz の広範な周波数で同様の実験を行った場合，極低周波数域（0.001 Hz）では吉川らの炭素鋼の結果と同様にき裂進展速度が水素未チャージ試験片における値と同程度まで回復する（Fig. 1-81 (b)）. 彼らはこの結果から，

水素によるき裂進展の加速にはき裂先端の水素濃度に加えて，水素の分布が重要であると結論している．

【FCC→HCP 変態を伴うオーステナイト鋼】：Tsuzaki らは，積層欠陥エネルギーの値が低く，き裂先端で FCC 相から HCP 相（ε マルテンサイト）への変態を生じるようなオーステナイト鋼（Fe-15Mn-10Cr-8Ni-4Si）を用いて上記の Matsunaga らと同様の実験を行っている[165]．γ→α’変態を生じる SUS304 などの材料とは対照的に，γ → ε 変態を生じる材料では内部水素・外部水素の場合共に疲労き裂進展の加速は全く認められず（Fig. 1-82 (a)），試験周波数への依存性も見られなくなる．特に水素チャージ試験片中のき裂は，ε 相（//{111}$_\gamma$//(0002)$_\varepsilon$）または ε 相の交差部で生成した α’相に沿う形で進展しており，主き裂の周辺にはこれらを起点として発生した多数の二次き裂が見受けられる（Fig. 1-82 (b)~(e)）．彼らは二次き裂が主き裂と連結してき裂進展を加速させるネガティブな効果を持つとする一方で，主き裂周辺の応力集中を緩和するというポジティブな役割についても言及しており，これら 2 つの側面が相殺された結果，マクロなき裂進展速度に水素の影響が現れないという考え方を示している．

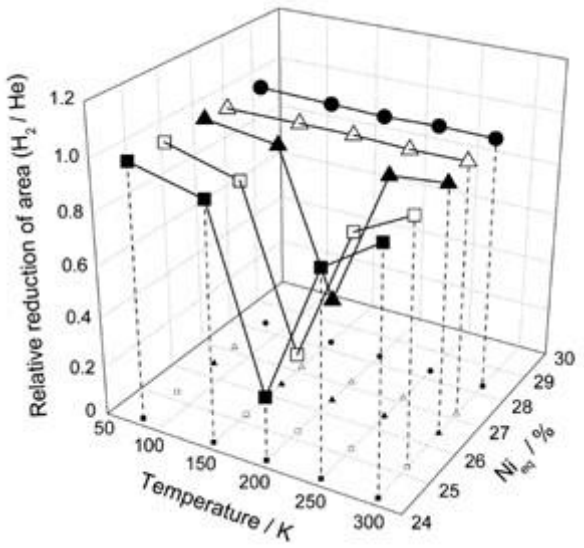


Fig. 1-72 Effect of temperature and nickel equivalent on relative reduction in area of Type 316 austenitic stainless steel in 1 MPa hydrogen gas (Zhang *et al*.) [154].

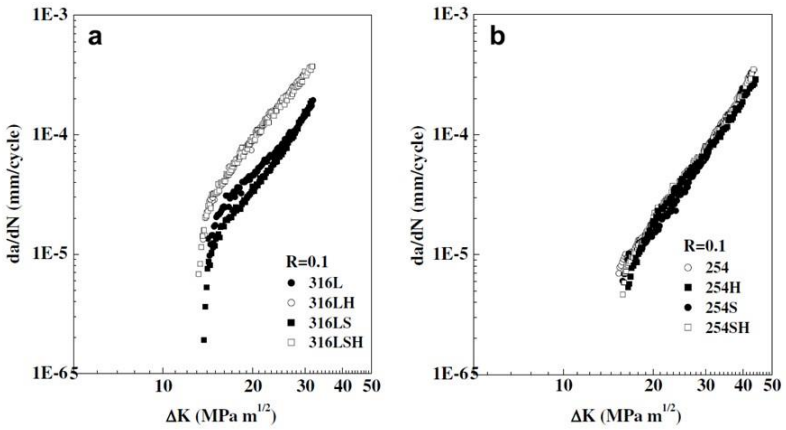


Fig. 1-73 Relationship between fatigue crack growth rate and stress intensity factor range of Type 316L and 254SMO austenitic stainless steels in 0.2 MPa hydrogen gas (open marks) and laboratory air (solid marks) at R = 0.1 and f = 20 Hz (Tsay *et al.*) [157].

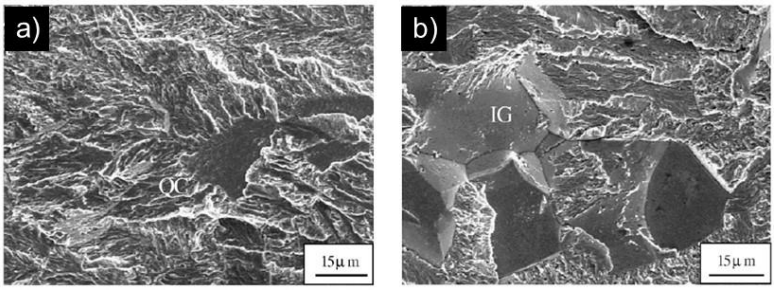


Fig. 1-74 Fatigue fracture surfaces of (a) solution annealed and (b) sensitized Type 316L stainless steel in 0.2 MPa hydrogen gas (Tsay *et al.*) [157].

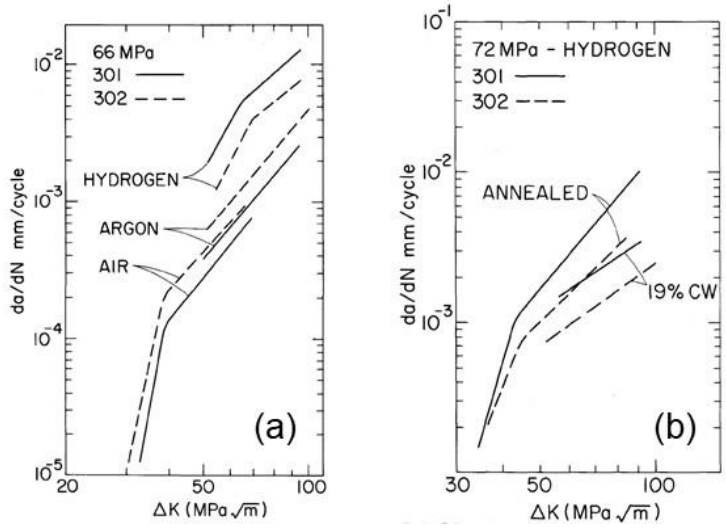


Fig. 1-75 Fatigue crack growth rate of annealed and cold-worked Type 301 and 302 stainless steels in hydrogen gas with atmospheric pressure (Schuster *et al.*) [158].

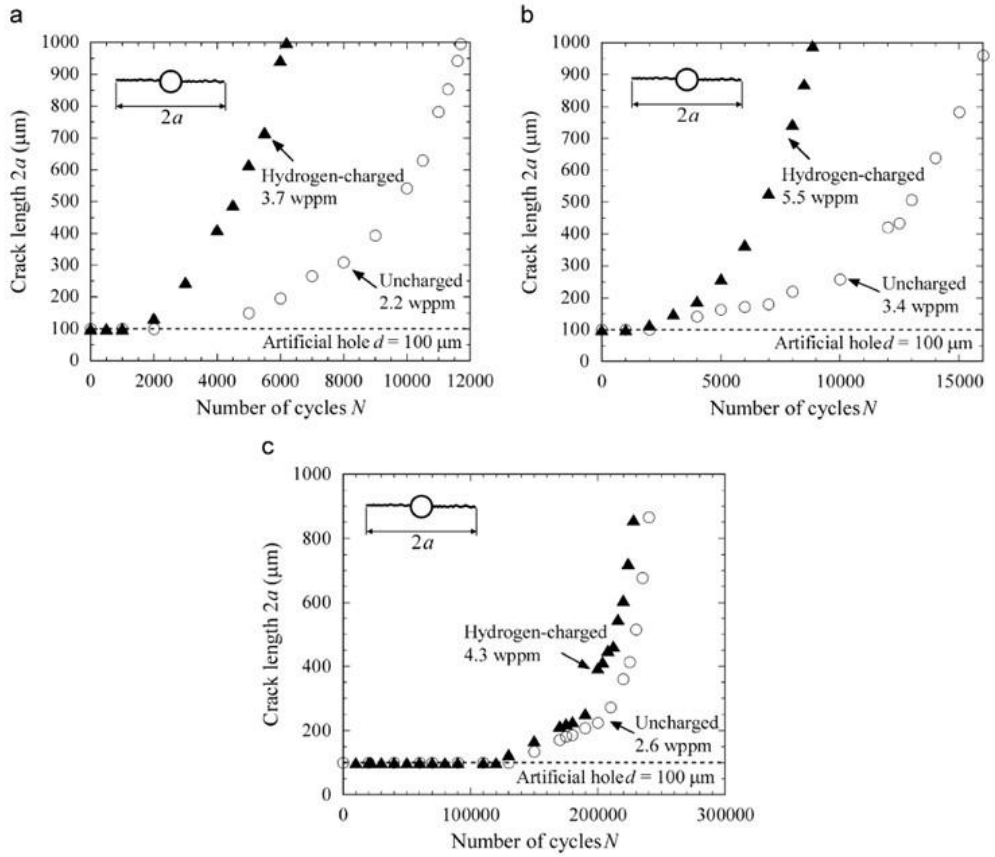


Fig. 1-76 Influence of hydrogen-charging on crack propagation from 100 μm artificial drilled hole of austenitic stainless steels (a) SUS304, (b) SUS316 and (c) SUS316L with the applied stress amplitude and stress ratio of 280 MPa and −1, respectively (Kanezaki *et al*.) [161].

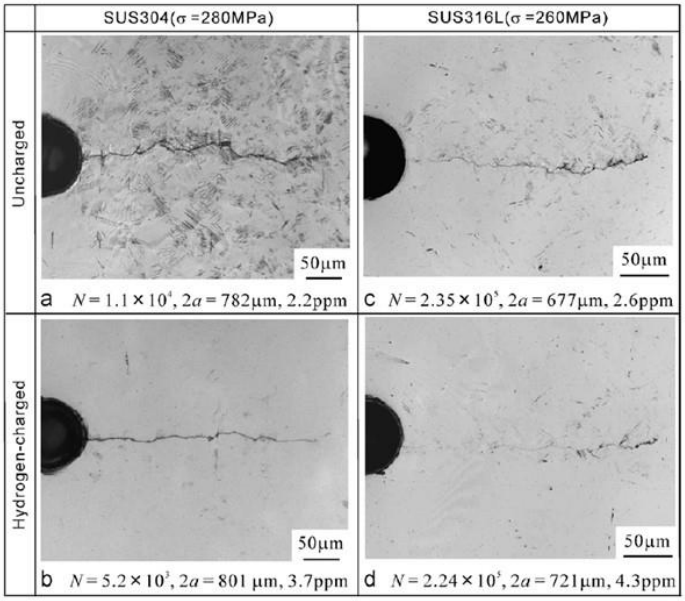


Fig. 1-77 Appearance of crack paths in SUS304 and SUS316L with and without hydrogen-charging (Kanezaki *et al*.) [161].

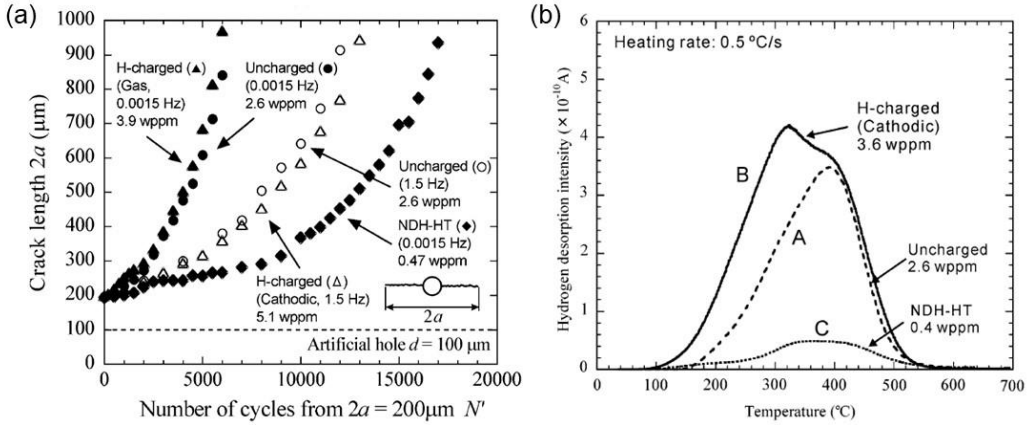


Fig. 1-78 (a) Influence of hydrogen, test frequency and NDH-HT on fatigue crack growth behavior in SUS316L stainless steel and (b) corresponding TDS profile after fatigue tests (Murakami *et al.*) [162].

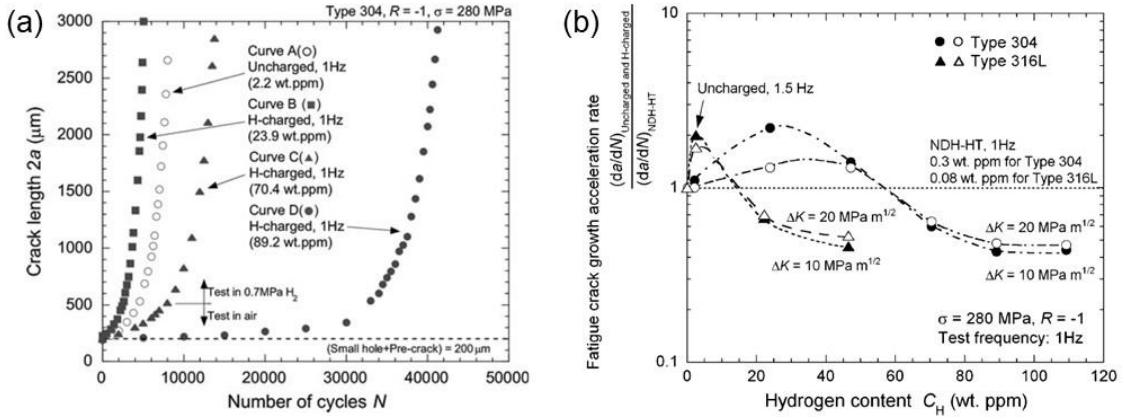


Fig. 1-79 Effect of hydrogen content on (a) fatigue crack propagation behavior and (b) crack growth rate in SUS304 and SUS316L stainless steels (Murakami *et al.*) [163].

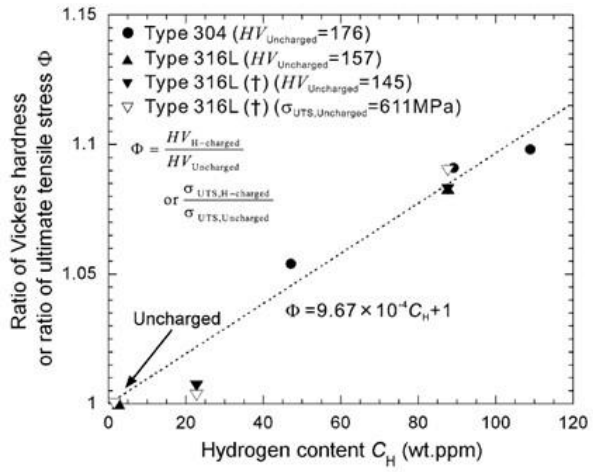


Fig. 1-80 Relationship between hydrogen content and Vickers hardness in SUS304 and SUS316L stainless steels (Murakami *et al.*) [163].

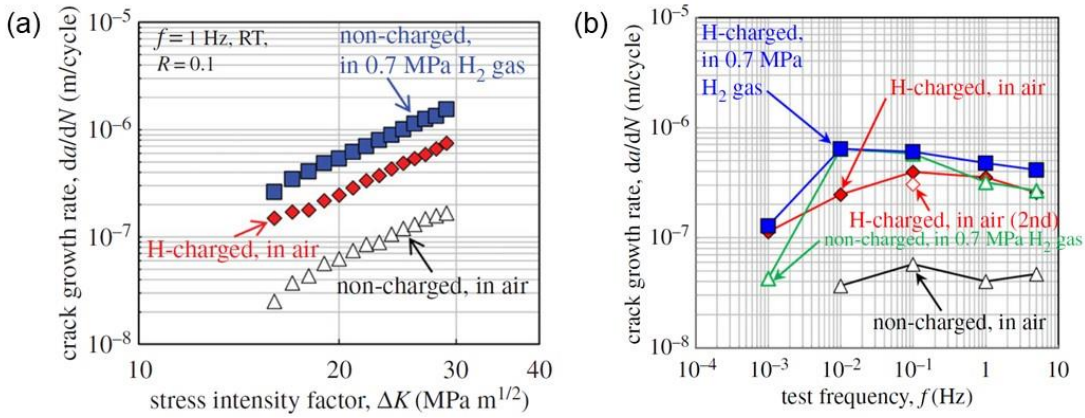


Fig. 1-81 (a) Effects of internal and external hydrogen on fatigue crack growth rate in Type 304 stainless steel and (b) its frequency dependence (Matsunaga *et al.*) [164].

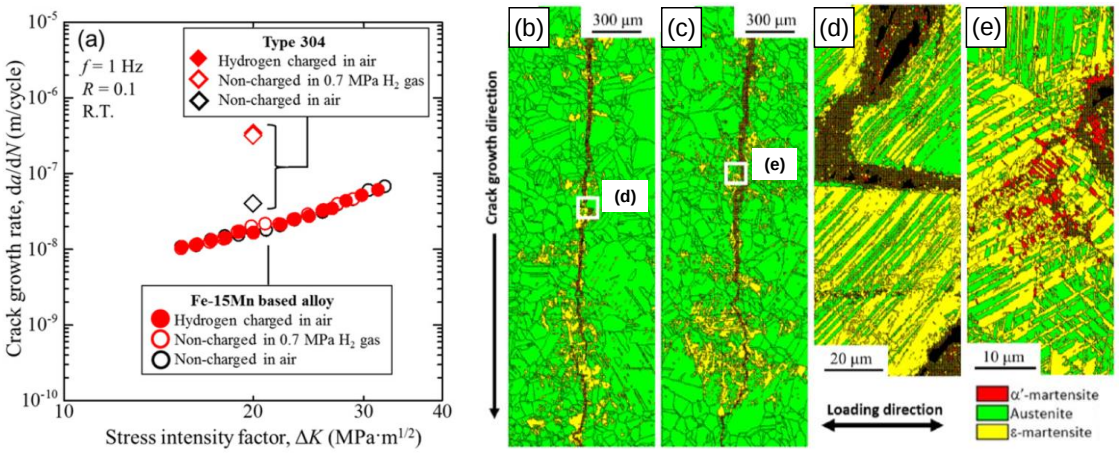


Fig. 1-82 (a) Fatigue crack growth rate of Fe-15Mn-10Cr-8Ni-4Si austenitic steel in 0.7 MPa hydrogen gas and hydrogen pre-charged condition, and (b)~(e) EBSD images of the crack wakes in air (b)(d) without hydrogen charging and (c)(e) with hydrogen charging (Tsuzaki *et al.*) [165].

◆Ni 合金および Cu 合金の疲労き裂進展特性に及ぼす水素の影響

Ni 合金および Cu 合金の水素脆化特性に関する研究は，主に Inconel 718 をはじめとした Ni 基超合金[166–168]や Monel K-500 等の Ni-Cu 合金[169–171]，黄銅[172,173]などの材料を対象として実施されてきた．しかしながら，これらの過去の研究のほとんどは引張試験中や遅れ破壊試験中の水素脆化に着目したものであり，疲労き裂進展特性についての報告例は鉄合金に関するものと比較すると圧倒的に少ない．また，この種の材料では母相の強度が低いことから，母相中に微細な第 2 相粒子を析出させて材料を硬化させる処理（析出強化処理）が強度確保のために施されることが多く，これら析出物の存在が合金成分の影響と重畳して材料の水素脆化感受性の変化に寄与する場合がある[166,174,175]．このような材料組織の複雑さや破壊機構の煩雑さから，現象への理解は他の材料に比べて現段階で遅れている．

【Ni 基超合金】：析出強化型合金の代表格である Ni 基超合金は，高温強度や耐クリープ特性に優れることから，1960 年代以降，航空機やロケット用エンジンの構造材料として幅広く利用

されてきた[176]．これらの合金では母相と整合な析出相（γ”相：Ni_3Nb，γ’相：$Ni_3(Al, Ti)$）を結晶粒内に析出させることに加え，合金元素として Nb を含む場合には結晶粒界にも第 3 の析出相（δ相：Ni_3Nb）を析出させ，時効処理中の結晶粒の粗大化を防止するなど様々な手法により高い強度が実現されている（詳細は後述）[177,178]．ロケット用エンジンの燃料として液体水素が使用されることから，特に米国においてスペースシャトル開発をはじめとする宇宙開発が盛んとなった 1970 年代以降，NASA や Pratt & Whitney Aircraft 社を中心に広範な研究が実施された[126,179]．これらの先行研究の多くが，Ni 基超合金の高い水素脆化感受性を報告している．

Ni 基超合金の疲労き裂進展特性に及ぼす水素の影響に着目した初期の研究としては，Frandsen, Wei，および Walter と Chandler による報告がある[180]．Walter と Chandler は 955˚C での溶体化処理後，718 ˚C および 621 ˚C での 2 段時効処理を施した Inconel 718 の疲労き裂進展試験（周波数：0.1 ~ 1 Hz）を，室温と−73 ˚C の 0.069 ~ 68.9 MPa 水素ガス中，および 34.5 MPa ヘリウムガス中で行い，以下のことを報告している．水素ガス中のき裂進展速度は圧力が高くなるほどヘリウムガス中の速度に対して速くなり，その加速量は ΔK が低い領域ほど顕著になる（Fig. 1-83）．き裂進展の加速率は高強度 BCC 鋼と同様に周波数が遅くなるほど大きくなり，68.9 MPa 水素ガス中の場合，0.1 Hz の際の加速率は 1 Hz の際の値の 5 倍程度である．また，–73˚C の低温で試験を行った際には少なくとも周波数 1 Hz の条件において，常温のヘリウムガス中に対するき裂進展の加速は見られなくなる．彼らが実験に用いた母材中の析出物や微視組織に関する情報の記載はないが，溶体化処理温度や時効処理の条件から，粒内には γ”相と γ’相の両方が，また粒界にはδ相が析出しているものと推察される．これに対し，Wei らと Frandsen らは類似の熱処理を施した Inconel 718 を用いて 0.026 ~ 0.13 MPa の比較的低圧の水素ガス中で実験（周波数：2 ~ 5 Hz）を行い，これらの一連の結果が James によってまとめられている[181]．Walter らの報告とは対照的に，Wei と Frandsen の実験では不活性ガス中や真空中と比較して，水素ガス中での加速は観測されておらず，同様の結果は 0.2 MPa 水素ガス中において 20 Hz で実験を行った Tsay らによっても得られている[182]．また，Wei らは−52˚C，23˚C，303˚C の条件で 0.13 MPa 水素ガス中のき裂進展速度を計測し，温度の上昇に伴ってき裂進展速度も増加していくことを明らかにしている（Fig. 1-84）[181]．

上述のような外部水素を対象とした検討に加え，内部水素の影響を調査したのは福山らである[183]．彼らは Inconel 718 と Udimet 720 の 2 種の Ni 基超合金に 29.5 MPa，390˚C の高温・高圧水素ガスを使って水素をチャージし，未チャージ試験片と併せて 19.7 MPa 水素ガス中（室温）での疲労き裂進展速度（周波数：5 Hz）を計測した．彼らの用いた Inconel 718 の熱処理条件は Walter らが用いた材料と類似であるが，粒界に沿うδ相に加えて粒内にもウィッドマンステッテン状のδ相が析出した複雑な微視組織を有する．また，Udimet 720 に関しては粒内に析出したγ’相のみによって強化されている合金である．Fig. 1-85 (a)に示すように，Inconel 718 ではアルゴンガス中のき裂進展速度に対し，水素ガス中におけるき裂は約 1.5 倍，また水素を予めチャージした試験片では約 10 倍の速度で進展する．これに対し，Udimet 720 では水素ガス中で約 2.9 倍の加速が確認されるが，水素チャージ試験片と未チャージ試験片との間に有意な差は認められない（Fig. 1-85 (b)）．福山らはこれに加えて周波数を 0.05 Hz まで低下させた際の挙動を調べ，Walter らの報告と同様に，外部水素・内部水素いずれの場合においても周波数の低下とともに加速率が上昇する，時間依存型破壊が見られることを示している．また，破面観察の結果から，Inconel 718 においては母相γとδ析出相の界面に沿った破壊が，Udimet 720 ではγ相とγ’相の界面に沿った破壊が水素により誘起されることも明らかにしている．

以上のように，安定な FCC 構造を有し，母相中の水素拡散係数の小さい Ni 基合金では，水素環境下，特に外部水素の場合における疲労き裂進展挙動の負荷周波数や温度への依存性が極めて大きい．しかしながら，上にも述べたように過去の多くの研究では 0.1 ~ 5 Hz の比較的速い周波数域で実験が行われており，これらの結果では疲労き裂進展特性への水素の影響を安全側に評価したとは言えない．また，引張試験における強度・延性低下機構に関して近年多くの研究が行われている一方，フラクトグラフィ的観点から疲労き裂進展特性を考察した研究例は福山らの例を除き存在せず，Ni 基超合金が時間依存型のき裂進展を示す本質的機構は未だに明らかとなっていない．

【Cu 合金および Cu-Ni 合金】：水素の影響を顕著に受ける Ni やその合金に対し，同じく安定な FCC 構造を有する銅は，先にも述べたように，極高電流密度で電解チャージして水素を進入させた場合を除き，ほとんどの場合水素の影響を受けない[173,184]．これはオーステナイト系ステンレス鋼や Ni に対し，銅中への水素の固溶度が非常に小さいことが原因であると考えられている[184,185]．吉岡らは Cu-2.6Co-0.5Be 合金の疲労き裂進展試験（周波数：20 Hz）を 0.49 MPa の水素ガス中で行い，水素ガス中のき裂進展速度が大気中と比較してむしろ遅くなる傾向にあることを報告している[186]．また，Michler と Naumann はアルミニウム黄銅（Cu-11Al-5Ni-5Fe）の環状切欠き試験片を用いた引張圧縮疲労試験（周波数：1 Hz）を 10 MPa 水素ガス中で行い，大気中やヘリウムガス中に対して水素ガス中での疲労寿命低下がないことや，破面上のストライエーション様相に違いが見られないことから，き裂進展特性への水素の影響はないという考え方を示している[172]．

これらの報告に対し，銅中への Ni の含有量が 10%を超える場合や，Ni の比率が銅を上回るような合金においては，水素環境下で引張特性や疲労特性の劣化を指摘した研究が数例ではあるが見受けられる．Sudarshan らは Cu-10Ni，Cu-30Ni という 2 種類の Ni-Cu 合金を用いてヘリウムガス中，水素ガス中，湿潤空気中など様々な環境下でねじり疲労試験を行っている[187,188]．彼らの疲労試験では開口型（モード I）ではなくせん断型（モード II）き裂の伝播が破壊を支配するため，他のモード I き裂に関する実験結果との対比は難しいが，いずれの材料でも水素ガス中ではヘリウムガス中に比べて 50%程度の疲労寿命の低下が確認されている．一方で Frandsen と Richards らは単相固溶形合金 Monel 400（65Ni-33Cu）および γ’相による析出強化型合金 Monel K-500 の 2 種の Ni-Cu 合金を用い，13～25 kPa 水素ガス中と真空中で疲労き裂進展試験（周波数：2 Hz）を行っている[170,189]．彼らの結果によれば，特に室温において Monel 400 合金では約 10 倍，Monel K-500 合金では約 5 倍のき裂進展加速を生じ，いずれの材料においても水素ガス中では粒界破面の形成が認められる（Fig. 1-86）．また，彼らは Monel 400 合金におけるき裂進展加速率と破面形態の温度依存性を調べ，加速率と粒界破面率が−12˚C 付近で最大値を示すことや，100˚C の高温ではそれらの水素ガス中での特性劣化が見られなくことを明らかにしている（Fig. 1-87）．

以上のことから，Cu-Ni 系合金の水素脆化感受性に対しては，合金中におけるこれら 2 種の金属の比率が重要なファクターであることは明白であろう．すなわち，Ni 量が数%程度以下と比較的小さい場合には銅が有する高い耐水素性が失われることはないが，10%を超える含有量になると純 Ni や Ni 基超合金に匹敵するレベルの脆化を示すようになる．この傾向は，Cu-Ni 系合金の組成とその水素固溶度の変化ともよく対応するように思われる[190]．しかしながら，上述のような水素感受性の変化が単純に材料内部の水素量だけで評価できるものなのか，あるいは他のイントリンシックな要因が存在するのかについては明らかとなっていない．

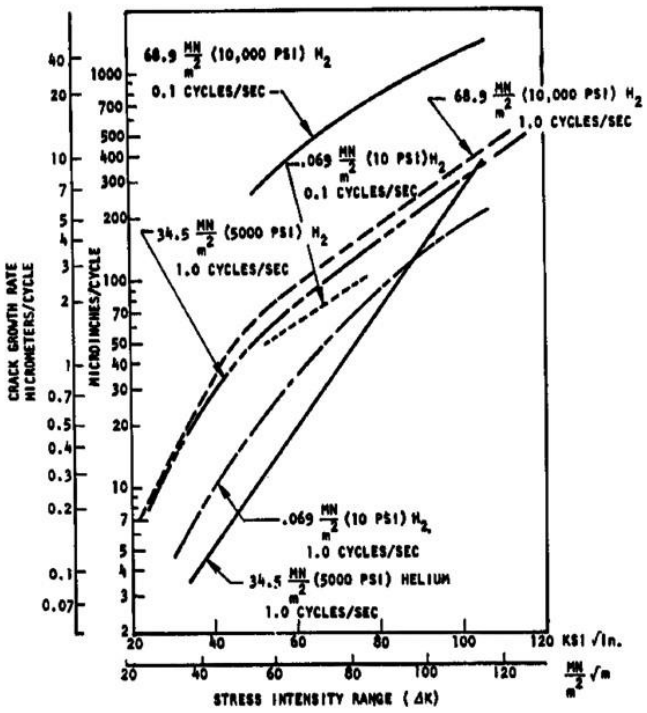


Fig. 1-83 Fatigue crack growth rate of Inconel 718 in 0.069 ~ 68.9 MPa H_2 gas and 34.5 MPa He gas at room temperature as a function of stress intensity factor range (Walter *et al*.) [180].

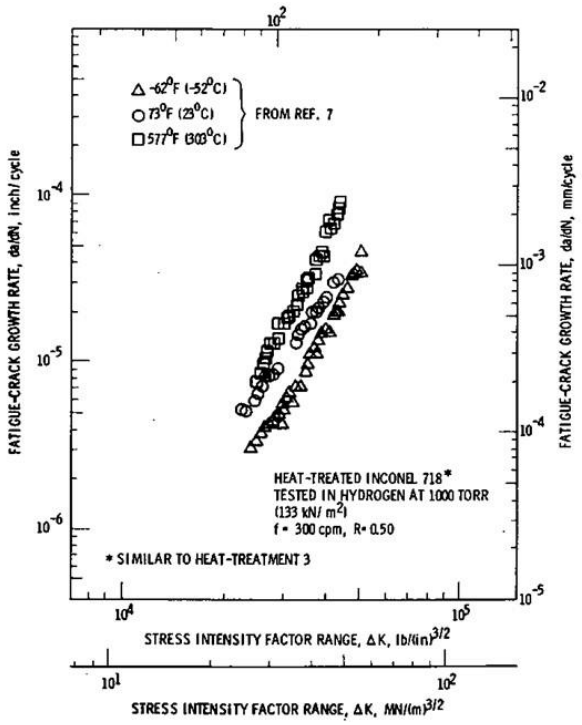


Fig. 1-84 Effect of temperature on fatigue crack growth rate of Inconel 718 in 0.13 MPa hydrogen gas (James) [181].

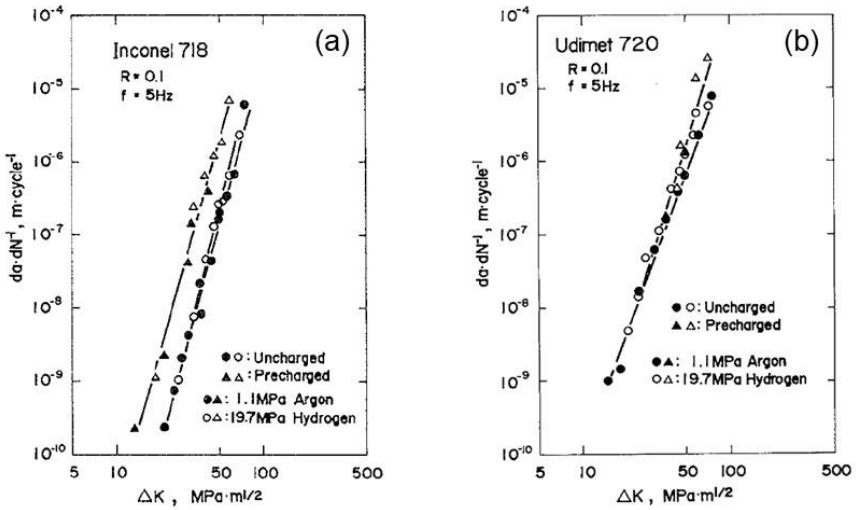


Fig. 1-85 Fatigue crack growth rate of (a) Inconel 718 and (b) Udimet 720 with and without hydrogen pre-charging in 1.1 MPa argon and 19.7 MPa hydrogen gas at room temperature (Fukuyama *et al.*) [183].

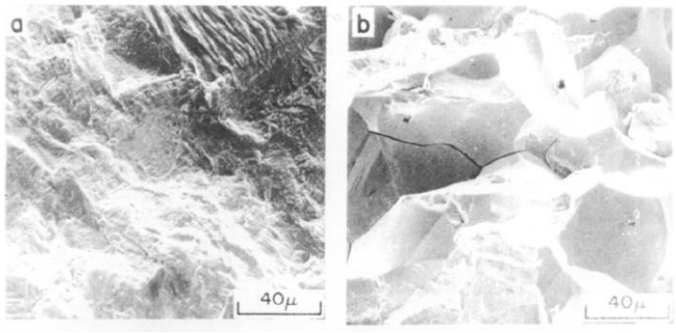


Fig. 1-86 Fatigue fracture surfaces of Monel 400 alloy (a) in vacuum at −12˚C and (b) 13 kPa hydrogen gas at −12˚C (Frandsen *et al.*) [189].

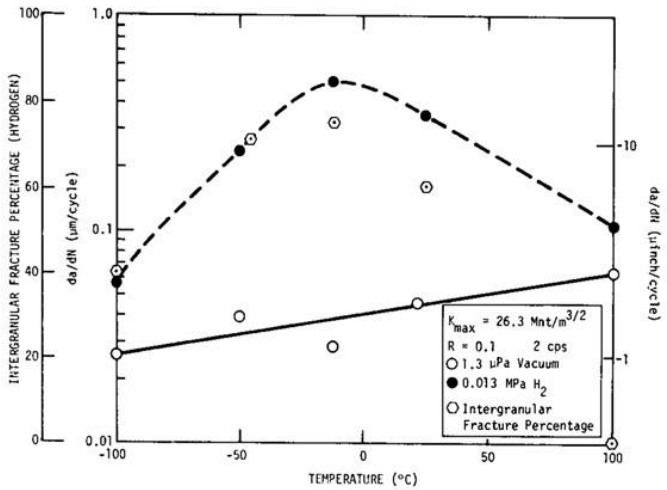


Fig. 1-87 Fatigue crack growth rate and intergranular fracture ratio of Monel 400 alloy in vacuum and hydrogen as a function of test temperature (Frandsen *et al.*) [189].

1.4 本研究の概要と目的

以上述べたように，水素と金属材料との相互作用は原子レベルのスケールで見ても単一ではなく，それに付随するマクロな材料応答の変化も，材料が持つ強度レベル，微視組織，化学組成などの因子に依存して多岐にわたっている．また，同一材料や負荷モードであっても，水素の濃度や試験温度，負荷速度などのパラメータによって脆化挙動が異なり，実験中に観測された現象が必ずしも実部材で想定されうる破壊を模擬しているとは限らないことも，水素脆化に対する理解を複雑化させている要因である．

現在，水素脆性破壊への懸念と，その現象自体への理解の乏しさから，燃料電池自動車の水素タンクや水素インフラ用の配管，バルブ，蓄圧器に使用できる材料は非常に限られたものとなっている．例えば，日本自動車研究所（Japan Automobile Research Institute; JARI）の規格では，燃料電池自動車用の材料として，実験に基づいて高い耐水素性が実証されているアルミニウム合金 6061-T6 とオーステナイト系ステンレス鋼 SUS316L の 2 種しか使用が認められていない[191,192]．これらの材料は強度が低いことに加えて高価格であり，故に FCV または水素インフラの高コスト化を招いている．水素社会実現のための経済性追求に向け，優れた耐水素脆化特性と高強度を両立させた構造用材料の探索と開発は喫緊の課題の一つである．また一方でこれまでに構築されてきた材料規制は，基本的に対象とする材料が水素環境中で機械的性質の劣化を生じるか否かという実験事実に立脚したものであり，そのような評価手法ではある特定の耐水素材料を見出すことができても，その知見を拡大させて新たな適合材料を探索・開発することはできない．実験事実に基づいた経験的判断に留まらず，各種材料における水素脆化現象のメカニズムを正しく把握し，従来から提唱されてきたような原子レベルでの水素-材料相互作用が，破壊のどのプロセスに対し作用してマクロな脆化を引き起こすのかを理解することで，学術的観点から新たな材料開発の発展に繋げることができると期待される．

水素ガスに限らず，一般的な高圧ガスを包含する部材の強度設計に際しては，材料をスクリーニングするための降伏応力および引張強さ，あるいは破壊前漏洩（Leak before break; LBB）を満足させるための破壊靭性値など，様々な強度特性パラメータが要求される．また，これらの静的な特性に加えて重要となるのは，先にも述べたように材料中の疲労き裂の進展特性である．実際に高圧ガス容器の設計を規定しているアメリカ機械学会（American Society of Mechanical Engineers; ASME）規格の ASME Sec. VIII Dev. 2 や，日本国内における圧力容器設計を基準化している高圧ガス保安協会規格 KHK S 0220 などにおいては，実験で取得した疲労き裂進展特性をベースとして，容器内面に位置する欠陥から発生したモード I き裂が肉厚を貫通するまでの寿命を破壊力学を基に計算することが設計プロセスとして組み込まれている[193,194]．前節において，水素は広範な金属材料中で疲労き裂進展特性の劣化を招き，特に高強度な材料ではその傾向が顕在化することを述べた．これらの事実を考慮すると，様々な金属材料中の疲労き裂進展特性に及ぼす水素の影響を微視的メカニズムの観点から理解することは，耐水素性に優れた高強度材料の探索および創生に向けた最優先課題の一つであると考えられる．

以上の背景を踏まえ，本研究では高強度かつ水素環境下での疲労き裂進展特性に優れた次世代の高圧水素機器向け構造用材料の選定・開発指針を確立することを目的とした．そのため，BCC および FCC 結晶を有する種々の金属材料のマクロな疲労き裂進展特性を水素ガス環境中あるいは水素チャージ下で実際に取得し，光学顕微鏡や複数の電子顕微鏡観察手法を駆使してき裂先端での変形組織をマルチスケールに解析することによって，各種材料の水素環境下での疲労き裂進展加速を引き起こす決定メカニズムについて検討を行った．本論文の概要は以下の通りである．

第 1 章　金属材料の水素脆化現象に関するミクロな機構や，水素環境中でのマクロな材料特性の変化に関する従来の研究を概観し，本研究の目的を述べた．

第 2 章　水素による疲労き裂進展の加速が顕著に現れ，かつ最も多くの先行研究が行われている BCC 鋼のモデル材として純鉄を選定し，0.2 ~ 90 MPa の水素ガス環境中における疲労き裂進展特性とそのミクロなメカニズムを調査した．従来，この種の材料の疲労き裂進展の加速に関しては，き裂先端における局所的な塑性変形の助長（HELP 機構）が主要なメカニズムとして取り

上げられてきた．一方で本研究ではこの従来説に反し，水素が引き起こすき裂先端における塑性変形の抑制とそれに伴うミクロな脆性破壊が，BCC 材料における疲労き裂進展加速の主要因の 1 つであることを明らかにした．また，同じ純鉄中であっても，水素によるき裂先端での塑性変形の助長と抑制が，応力拡大係数の値や水素ガス圧力に依存して変遷し得ることを示し，これらとマクロな疲労き裂進展速度との対応関係についても明らかにした．

第 3 章　BCC 構造を有する純鉄に対し，FCC 材料の代表として相安定性の異なる 2 種の準安定オーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 と SUS316L を実験材料として選定した．これらの材料に高温・高圧水素ガス曝露により水素チャージを施すことに加え，0.7～90 MPa の水素ガス中で疲労き裂進展試験を行い，疲労き裂進展特性に及ぼす内部水素と外部水素の影響を調査した．先述のように，準安定オーステナイト系ステンレス鋼中ではき裂先端における α’マルテンサイト変態がき裂進展の加速に対して有害であることや，水素環境下では α’変態域の局所化が生じることが知られている．これらの事実はそれぞれ，水素拡散係数の大きい α’（BCC）相がき裂先端への水素の凝集を促進すること，および局所変形助長機構に基づいてき裂先端の塑性変形域が縮小することの結果として解釈されてきた．これに対し本研究では，各試験環境下における疲労き裂先端の α’相の分布の詳細な分析により，以下の 2 点を明らかにした．1 点目は，α’相に関連したき裂進展加速は α’相そのものの早期的な破壊に由来したものであり，結晶構造変化による局所的な水素拡散速度の変化が要因ではないこと．2 点目は，α’相の局所化は早期的き裂伝播によってき裂先端に付与される累積塑性ひずみが減少したことに起因しており，塑性変形の局所化が要因ではないことである．第 2 章の純鉄に関する結果と総合し，比較的低強度な鉄鋼材料の疲労き裂進展の加速には BCC 結晶が持つイントリンシックな耐水素性の乏しさが決定因子となることを明らかにし，水素環境下における優れた疲労き裂進展特性の実現には安定な FCC 母相の存在が必要条件となることを結論した．また上記に加え，予め多量の水素をチャージした内部水素試験片では，外部水素環境の場合よりもき裂進展加速率が顕著に低下することを示した．この結果をき裂先端での変形特性に対する水素の影響の観点から考察し，水素が変形のプラナリティを上昇させ，見かけ上のオーステナイト相安定性を向上させることに由来することを明らかにした．

第 4 章　準安定オーステナイト系ステンレス鋼に対し，同程度の水素固溶度かつ安定な FCC 結晶を有する材料の代表として Ni 基超合金 Alloy 718 を選定し，その疲労き裂進展特性に及ぼす内部水素と外部水素の影響を調査した．また，低強度な FCC 母相の高強度化を図るための手法として析出強化処理に着目し，析出物･転位･水素間の相互作用にフォーカスして研究を進めた．従来研究により，Alloy 718 は水素環境下において時間依存型の疲労き裂進展を生じることが確認されている．本研究においても内部水素・外部水素ともに同様の傾向が確認されたが，一方でその微視的な破壊機構は両者で全く異なり，外部水素試験では結晶粒界に沿う破壊が，内部水素試験ではすべり面に沿う破壊が認められた．本研究ではこれらを，前者については結晶粒界に沿う優先的な水素拡散と粒界の格子脆化，後者については析出物の存在と固溶水素が重畳したことによる変形のプラナリティの極度な増大によるものとして解釈した．以上の結果より，FCC 相安定性に優れる材料に関しても，母相の水素固溶度が大きく転位運動のプラナリティが極端に高い場合においては，析出強化処理による高強度化に伴って FCC→BCC 変態を生じる材料とは別の要因が発現し，これらが耐水素性の著しい損失に繋がることを明らかにした．

第 5 章　2～4 章で得られた知見を応用させ，高強度と耐水素性を両立させた次世代の水素機器部材用の候補材料として析出強化型ベリリウム銅合金に着目した．銅合金中の水素固溶度は鉄基や Ni 基の合金と比べると極めて小さく，かつ安定な FCC 結晶を有することから，優れた耐水素性が得られることが期待される．また，Alloy 718 と同様，本合金は母相となる銅の低い強度を析出強化処理で補うことにより，引張強さ 1200 MPa 以上という極めて高い強度を実現した材料である．115 MPa の高圧水素ガス中で疲労き裂進展試験を行い，0.01～1 Hz の幅広い周波数範囲において，ベリリウム銅合金では水素による疲労き裂進展の加速が全く見られないことを明らかにした．また同時に，高圧ガス部材の設計で重要となる引張特性，疲労寿命特性，破壊靭性を同様に高圧水素ガス中で評価し，同材料の高い耐水素脆化特性を明らかにした．この結果に基

づき，水素固溶度の小さい安定な FCC 母相と析出強化処理の組み合わせが，高強度と耐水素性を両立させた材料選定および開発に際して最適な手段の一つであるという新たな指針を提案した．

第 6 章　本論文の総括を述べた．

第1章の参考文献

[1] 経済産業省. 第3次 エネルギー基本計画. 2010.
[2] 経済産業省. 第4次 エネルギー基本計画. 2014.
[3] 経済産業省. 第5次 エネルギー基本計画. 2018.
[4] NEDO. [特集] サンシャイン計画40周年 日本の新エネルギー開発の原点、その意義. Focus NEDO 特別号 2014.
[5] 福田健三. WE=NETプロジェクト模様替え -第I期研究開発成果と第II期計画-. 水素エネルギーシステム 1999;24:31–46.
[6] NEDO. 水素エネルギー白書. 2014.
[7] 日本自動車研究所. JHFC水素・燃料電池実証プロジェクト WEBサイト 2018. http://www.jari.or.jp/portals/0/jhfc/.
[8] 燃料電池実用化推進協議会（FCCJ）. ＦＣＶと水素ステーションの普及に向けたシナリオ. 2010.
[9] 水素・燃料電池戦略協議会. 水素・燃料電池戦略ロードマップ ～水素社会の実現に向けた取組の加速～. 2016. doi:http://www.meti.go.jp/english/press/2016/0322_05.html.
[10] トヨタ自動車. トヨタ MIRAI/トヨタ自動車WEBサイト 2018. https://toyota.jp/mirai/.
[11] 本田技研工業. クラリティ FUEL CELL/Honda 2018. https://www.honda.co.jp/CLARITYFUELCELL/.
[12] Johnson WH. On some remarkable changes produced in iron and steel by the action of hydrogen and acids. Proc R Soc London 1875;23:168–79. doi:10.1098/rspl.1874.0024.
[13] Shiraga T. Hydrogen Embrittlement of Steel. Zairyo-to-Kankyo 2011;60:236–40. doi:10.3323/jcorr.60.236.
[14] SUZUKI H, YURIOKA N. Delayed Cracking Caused by Hydrogen in Steel Welding. Tetsu-to-Hagane 1981;67:1657–69. doi:10.2355/tetsutohagane1955.67.10_1657.
[15] 村上敬宜, 松岡三郎, 近藤良之, 西村伸. 水素脆化メカニズムと水素機器強度設計の考え方. 養賢堂; 2012.
[16] 経済産業省 高圧ガス保安室. 最近の水素スタンドにおける 事故状況について 2015. http://www.meti.go.jp/committee/sankoushin/hoan/koatsu_gas/pdf/007_10_00.pdf.
[17] Boniszewski T, Smith G. The influence of hydrogen on the plastic deformation ductility, and fracture of nickel in tension. Acta Metall 1963;11:165–78. doi:10.1016/0001-6160(63)90209-8.
[18] Takano N. Hydrogen diffusion and embrittlement in 7075 aluminum alloy. Mater Sci Eng A 2008;483–484:336–9. doi:10.1016/j.msea.2006.08.144.
[19] Tal-Gutelmacher E, Eliezer D. The hydrogen embrittlement of titanium-based alloys. JOM 2005;57:46–9. doi:10.1007/s11837-005-0115-0.
[20] Tetelman A., Robertson W. Direct observation and analysis of crack propagation in iron-3% silicon single crystals. Acta Metall 1963;11:415–26. doi:10.1016/0001-6160(63)90166-4.
[21] Okinaka Y. Hydrogen Embrittlement of Electroless Copper Deposits. J Electrochem Soc 1976;123:475. doi:10.1149/1.2132858.
[22] Suzuki H, Fukushima H, Takai K. Role of Hydrides and Solute Hydrogen in Embrittlement of Pure Titanium. J Japan Inst Met 2015;79:82–8. doi:10.2320/jinstmet.JC201402.
[23] Shih DS, Robertson IM, Birnbaum HK. Hydrogen embrittlement of α titanium: In situ tem studies. Acta Metall 1988;36:111–24. doi:10.1016/0001-6160(88)90032-6.
[24] Zapffe CA. Neumann bands and the planar-pressure theory of hydrogen embrittlement. J Iron Steel Inst 1946;154:123.
[25] Tromans D. On surface energy and the hydrogen embrittlement of iron and steels. Acta Metall Mater 1994;42:2043–9. doi:10.1016/0956-7151(94)90029-9.
[26] Vehoff H, Rothe W. Gaseous hydrogen embrittlement in FeSi- and Ni-single crystals. Acta Metall 1983;31:1781–93. doi:10.1016/0001-6160(83)90125-6.
[27] Frandsen JD, Marcus HL. Environmentally assisted fatigue crack propagation in steel. Metall Trans A 1977;8:265–72. doi:10.1007/BF02661639.
[28] Pfeil LB. The Effect of Occluded Hydrogen on the Tensile Strength of Iron. Proc R Soc A Math Phys Eng Sci 1926;112:182–95. doi:10.1098/rspa.1926.0103.
[29] Troiano AR. The Role of Hydrogen and Other Interstitials in the Mechanical Behavior of Metals. Metallogr Microstruct Anal 2016;5:557–69. doi:10.1007/s13632-016-0319-4.

[30] 松山晋作. 遅れ破壊. 日刊工業新聞社; 1989.
[31] Oriani RA, Josephic PH. Equilibrium aspects of hydrogen-induced cracking of steels. Acta Metall 1974;22:1065–74. doi:10.1016/0001-6160(74)90061-3.
[32] Chen X, Gerberich WW. The kinetics and micromechanics of hydrogen assisted cracking in Fe-3 pct Si single crystals. Metall Trans A 1991;22:59–70. doi:10.1007/BF03350949.
[33] Kimura A, Kimura H. Hydrogen embrittlement in high purity iron single crystals. Mater Sci Eng 1986;77:75–83. doi:10.1016/0025-5416(86)90355-1.
[34] Lynch S. Hydrogen embrittlement phenomena and mechanisms. Corros Rev 2012;30:105–23. doi:10.1515/corrrev-2012-0502.
[35] Terasaki F, Takano N. Mechanism of Hydrogen Embrittlement in Iron and Low Strength Steels. Mater Japan 1994;33:922–31. doi:10.2320/materia.33.922.
[36] Wang S, Martin ML, Robertson IM, Sofronis P. Effect of hydrogen environment on the separation of Fe grain boundaries. Acta Mater 2016;107:279–88. doi:10.1016/j.actamat.2016.01.067.
[37] Bastien P, Azou P. Influence of the amplitude and of the speed of plastic deformation of the segregation of hydrogen in iron and steels. Comptes Rendus Hebd Des Seances l'Academie Des Sci 1951;232:69–71.
[38] Kurkela M, Latanision RM. The effect of plastic deformation on the transport of hydrogen in nickel. Scr Metall 1979;13:927–32. doi:10.1016/0036-9748(79)90322-3.
[39] Hashimoto M, Latanision RM. Experimental study of hydrogen transport during plastic deformation in iron. Metall Trans A 1988;19:2789–98. doi:10.1007/BF02645813.
[40] Wilcox BA, Smith GC. The Portevin-Le Chatelier effect in hydrogen charged nickel. Acta Metall 1964;12:371–6. doi:10.1016/0001-6160(64)90006-9.
[41] Blakemore JS. The Portevin-Le Chatelier Effect in hydrogenated nickel. Metall Trans 1970;1:145–9. doi:10.1007/BF02819254.
[42] Blakemore JS. The portevin-le chatelier effect in hydrogenated nickel alloys. Metall Mater Trans 1970;1:151–6. doi:10.1007/BF02819255.
[43] Asano S, Otsuka R. The lattice hardening due to dissolved hydrogen in iron and steel. Scr Metall 1976;10:1015–20. doi:10.1016/0036-9748(76)90119-8.
[44] Beachem CD. A new model for hydrogen-assisted cracking (hydrogen "embrittlement"). Metall Trans 1972;3:441–55. doi:10.1007/BF02642048.
[45] Birnbaum HK, Sofronis P. Hydrogen-enhanced localized plasticity—a mechanism for hydrogen-related fracture. Mater Sci Eng A 1994;176:191–202. doi:10.1016/0921-5093(94)90975-X.
[46] Robertson IM. The effect of hydrogen on dislocation dynamics. Eng Fract Mech 2001;68:671–92. doi:10.1016/S0013-7944(01)00011-X.
[47] Matsui H, Kimura H, Moriya S. The effect of hydrogen on the mechanical properties of high purity iron I. Softening and hardening of high purity iron by hydrogen charging during tensile deformation. Mater Sci Eng 1979;40:207–16. doi:10.1016/0025-5416(79)90191-5.
[48] Moriya S, Matsui H, Kimura H. The effect of hydrogen on the mechanical properties of high purity iron II. Effect of quenched-in hydrogen below room temperature. Mater Sci Eng 1979;40:217–25. doi:10.1016/0025-5416(79)90192-7.
[49] Matsui H, Kimura H, Kimura A. The effect of hydrogen on the mechanical properties of high purity iron III. The dependence of softening in specimen size and charging current density. Mater Sci Eng 1979;40:227–34. doi:10.1016/0025-5416(79)90193-9.
[50] Kimura H. 高純度鉄および鉄合金の機械的性質と水素. Bull Japan Inst Met 1982;21:26–33. doi:10.2320/materia1962.21.26.
[51] Kimura A, Matsui H, Kimura H. The work-hardening behaviour of hydrogen-charged high purity iron single crystals at temperatures between 296 and 200 K. Mater Sci Eng 1983;58:211–22. doi:10.1016/0025-5416(83)90047-2.
[52] Itakura M, Kaburaki H, Yamaguchi M, Okita T. The effect of hydrogen atoms on the screw dislocation mobility in bcc iron: A first-principles study. Acta Mater 2013;61:6857–67. doi:10.1016/j.actamat.2013.07.064.
[53] Oguri K, Kimura H. The effect of hydrogen on the flow stress of iron with various purities. Scr Metall 1980;14:1017–22. doi:10.1016/0036-9748(80)90378-6.
[54] Quesnel D., Sato A, Meshii M. Solution softening and hardening in the Iron-Carbon system. Mater Sci Eng 1975;18:199–208. doi:10.1016/0025-5416(75)90170-6.
[55] Caillard D. An in situ study of hardening and softening of iron by carbon interstitials. Acta Mater 2011;59:4974–89. doi:10.1016/j.actamat.2011.04.048.
[56] Sato A, Nakamura Y, Mori T. Solid solution softening in Fe-N alloy single crystals. Acta Metall 1980;28:1077–83. doi:10.1016/0001-6160(80)90091-7.
[57] Oguri K, Takaki S, Kimura H. Hydrogen-induced softening and hardening in high purity Fe□C alloys. Mater Sci Eng 1982;53:223–32. doi:10.1016/0025-5416(82)90055-6.
[58] Kimura H, Matsui H. Mechanism of hydrogen-induced softening and hardening in iron. Scr Metall 1987;21:319–24. doi:10.1016/0036-9748(87)90221-3.
[59] Wada H, Sakamoto K. Effect of Hydrogen on the Mechanical Properties of High Purity Iron Single Crystals.

J Japan Inst Met 1982;46:343–52. doi:10.2320/jinstmet1952.46.4_343.
[60] Asano S, Otsuka R. Further discussion on the lattice hardening due to dissolved hydrogen in iron and steel. Scr Metall 1978;12:287–8. doi:10.1016/0036-9748(78)90114-X.
[61] Kimura H, Matsui H, Moriya S. Comment on the paper, “the lattice hardening due to dissolved hydrogen in iron and steel” by Asano and Otsuka. Scr Metall 1977;11:473–4. doi:10.1016/0036-9748(77)90159-4.
[62] Tabata T, Birnbaum HK. Direct observations of the effect of hydrogen on the behavior of dislocations in iron. Scr Metall 1983;17:947–50. doi:10.1016/0036-9748(83)90268-5.
[63] Tabata T, Birnbaum HK. Direct observations of hydrogen enhanced crack propagation in iron. Scr Metall 1984;18:231–6. doi:10.1016/0036-9748(84)90513-1.
[64] Ferreira PJ, Robertson IM, Birnbaum HK. Hydrogen effects on the interaction between dislocations. Acta Mater 1998;46:1749–57. doi:10.1016/S1359-6454(97)00349-2.
[65] Bond GM, Robertson IM, Birnbaum HK. The influence of hydrogen on deformation and fracture processes in high-strength aluminum alloys. Acta Metall 1987;35:2289–96. doi:10.1016/0001-6160(87)90076-9.
[66] Rozenak P, Robertson IM, Birnbaum HK. HVEM studies of the effects of hydrogen on the deformation and fracture of AISI type 316 austenitic stainless steel. Acta Metall Mater 1990;38:2031–40. doi:10.1016/0956-7151(90)90070-W.
[67] Robertson IM, Birnbaum HK. An HVEM study of hydrogen effects on the deformation and fracture of nickel. Acta Metall 1986;34:353–66. doi:10.1016/0001-6160(86)90071-4.
[68] Ferreira PJ, Robertson IM, Birnbaum HK. Hydrogen effects on the character of dislocations in high-purity aluminum. Acta Mater 1999;47:2991–8. doi:10.1016/S1359-6454(99)00156-1.
[69] Tabata T. Direct observation of the effect of hydrogen on the mechanical properties of iron. Bull Japan Inst Met 1985;24:485–93. doi:10.2320/materia1962.24.485.
[70] Sofronis P, Birnbaum HK. Mechanics of the hydrogendashdislocationdashimpurity interactions—I. Increasing shear modulus. J Mech Phys Solids 1995;43:49–90. doi:10.1016/0022-5096(94)00056-B.
[71] Wang S, Hashimoto N, Ohnuki S. Effects of hydrogen on activation volume and density of mobile dislocations in iron-based alloy. Mater Sci Eng A 2013;562:101–8. doi:10.1016/j.msea.2012.10.100.
[72] Wang S, Hashimoto N, Wang Y, Ohnuki S. Activation volume and density of mobile dislocations in hydrogen-charged iron. Acta Mater 2013;61:4734–42. doi:10.1016/j.actamat.2013.05.007.
[73] Abraham DP, Altstetter CJ. Hydrogen-enhanced localization of plasticity in an austenitic stainless steel. Metall Mater Trans A 1995;26:2859–71. doi:10.1007/BF02669644.
[74] Sirois E, Birnbaum HK. Effects of hydrogen and carbon on thermally activated deformation in nickel. Acta Metall Mater 1992;40:1377–85. doi:10.1016/0956-7151(92)90438-K.
[75] Wang S, Nagao A, Edalati K, Horita Z, Robertson IM. Influence of hydrogen on dislocation self-organization in Ni. Acta Mater 2017;135:96–102. doi:10.1016/j.actamat.2017.05.073.
[76] 木村宏. 材料強度の考え方（改訂）. アグネ技術センター; 2002.
[77] Hirth JP. Effects of hydrogen on the properties of iron and steel. Metall Trans A 1980;11:861–90. doi:10.1007/BF02654700.
[78] Taketomi S, Matsumoto R, Miyazaki N. Atomistic study of the competitive relationship between edge dislocation motion and hydrogen diffusion in alpha iron. J Mater Res 2011;26:1269–78. doi:10.1557/jmr.2011.106.
[79] Song J, Curtin WA. Mechanisms of hydrogen-enhanced localized plasticity: An atomistic study using α-Fe as a model system. Acta Mater 2014;68:61–9. doi:10.1016/j.actamat.2014.01.008.
[80] Ulmer DG, Altstetter CJ. Hydrogen-induced strain localization and failure of austenitic stainless steels at high hydrogen concentrations. Acta Metall Mater 1991;39:1237–48. doi:10.1016/0956-7151(91)90211-I.
[81] Dollar M, Bernstein I. The effect of hydrogen on deformation substructure, flow and fracture in a nickel-base single crystal superalloy. Acta Metall 1988;36:2369–76. doi:10.1016/0001-6160(88)90335-5.
[82] Tang X, Thompson AW. Hydrogen effects on slip character and ductility in Ni-Co alloys. Mater Sci Eng A 1994;186:113–9. doi:10.1016/0921-5093(94)90309-3.
[83] Aubert I, Olive J-M, Saintier N. The effect of internal hydrogen on surface slip localisation on polycrystalline AISI 316L stainless steel. Mater Sci Eng A 2010;527:5858–66. doi:10.1016/j.msea.2010.05.062.
[84] Robertson IM, Tabata T, Wei W, Heubaum F, Birnbaum HK. Hydrogen embrittlement and grain boundary fracture. Scr Metall 1984;18:841–6. doi:10.1016/0036-9748(84)90407-1.
[85] Birnbaum HK. Hydrogen effects on deformation — Relation between dislocation behavior and the macroscopic stress-strain behavior. Scr Metall Mater 1994;31:149–53. doi:10.1016/0956-716X(94)90166-X.
[86] Robertson IM, Sofronis P, Nagao A, Martin ML, Wang S, Gross DW, et al. Hydrogen Embrittlement Understood. Metall Mater Trans B 2015;46:1085–103. doi:10.1007/s11663-015-0325-y.
[87] Lynch SP. Hydrogen embrittlement and liquid-metal embrittlement in nickel single crystals. Scr Metall 1979. doi:10.1016/0036-9748(79)90202-3.
[88] LYNCH SP. A FRACTOGRAPHIC STUDY OF GASEOUS HYDROGEN EMBRITTLEMENT AND LIQUID-METAL EMBRITTLEMENT IN A TEMPERED-MARTENSITIC STEEL. Perspect. Hydrog. Met., vol. 32, Elsevier; 1986, p. 739–50. doi:10.1016/B978-0-08-034813-1.50103-0.
[89] Lynch SP. Environmentally assisted cracking: Overview of evidence for an adsorption-induced localised-

slip process. Acta Metall 1988;36:2639–61. doi:10.1016/0001-6160(88)90113-7.
[90] Lynch SP. Mechanisms and Kinetics of Environmentally Assisted Cracking: Current Status, Issues, and Suggestions for Further Work. Metall Mater Trans A 2013;44:1209–29. doi:10.1007/s11661-012-1359-2.
[91] BARNOUSH A, VEHOFF H. Electrochemical nanoindentation: A new approach to probe hydrogen/deformation interaction. Scr Mater 2006;55:195–8. doi:10.1016/j.scriptamat.2006.03.041.
[92] Barnoush A, Vehoff H. In situ electrochemical nanoindentation: A technique for local examination of hydrogen embrittlement. Corros Sci 2008;50:259–67. doi:10.1016/j.corsci.2007.05.026.
[93] Barnoush A, Vehoff H. Recent developments in the study of hydrogen embrittlement: Hydrogen effect on dislocation nucleation. Acta Mater 2010;58:5274–85. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2010.05.057.
[94] KIRCHHEIM R. Reducing grain boundary, dislocation line and vacancy formation energies by solute segregationII. Experimental evidence and consequences. Acta Mater 2007;55:5139–48. doi:10.1016/j.actamat.2007.05.033.
[95] KIRCHHEIM R. Reducing grain boundary, dislocation line and vacancy formation energies by solute segregation. I. Theoretical background. Acta Mater 2007;55:5129–38. doi:10.1016/j.actamat.2007.05.047.
[96] Kirchheim R. Revisiting hydrogen embrittlement models and hydrogen-induced homogeneous nucleation of dislocations. Scr Mater 2010;62:67–70. doi:10.1016/j.scriptamat.2009.09.037.
[97] Kirchheim R. Solid solution softening and hardening by mobile solute atoms with special focus on hydrogen. Scr Mater 2012;67:767–70. doi:10.1016/j.scriptamat.2012.07.022.
[98] Farraro RJ, McLellan R. Elastic properties of dilute palladium-hydrogen solid solutions. Solid State Commun 1978;25:iv. doi:10.1016/0038-1098(78)90941-9.
[99] Taketomi S, Matsumoto R, Miyazaki N. Atomistic study of the effect of hydrogen on dislocation emission from a mode II crack tip in alpha iron. Int J Mech Sci 2010;52:334–8. doi:10.1016/j.ijmecsci.2009.09.042.
[100] Wen M, Zhang L, An B, Fukuyama S, Yokogawa K. Hydrogen-enhanced dislocation activity and vacancy formation during nanoindentation of nickel. Phys Rev B 2009;80:094113. doi:10.1103/PhysRevB.80.094113.
[101] Zhang L, An B, Fukuyama S, Yokogawa K. Hydrogen Effects on Localized Plasticity in SUS310S Stainless Steel Investigated by Nanoindentation and Atomic Force Microscopy. Jpn J Appl Phys 2009;48:08JB08.
[102] Chen YZ, Barth HP, Deutges M, Borchers C, Liu F, Kirchheim R. Increase in dislocation density in cold-deformed Pd using H as a temporary alloying addition. Scr Mater 2013;68:743–6. doi:10.1016/j.scriptamat.2013.01.005.
[103] Rudee ML, Huggins RA. The Effect of Hydrogen on the Stacking Fault Probability in Copper. Phys Status Solidi 1964;4:K101–3. doi:10.1002/pssb.19640040325.
[104] Whiteman MB, Troiano AR. The Influence of Hydrogen on the Stacking Fault Energy of an Austenitic Stainless Steel. Phys Status Solidi 1964;7:K109–10. doi:10.1002/pssb.19640070241.
[105] Astafurova EG, Zakharova GG, Maier HJ. Hydrogen-induced twinning in ⟨001⟩ Hadfield steel single crystals. Scr Mater 2010;63:1189–92. doi:10.1016/j.scriptamat.2010.08.029.
[106] Kireeva I V., Chumlyakov YI, Tverskov A V., Maier H. Effect of hydrogen on orientation dependence of critical shear stress and mechanism of straining in single crystals of stable stainless steel. Tech Phys Lett 2011;37:522–5. doi:10.1134/S1063785011060071.
[107] Yamada K, Koyama M, Kaneko T, Tsuzaki K. Positive and negative effects of hydrogen on tensile behavior in polycrystalline Fe–30Mn–(6 −x)Si–xAl austenitic alloys. Scr Mater 2015;105:54–7. doi:10.1016/j.scriptamat.2015.05.007.
[108] Olson GB, Cohen M. A general mechanism of martensitic nucleation: Part I. General concepts and the FCC → HCP transformation. Metall Trans A 1976;7:1897–904. doi:10.1007/BF02659822.
[109] Olson GB, Cohen M. A general mechanism of martensitic nucleation: Part II. FCC→BCC and other martensitic transformations. Metall Trans A 1976;7:1905–14. doi:10.1007/BF02654988.
[110] Teus SM, Shyvanyuk VN, Gavriljuk VG. Hydrogen-induced γ→ε transformation and the role of ε-martensite in hydrogen embrittlement of austenitic steels. Mater Sci Eng A 2008;497:290–4. doi:10.1016/j.msea.2008.07.003.
[111] Vakhney AG, Yaresko AN, Antonov VN, Nemoshkalenko VV., Gavriljuk VG, Tarasenko AV., et al. The effect of hydrogen on the electronic structure and phase stability of iron-based alloys doped with chromium and nickel. J Phys Condens Matter 1998;10:6987–94. doi:10.1088/0953-8984/10/31/014.
[112] Mine Y, Horita Z, Murakami Y. Effect of hydrogen on martensite formation in austenitic stainless steels in high-pressure torsion. Acta Mater 2009;57:2993–3002. doi:10.1016/j.actamat.2009.03.006.
[113] Fukai Y, Okuma N. Evidence of Copious Vacancy Formation in Ni and Pd under a High Hydrogen Pressure. Jpn J Appl Phys 1993;32:L1256–9. doi:10.1143/JJAP.32.L1256.
[114] Hiroi T, Fukai Y, Mori K. The phase diagram and superabundant vacancy formation in Fe–H alloys revisited. J Alloys Compd 2005;404–406:252–5. doi:10.1016/j.jallcom.2005.02.076.
[115] Fukai Y. Formation of superabundant vacancies in M–H alloys and some of its consequences: a review. J Alloys Compd 2003;356–357:263–9. doi:10.1016/S0925-8388(02)01269-0.
[116] Osono H, Kino T, Kurokawa Y, Fukai Y. Agglomeration of hydrogen-induced vacancies in nickel. J Alloys Compd 1995;231:41–5. doi:10.1016/0925-8388(95)01835-2.
[117] SAKAKI K, KAWASE T, HIRATO M, MIZUNO M, ARAKI H, SHIRAI Y, et al. The effect of hydrogen

on vacancy generation in iron by plastic deformation. Scr Mater 2006;55:1031–4. doi:10.1016/j.scriptamat.2006.08.030.
[118] Tateyama Y, Ohno T. Stability and clusterization of hydrogen-vacancy complexes in α−Fe : An ab initio study. Phys Rev B 2003;67:174105. doi:10.1103/PhysRevB.67.174105.
[119] Nagumo M, Miyamoto K. Microscopic Process of Failure and Mechanism of Hydrogen Embrittlement of Iron. J Japan Inst Met 1981;45:1309–17. doi:10.2320/jinstmet1952.45.12_1309.
[120] Nagumo M. Function of Hydrogen in Embrittlement of High-strength Steels. ISIJ Int 2001;41:590–8. doi:10.2355/isijinternational.41.590.
[121] Nagumo M. Hydrogen related failure of steels – a new aspect. Mater Sci Technol 2004;20:940–50. doi:10.1179/026708304225019687.
[122] Takai K, Shoda H, Suzuki H, Nagumo M. Lattice defects dominating hydrogen-related failure of metals. Acta Mater 2008;56:5158–67. doi:10.1016/j.actamat.2008.06.031.
[123] Neeraj T, Srinivasan R, Li J. Hydrogen embrittlement of ferritic steels: Observations on deformation microstructure, nanoscale dimples and failure by nanovoiding. Acta Mater 2012;60:5160–71. doi:10.1016/j.actamat.2012.06.014.
[124] Nagumo M, Ishikawa T, Endoh T, Inoue Y. Amorphization associated with crack propagation in hydrogen-charged steel. Scr Mater 2003;49:837–42. doi:10.1016/S1359-6462(03)00469-X.
[125] Li S, Li Y, Lo Y-C, Neeraj T, Srinivasan R, Ding X, et al. The interaction of dislocations and hydrogen-vacancy complexes and its importance for deformation-induced proto nano-voids formation in α-Fe. Int J Plast 2015;74:175–91. doi:10.1016/j.ijplas.2015.05.017.
[126] NASA. Safety Standard for Hydrogen and Hydrogen Systems. vol. NSS 1740.1. Washington, DC: 1997. NSS 1740.16.
[127] Matsuoka S, Homma N, Tanaka H, Fukushima Y, Murakami Y. Effect of Hydrogen on the Tensile Properties of 900-MPa-Class JIS-SCM435 Low-Alloy-Steel for Use in Storage Cylinder of Hydrogen Station. J Japan Inst Met 2006;70:1002–11. doi:10.2320/jinstmet.70.1002.
[128] 産業技術総合研究所. 水素エネルギー用の構造材料の安全評価. 産総研Today 2007;7:6–7.
[129] Nibur KA, Somerday BP, Marchi CS, Foulk JW, Dadfarnia M, Sofronis P. The Relationship Between Crack-Tip Strain and Subcritical Cracking Thresholds for Steels in High-Pressure Hydrogen Gas. Metall Mater Trans A 2012;44:248–69. doi:10.1007/s11661-012-1400-5.
[130] FUKUI S. The Effect of Tempering on the Delayed Fracture Characteristics of Low-Alloy Steels. Tetsu-to-Hagane 1969;55:151–61. doi:10.2355/tetsutohagane1955.55.2_151.
[131] Gangloff RP. Hydrogen-assisted Cracking. Compr. Struct. Integr., vol. 26, Elsevier; 2003, p. 31–101. doi:10.1016/B0-08-043749-4/06134-6.
[132] Nanninga N, Slifka A, Levy Y, White C. A review of fatigue crack growth for pipeline steels exposed to hydrogen. J Res Natl Inst Stand Technol 2010;115:437. doi:10.6028/jres.115.030.
[133] Wei R, Landes J. Correlation between sustained-load and fatigue crack growth in high-strength steels. Mater Res Stand 1969;9:25–46.
[134] Austen IM, McIntyre P. Corrosion fatigue of high-strength steel in low-pressure hydrogen gas. Met Sci 1979;13:420–8. doi:10.1179/msc.1979.13.7.420.
[135] Yamabe J, Matsumoto T, Matsuoka S, Murakami Y. A new mechanism in hydrogen-enhanced fatigue crack growth behavior of a 1900-MPa-class high-strength steel. Int J Fract 2012;177:141–62. doi:10.1007/s10704-012-9760-9.
[136] Sun Z, Moriconi C, Benoit G, Halm D, Henaff G. Fatigue Crack Growth under High Pressure of Gaseous Hydrogen in a 15-5PH Martensitic Stainless Steel: Influence of Pressure and Loading Frequency. Metall Mater Trans A 2013;44:1320–30. doi:10.1007/s11661-012-1133-5.
[137] Sun Z, Benoit G, Moriconi C, Hamon F, Halm D, Hamon F, et al. Fatigue crack propagation under gaseous hydrogen in a precipitation-hardened martensitic stainless steel. Int J Hydrogen Energy 2011;36:8641–4. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.04.094.
[138] Toplosky J, Ritchie RO. On the influence of gaseous hydrogen in decelerating fatigue crack growth rates in ultrahigh strength steels. Scr Metall 1981;15:905–8. doi:10.1016/0036-9748(81)90275-1.
[139] ENDO K, KOMAI K, FUJIMOTO T, MATSUI Y. 高強度鋼の応力腐食割れ環境下における疲労き裂進展. Trans Japan Soc Mech Eng Ser A 1979;45:1152–9. doi:10.1299/kikaia.45.1152.
[140] Wei R, Simmons G. Recent progress in understanding environment assisted fatigue crack growth. Int J Fract 1981;17:235–347.
[141] Cialone HJ, Holbrook JH. Effects of gaseous hydrogen on fatigue crack growth in pipeline steel. Metall Trans A 1985;16:115–22. doi:10.1007/BF02656719.
[142] Suresh S, Ritchie RO. Mechanistic dissimilarities between environmentally influenced fatigue-crack propagation at near-threshold and higher growth rates in lower strength steels. Met Sci 1982;16:529–38. doi:10.1179/msc.1982.16.11.529.
[143] Suresh S, Zamiski GF, Ritchie DRO. Oxide-Induced Crack Closure: An Explanation for Near-Threshold Corrosion Fatigue Crack Growth Behavior. Metall Mater Trans A 1981;12:1435–43. doi:10.1007/BF02643688.
[144] FUKUYAMA S, HAN G, HE J, YOKOGAWA K. Effect of High Pressure Hydrogen Gas on Crack Growth

of Carbon Steel. J Soc Mater Sci Japan 1997;46:607–12. doi:10.2472/jsms.46.607.
[145] YOSHIKAWA M, MATSUO T, TSUTSUMI N, MATSUNAGA H, MATSUOKA S. Effects of hydrogen gas pressure and test frequency on fatigue crack growth properties of low carbon steel in 0.1-90 MPa hydrogen gas. Trans JSME (in Japanese) 2014;80:SMM0254-SMM0254. doi:10.1299/transjsme.2014smm0254.
[146] Marrow TJ, Cotterill PJ, King JE. Temperature effects on the mechanism of time independent hydrogen assisted fatigue crack propagation in steels. Acta Metall Mater 1992;40:2059–68. doi:10.1016/0956-7151(92)90192-H.
[147] NISHIKAWA H, ODA Y, TAKAHASHI Y, NOGUCHI H. Microscopic Observation of the Brittle-Striation Formation Mechanism in Low Carbon Steel Fatigued in Hydrogen Gas. J Solid Mech Mater Eng 2011;5:179–90. doi:10.1299/jmmp.5.179.
[148] Drexler ES, Slifka AJ, Amaro RL, Barbosa N, Lauria DS, Hayden LE, et al. Fatigue crack growth rates of API X70 pipeline steel in a pressurized hydrogen gas environment. Fatigue Fract Eng Mater Struct 2014;37:517–25. doi:10.1111/ffe.12133.
[149] Amaro RL, Rustagi N, Findley KO, Drexler ES, Slifka AJ. Modeling the fatigue crack growth of X100 pipeline steel in gaseous hydrogen. Int J Fatigue 2014;59:262–71. doi:10.1016/j.ijfatigue.2013.08.010.
[150] Hutchinson JW. Singular behaviour at the end of a tensile crack in a hardening material. J Mech Phys Solids 1968;16:13–31. doi:10.1016/0022-5096(68)90014-8.
[151] Rice JR, Rosengren GF. Plane strain deformation near a crack tip in a power-law hardening material. J Mech Phys Solids 1968;16:1–12. doi:10.1016/0022-5096(68)90013-6.
[152] WHITEMAN MB, TROIANO AR. Hydrogen Embrittlement of Austenitic Stainless Steel. CORROSION 1965;21:53–6. doi:10.5006/0010-9312-21.2.53.
[153] Perng TP, Altstetter CJ. Comparison of hydrogen gas embrittlement of austenitic and ferritic stainless steels. Metall Trans A 1987;18:123–34. doi:10.1007/BF02646229.
[154] Zhang L, Wen M, Imade M, Fukuyama S, Yokogawa K. Effect of nickel equivalent on hydrogen gas embrittlement of austenitic stainless steels based on type 316 at low temperatures. Acta Mater 2008;56:3414–21. doi:10.1016/j.actamat.2008.03.022.
[155] Zhang L, An B, Fukuyama S, Iijima T, Yokogawa K. Characterization of hydrogen-induced crack initiation in metastable austenitic stainless steels during deformation. J Appl Phys 2010;108:063526. doi:10.1063/1.3477321.
[156] FUKUYAMA S, YOKOGAWA K, ARAKI M. Fracture toughness and fatigue crack growth of SUS 304 stainless steel in high pressure hydrogen at room temperature. J Soc Mater Sci Japan 1987;36:506–12. doi:10.2472/jsms.36.506.
[157] Tsay LW, Yu SC, Huang R-T. Effect of austenite instability on the hydrogen-enhanced crack growth of austenitic stainless steels. Corros Sci 2007;49:2973–84. doi:10.1016/j.corsci.2007.01.008.
[158] Schuster G, Altstetter C. Fatigue of stainless steel in hydrogen. Metall Trans A 1983;14:2085–90. doi:10.1007/BF02662375.
[159] Narita N, Altstetter CJ, Birnbaum HK. Hydrogen-related phase transformations in austenitic stainless steels. Metall Trans A 1982;13:1355–65. doi:10.1007/BF02642872.
[160] KELESTEMUR M, CHAKI T. The effect of various atmospheres on the threshold fatigue crack growth behavior of AISI 304 stainless steel. Int J Fatigue 2001;23:169–74. doi:10.1016/S0142-1123(00)00088-8.
[161] KANEZAKI T, NARAZAKI C, MINE Y, MATSUOKA S, MURAKAMI Y. Effects of hydrogen on fatigue crack growth behavior of austenitic stainless steels. Int J Hydrogen Energy 2008;33:2604–19. doi:10.1016/j.ijhydene.2008.02.067.
[162] Murakami Y, Kanezaki T, Mine Y, Matsuoka S. Hydrogen Embrittlement Mechanism in Fatigue of Austenitic Stainless Steels. Metall Mater Trans A 2008;39:1327–39. doi:10.1007/s11661-008-9506-5.
[163] Murakami Y, Kanezaki T, Mine Y. Hydrogen Effect against Hydrogen Embrittlement. Metall Mater Trans A 2010;41:2548–62. doi:10.1007/s11661-010-0275-6.
[164] Matsunaga H, Takakuwa O, Yamabe J, Matsuoka S. Hydrogen-enhanced fatigue crack growth in steels and its frequency dependence. Philos Trans R Soc A Math Phys Eng Sci 2017;375:20160412. doi:10.1098/rsta.2016.0412.
[165] Tsuzaki K, Fukuda K, Koyama M, Matsunaga H. Hexagonal close-packed Martensite-related Fatigue Crack Growth under the Influence of Hydrogen: Example of Fe–15Mn–10Cr–8Ni–4Si Austenitic Alloy. Scr Mater 2016;113:6–9. doi:10.1016/j.scriptamat.2015.10.016.
[166] Liu L, Tanaka K, Hirose A, Kobayashi K. Effects of precipitation phases on the hydrogen embrittlement sensitivity of Inconel 718. Sci Technol Adv Mater 2002;3:335–44. doi:10.1016/S1468-6996(02)00039-6.
[167] Hicks PD, Altstetter CJ. Internal hydrogen effects on tensile properties of iron- and nickel-base superalloys. Metall Trans A 1990;21:365–72. doi:10.1007/BF02782416.
[168] Zhang Z, Obasi G, Morana R, Preuss M. Hydrogen assisted crack initiation and propagation in a nickel-based superalloy. Acta Mater 2016;113:272–83. doi:10.1016/j.actamat.2016.05.003.
[169] Price CE, Fredell RS. A comparative study of the embrittlement of monel 400 at room temperature by hydrogen and by mercury. Metall Trans A 1986;17:889–98. doi:10.1007/BF02643865.
[170] Richards RJ, Purushothaman S, Tien JK, Frandsen JD, Buck O. Kinetics of environmental fatigue crack

growth in a nickel-copper alloy: Part II. In hydrogen. Metall Trans A 1978;9:1107–11. doi:10.1007/BF02652215.
[171] Gangloff RP, Ha HM, Burns JT, Scully JR. Measurement and Modeling of Hydrogen Environment-Assisted Cracking in Monel K-500. Metall Mater Trans A 2014;45:3814–34. doi:10.1007/s11661-014-2324-z.
[172] Michler T, Naumann J. Influence of high pressure hydrogen on the tensile and fatigue properties of a high strength Cu–Al–Ni–Fe alloy. Int J Hydrogen Energy 2010;35:11373–7. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.07.093.
[173] Panagopoulos CN, El-Amoush AS, Georgarakis KG. The effect of hydrogen charging on the mechanical behaviour of α-brass. J Alloys Compd 2005;392:159–64. doi:10.1016/j.jallcom.2004.09.011.
[174] Tarzimoghadam Z, Ponge D, Klöwer J, Raabe D. Hydrogen-assisted failure in Ni-based superalloy 718 studied under in situ hydrogen charging: The role of localized deformation in crack propagation. Acta Mater 2017;128:365–74. doi:10.1016/j.actamat.2017.02.059.
[175] Galliano F, Andrieu E, Blanc C, Cloue JM, Connetable D, Odemer G. Effect of trapping and temperature on the hydrogen embrittlement susceptibility of alloy 718. Mater Sci Eng A 2014. doi:10.1016/j.msea.2014.06.015.
[176] Paulonis DF, Schirra JJ. Alloy 718 at Pratt & Whitney: Historical Perspective and Future Challenges. Superalloys 718, 625, 706 Var. Deriv., TMS; 2001, p. 13–23. doi:10.7449/2001/Superalloys_2001_13_23.
[177] Sundararaman M, Mukhopadhyay P, Banerjee S. Some aspects of the precipitation of metastable intermetallic phases in INCONEL 718. Metall Trans A 1992;23:2015–28. doi:10.1007/BF02647549.
[178] Azadian S, Wei L-Y, Warren R. Delta phase precipitation in Inconel 718. Mater Charact 2004;53:7–16. doi:10.1016/j.matchar.2004.07.004.
[179] Pratt & Whitney Aircraft. PROPERTIES OF MATERIALS IN HIGH PRESSURE HYDROGEN AND ELEVATED TEMPERATURES. NASA-CR-12 1973.
[180] Walter RJ, Chandler WT. Influence of gaseous hydrogen on metals. NASA-CR-124410 1973.
[181] James LA. Fatigue-crack propagation behavior of Inconel 718 1975;NSA-33-007.
[182] Tsay LW, Lin HH, Shiue RK. Fatigue crack growth behavior of laser-annealed IN 718 alloy in hydrogen. Corros Sci 2004;46:2651–62. doi:10.1016/j.corsci.2004.03.012.
[183] FUKUYAMA S, YOKOGAWA K, ARAKI M, KOYARI Y, AOKI H, YAMADA Y. Fatigue crack growth properties of Ni-base alloys in high pressure hydrogen at room temperature. J Soc Mater Sci Japan 1989;38:539–45. doi:10.2472/jsms.38.539.
[184] Nakahara S, Okinaka Y. The hydrogen effect in copper. Mater Sci Eng A 1988;101:227–30. doi:10.1016/0921-5093(88)90069-X.
[185] McLellan RB. Solid solutions of hydrogen in gold, silver and copper. J Phys Chem Solids 1973;34:1137–41. doi:10.1016/S0022-3697(73)80022-8.
[186] YOSHIOKA S, DEMIZU M, KUMASAWA M. Fatigue Crack Growth Behavior In Hydrogen Gas Environment. J Soc Mater Sci Japan 1983;32:435–40. doi:10.2472/jsms.32.435.
[187] Sudarshan TS, Louthan MR, Mabie HH. Contribution of environment to torsional fatigue behaviour of Cu–10Ni alloy. Mater Sci Technol 1987;3:338–44. doi:10.1179/mst.1987.3.5.338.
[188] Sudarshan TS, Louthan MR, Place TA, Mabie HH. Hydrogen and humidity effects on fatigue behavior of a 70–30 copper-nickel alloy. J Mater Energy Syst 1986;8:291–6. doi:10.1007/BF02833592.
[189] Frandsen JD, Paton NE, Marcus HL. The influence of gaseous environments on fatigue crack growth in a nickel-copper alloy. Metall Trans 1974;5:1655–61. doi:10.1007/BF02646339.
[190] Hagi H. Diffusion Coefficients of Hydrogen in Ni-Cu and Ni-Co Alloys. Trans Japan Inst Met 1986;27:233–40. doi:10.2320/matertrans1960.27.233.
[191] 日本自動車研究所（JARI）. 圧縮水素自動車燃料装置用容器の技術基準 JARI S 001. 2004.
[192] 日本自動車研究所（JARI）. 圧縮水素自動車燃料装置用附属品の技術基準 JARI S 002. 2004.
[193] ASME. ASME Boiler & Pressure Vessle Code. Section VIII. Construction of Pressure Vessels. Division 2. New York, NY: American Society of Mechanical Engineers; 2007.
[194] KHK. KHK Standards for pressure equipment containing ultrahigh pressure gas. Tokyo: High Pressure Gas Safety Institute of Japan; 2010.

第 2 章　水素ガス環境中における BCC 鉄の疲労き裂進展特性とその微視的メカニズム

2.1 緒言

水素による疲労き裂進展加速現象に関する従来研究の多くは，フェライト鋼やマルテンサイト鋼などの BCC 鉄鋼材料を対象に実施されてきた[1–6]．第 1 章では，これら BCC 鋼における水素誘起疲労き裂進展が，材料の強度レベルに基づいて主に 2 つの挙動に分類できることを説明した．すなわち，高強度鋼で見られるような粒界破壊を伴う時間依存型の破壊[7,8]と，低～中強度鋼で見られる，擬へき開破面の形成を伴った非時間依存型の破壊[2,6]である．破壊の核となるサイトへの水素集積に要する時間と 1 サイクル負荷当たりの時間との関係性から，前出の Super position model[7]や Process competition model[8]など，時間依存型破壊を模擬する確立されたモデルが存在するのに対し，非時間依存型の破壊には多くの謎が残されている．特に，粒界破壊が格子脆化説などの基本的な水素脆性機構を用いて説明されてきた一方，低強度鋼で見られる粒内型の擬へき開破壊には未だに定説がない．

Marrow らは 0.1 MPa 水素ガス中で疲労き裂進展試験を行った Fe-26Cr-1Mo フェライト系ステンレス鋼の破面上に擬へき開破面と脆性ストライエーションの存在を見出し，そのメカニズムを，き裂先端の高転位密度領域にトラップされた水素が原子間結合力を低下させ（HEDE 機構），微小なへき開き裂を発生させることによるものであるとしている[2]．一方で Matsuoka らと吉川らは配管用炭素鋼 SGP や溶接構造用鋼 SM490B，低合金鋼 SCM435 などで見られる類似の破面の形成メカニズムを，局所変形助長説（HELP 機構）に基づくものであると報告している[5,6]．さらに，Nishikawa らは低炭素鋼 S10C におけるき裂進展機構を，き裂先端近傍で発生した微小ボイドの結合モデルに立脚して考察している[9]．これらの各モデルの詳細は後述するが，上述のように，第 1 章で紹介した水素脆性の原子レベルでの機構の観点からでさえ，これまでに提唱されてきた説の間に一貫性はない．同一の現象に対し，統一した見解が得られていない原因の一つは，過去の BCC 鋼の水素誘起疲労き裂進展に関する多くの研究がパーライトやマルテンサイト，あるいは複数の合金元素を含む組織など，複雑な微視組織を有する実用材料を対象にして行われてきたことにあると考えられる．本研究ではこれらの煩雑さを取除き，不純物元素の少ない純粋なフェライト組織中のき裂進展メカニズムについて検討するため，供試材として純鉄を選定した．

一方で水素脆化の基本メカニズム解明への新たなアプローチとして，収束イオンビーム（Focused ion beam; FIB）加工と TEM を併用した，破面直下の転位組織観察が最近注目を集めている[10–12]．水素ガス中で進展させた疲労き裂に対しこの手法を適用すれば，低強度 BCC 鋼中における水素誘起疲労き裂進展機構の解明に向けて強力なツールとなることが期待される．しかしながら数 μm オーダーの領域を観察対象とする同種の解析手法では，より広い視野での塑性変形量の分布やばらつきを考慮することなく TEM 観察用の微小サンプルが採取される場合が多く，故にサンプルの採取個所に依存して，得られる結果に相違が生じてしまう可能性があることが問題点として挙げられる．本研究ではこの点を解決するため，EBSD 法，電子チャネリングコントラスト法（Electron channeling contrast imaging; ECCI），TEM 観察という 3 つの電子顕微鏡観察を組み合わせることで，水素ガス中での疲労き裂進展加速をもたらす本質的機構の解明に取り組んだ．すなわち，EBSD 法と ECCI 法により 1 μm ~ 1 mm スケールでの変形組織が得られ，TEM を用いてより細かな転位構造を可視化することにより，マルチスケールでの破壊メカニズムの解析が可能となる．

2.2 供試材および実験方法

2.2.1 供試材および試験片

供試材として市販の工業用純鉄 JFE-EFE（JIS-C2504）の熱間圧延板（板厚 30 mm）を用いた．化学成分は 0.001C-0.07Mn-0.010P-0.003S であり，大気中にて測定された降伏応力 σ_Y と引張強さ σ_B はそれぞれ 133 MPa および 252 MPa である．Fig. 2-1(a)(b)に，EBSD 観察により得られた，供試材の微視組織の結晶方位マップと相分布マップを示す．初期組織は 100%フェライトであり，

フェライト結晶粒径はおよそ 100 ~ 200 μm であった．この熱間圧延板の圧延方向とき裂進展方向が垂直になるように，L-T（Longitudinal-transverse）方向から板厚 B = 10.0 mm，板幅 W = 50.8 mm の疲労き裂進展試験用の CT 試験片を採取した．Fig. 2-1 (c)に，CT 試験片の詳細な寸法を示す．これらの CT 試験片の表面には，機械加工の後，エメリー紙およびダイヤモンドスラリーによる鏡面研磨を施した．

2.2.2 疲労き裂進展試験

ASTM 規格 E647[13]に準拠した疲労き裂進展試験を，大気中，0.7 MPa 窒素ガス中および 0.2, 0.7, 20, 90 MPa の水素ガス中にて行った．試験の応力比は R = 0.1，試験温度は室温（Room temperature; RT）である．負荷波形は全試験においてサイン波とし，試験周波数は大気中と水素ガス中の実験では f = 1 Hz，窒素ガス中の実験では f = 5 Hz とした．試験には 1 MPa および 120 MPa ガスチャンバー付きの油圧サーボ疲労試験機を用いた．試験容器内に導入できる窒素ガスおよび水素ガスの純度は 99.999%以上であり，容器内の酸素や水蒸気等の不純物量を最小化するため，試験ガス導入前には窒素ガスおよび水素ガスによる複数回のバッチパージを施した．

各環境下での応力拡大係数 ΔK と疲労き裂進展速度 da/dN の関係を取得するため，まずは荷重振幅 ΔP を一定に制御した試験を上記の試験環境中にて行い，一方で特定の ΔK 下での詳細なき裂進展挙動を解析するため，ΔK 値を一定に制御した試験を大気中，0.7 および 90 MPa の水素ガス中で行った．以後，これら 2 種の試験をそれぞれ ΔP 一定試験，ならびに ΔK 一定試験と呼称する．これらの疲労き裂進展試験に先立ち，各試験片には試験開始時の値よりも十分に小さい応力拡大係数の下で，大気中にて周波数 5 ~ 10 Hz の条件で機械加工ノッチ先端から長さ 1 ~ 2 mm の疲労予き裂を導入した．また，水素ガス中の疲労き裂進展速度に及ぼす負荷速度の影響を調べる目的で，周波数を 0.01 ~ 5 Hz の間で変化させた ΔK 一定試験を 0.7 MPa と 90 MPa の水素ガス中において追加で実施した．

疲労き裂進展試験における ΔK 値の算出は以下の式に基づいて行った．

$$\Delta K = \frac{\Delta P(2+\alpha)}{B\sqrt{W}(1-\alpha)^{3/2}}(0.886 + 4.64\alpha - 13.32\alpha^2 + 14.72\alpha^3 - 5.6\alpha^4) \tag{2.1}$$

ここで，P は荷重，α はき裂長さ a と CT 試験片の板幅 W の比（a/W）である．試験中のき裂長さ a は，除荷弾性コンプライアンス法を用いた以下の式により求めた．

$$a/W = 1.0010 - 4.6695u_x + 18.46u_x^2 - 236.82u_x^3 + 1214.9u_x^4 - 2143.6u_x^5 \tag{2.2}$$

$$u_x = ([\frac{EV_gB}{P}]^{1/2} + 1)^{-1} \tag{2.3}$$

上式において，E はヤング率，V_g はき裂端開口変位（Crack-mouth opening displacement; COD）である．COD の値は，CT 試験片の端部に取り付けたクリップゲージ（MTS 社製）により測定した．また，本研究における疲労き裂進展試験はすべて，以下の式で規定される小規模降伏（Small scale yielding）条件が満たされる範囲内にて行った．

$$W - a = \frac{4}{\pi}\left(\frac{K_{\max}}{\sigma_Y}\right)^2 = \frac{4}{\pi}\left(\frac{\Delta K}{\sigma_Y(1-R)}\right)^2 \tag{2.4}$$

2.2.3 観察および分析方法

◆破面観察

ΔP 一定試験に用いた試験片に関して，試験片表面におけるき裂周辺部の観察を光学顕微鏡により行った．その後，大気中での疲労負荷により試験片を分断し，タングステンフィラメント型の SEM（Hitachi SU1510）を用いた破面観察を実施した．破面観察の際の SEM の加速電圧は 15 kV とした．

◆EBSD・ECCI 観察

一方で ΔK 一定試験に用いた試験片については，試験後ファインカッターを用いて試験片を板厚中央部に沿って切断し，切断面をエメリー紙，ダイヤモンドスラリー，コロイダルシリカ懸濁

液（ストルアス社製 OPS）により研磨して切断によるダメージ層を除去した．これらの研磨面に対し，EBSD 法と ECCI 法による分析を実施した．

EBSD 観察は熱電解放出型の SEM（FE-SEM）（JEOL JSM-7001FKM）により加速電圧 15 kV の条件で行った．結晶方位データのスキャンには六角形グリッドを用い，ビームステップサイズは観察倍率に応じて 0.1～1.0 μm とした．方位データの分析には市販の解析ソフトウェア TSL OIM Analysis Ver. 7 を用いた．また，本研究では得られた方位データから，KAM（Kernel average misorientation）法および GROD（Grain reference orientation deviation）法によってき裂周辺の塑性ひずみ分布の可視化を試みた．KAM 法は各分析グリッドを取り囲む 6 つの隣接するグリッド内の平均方位差をマッピングするものであり，局所的な塑性変形の程度や幾何学的に必要な転位（Geometrically necessary dislocation）の密度を定性的に反映するものである[14–16]．一方で GROD 法では，対象とする結晶粒の基準方位とその結晶粒内に位置する各分析グリッドとの方位差をマッピングする．今回は各結晶粒の基準方位を，その結晶粒の平均方位として定義した．

EBSD の観察視野と同一の領域に対して，SEM 内の反射電子検出器を用いた ECCI 観察を実施した．ECCI 法は，試料の結晶方位と電子線方位との関係性によって電子の試料内部への侵入深さが変わり，それに起因して得られる反射電子の強度変化を利用して，結晶中の格子欠陥をコントラストを付けて可視化する手法である[17]．基本的な観察にはタングステンフィラメント型の SEM を用いたが，高分解能や高コントラストが必要な場合には FE-SEM（Zeiss Ultra 55）を用いた．また，観察の際の加速電圧は 15～30 kV とした．

◆TEM 観察

EBSD および ECCI における観察面，または疲労破面から直接微小薄膜サンプルを採取し，TEM による疲労き裂周辺の転位組織の可視化を行った．サンプルの採取は収束 Ga イオン/電子複合ビーム加工観察装置（JEOL JIB-4500）を用い，FIB 加工により行った．Fig. 2-2 に破面からのサンプル採取のプロセスを示した SEM 像を示す．サンプル採取中の破面や研磨面へのダメージを防止するため，採取対象となる位置には加工前に厚さ数 μm のカーボンまたはタングステンによるコーティングを付与し，加工後はサンプルを銅製のグリッドに固定した．

薄膜サンプル中の転位組織の観察には電解放出型の収差補正機付き FE-TEM（JEOL JEM-2100F または FEI Titan G2）を用い，走査型 TEM（Scanning transmission electron microscope; STEM）観察モードにより加速電圧 200～300 kV の条件で行った．通常の平行電子線を用いた TEM 観察に対し，STEM 法では試料の厚さや曲げ効果によるコントラストを最小化し，より高分解能で転位線を観察することができる．また，これに加えてサンプルの結晶学的方位を調べる目的で，同一のサンプルに対し平行電子線モードで制限視野電子線回折パターン（Selected area electron diffraction pattern; SADP）を取得した．なお，これらの TEM 観察と分析は，オスロ大学（ノルウェー）との共同研究および同学所属の博士後期課程学生，Domas Birenis 氏の学位論文研究の一環として行われたものである．

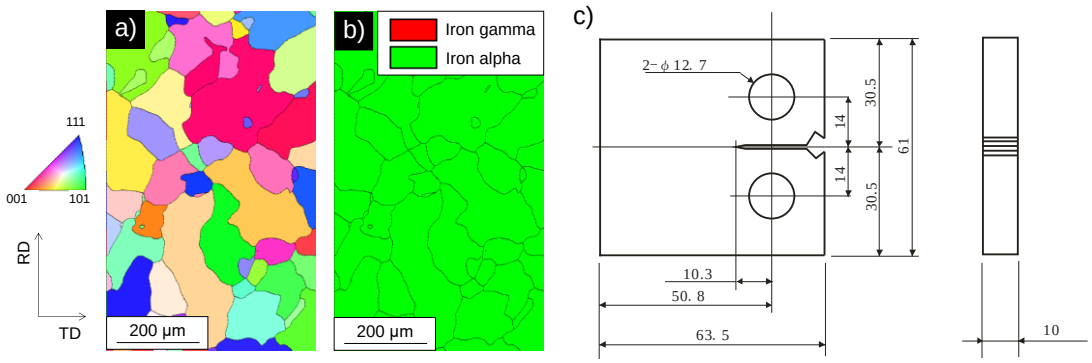


Fig. 2-1 (a)(b) Microstructure of the pure iron used in this study analyzed via EBSD and (c) the shape and dimensions of the CT specimen for fatigue crack growth tests. (a) and (b) are the crystallographic orientation map and phase map, respectively.

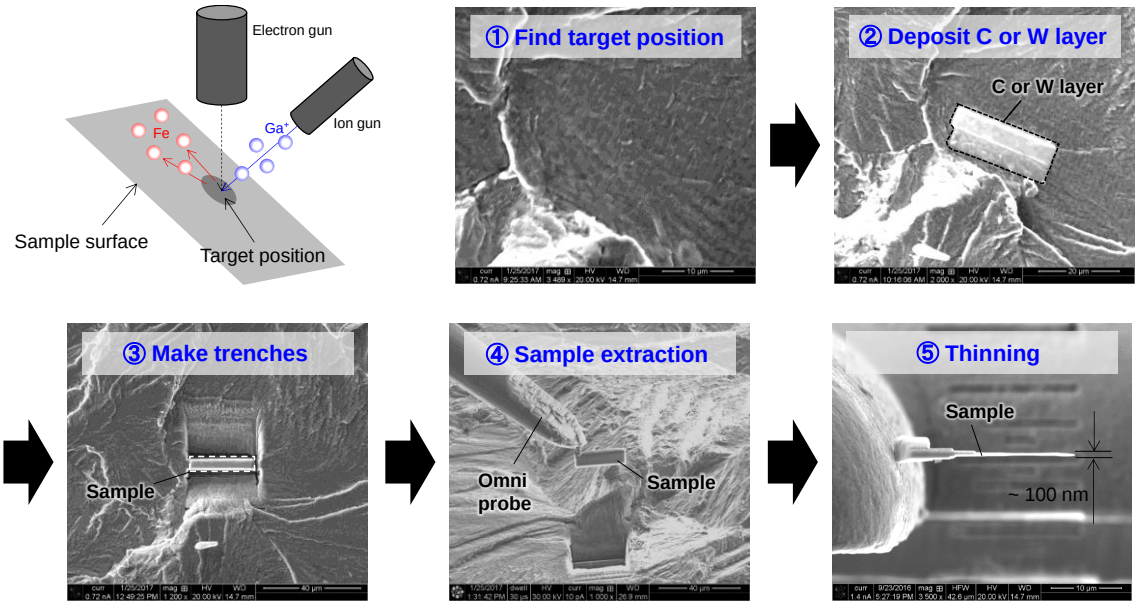


Fig. 2-2 SEM pictures showing the extraction process of a thin-foil sample for transmission electron microscopy observation from the fracture surface using FIB machining.

2.3 実験結果および考察

2.3.1 マクロな疲労き裂進展特性

Fig. 2-3 に，大気中，0.7 MPa 窒素ガス中ならびに 0.2～90 MPa 水素ガス中における ΔP 一定試験で得られた疲労き裂進展速度 da/dN と応力拡大係数 ΔK の関係を示す．大気中および窒素ガス中における da/dN-ΔK 関係は両対数プロット上で直線的であり，典型的なパリス則に従うき裂進展挙動を示した．また，窒素ガス中におけるき裂進展速度は，大気中における速度よりも約 50～70%小さいことが確認された．一方で水素ガス中のき裂進展挙動は大気中や窒素ガス中のように直線的ではなく，特に圧力 0.7 MPa と 20 MPa の場合には 2 段階の挙動を示していることが見て取れる．すなわち，比較的き裂進展速度が大気中の速度に近い低 ΔK 領域と，大気中に対して 30 倍程度の加速を示す高 ΔK 領域である．以後，これらの 2 つの領域を便宜上それぞれステージ I およびステージ II と呼称する．Fig. 2-3 中には，このステージ I と II の遷移点を ΔK^{T} として表記した．これに加えて，水素ガス中のき裂進展挙動に関して注目すべき点は，以下の 3 つである．

① ΔK^{T} の値は，水素ガス圧力の上昇に伴って低 ΔK 側へと遷移する．
② ステージ I 領域においては，水素ガスの圧力に応じてき裂進展の加速と減速の両方が認められる．すなわち，20 MPa 水素ガス中のき裂進展速度は大気中に対しておよそ 2 ~ 3 倍であり，0.7 MPa 水素ガス中では大気中と同等，0.2 MPa 水素ガス中では大気中よりもやや小さい．
③ ステージ I とは対照的に，ステージ II での加速率は水素ガスの圧力に依存せず，ΔK^{T} 以上の領域ではすべてのデータが大気中に対して 30 倍程度の加速を示す直線上へとマージする．

これらのうち，特に①と③に関しては炭素鋼においても類似の挙動が先行研究で確認されており[6,18]，このことは純鉄中での水素誘起疲労き裂進展が，他の一般的 BCC 鋼と相違のない機構で引き起こされていることを示唆している．Fig. 2-3 中には比較のため，吉川らによる低炭素鋼 SM490B の水素ガス中における疲労き裂進展試験結果[6]を併せてプロットしたが，これら 2 種の材料は互いに極めて類似した挙動を示していることが確認できる．

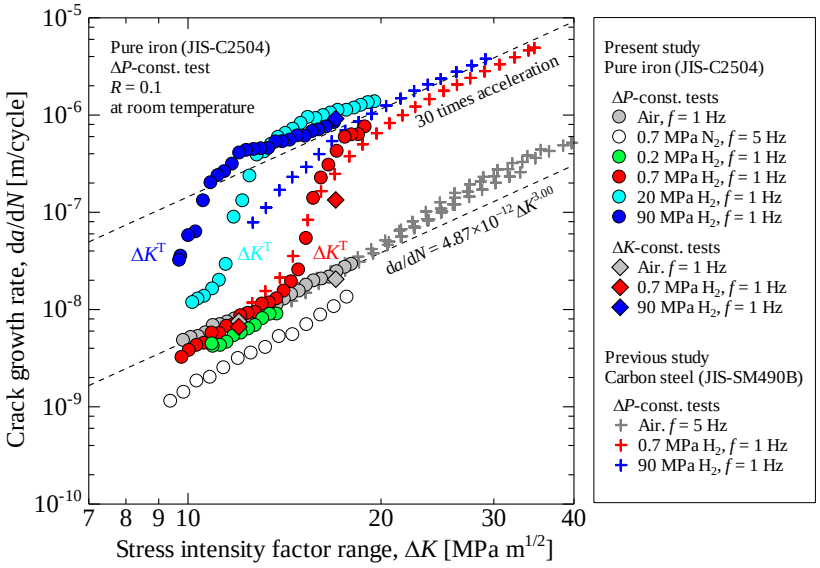


Fig. 2-3 Relationships between fatigue crack growth rate, da/dN and stress intensity factor range ΔK of pure iron measured in laboratory air, 0.7 MPa nitrogen gas and hydrogen gas with various pressures at room temperature, together with the data of a low carbon steel in the similar environmental conditions [6].

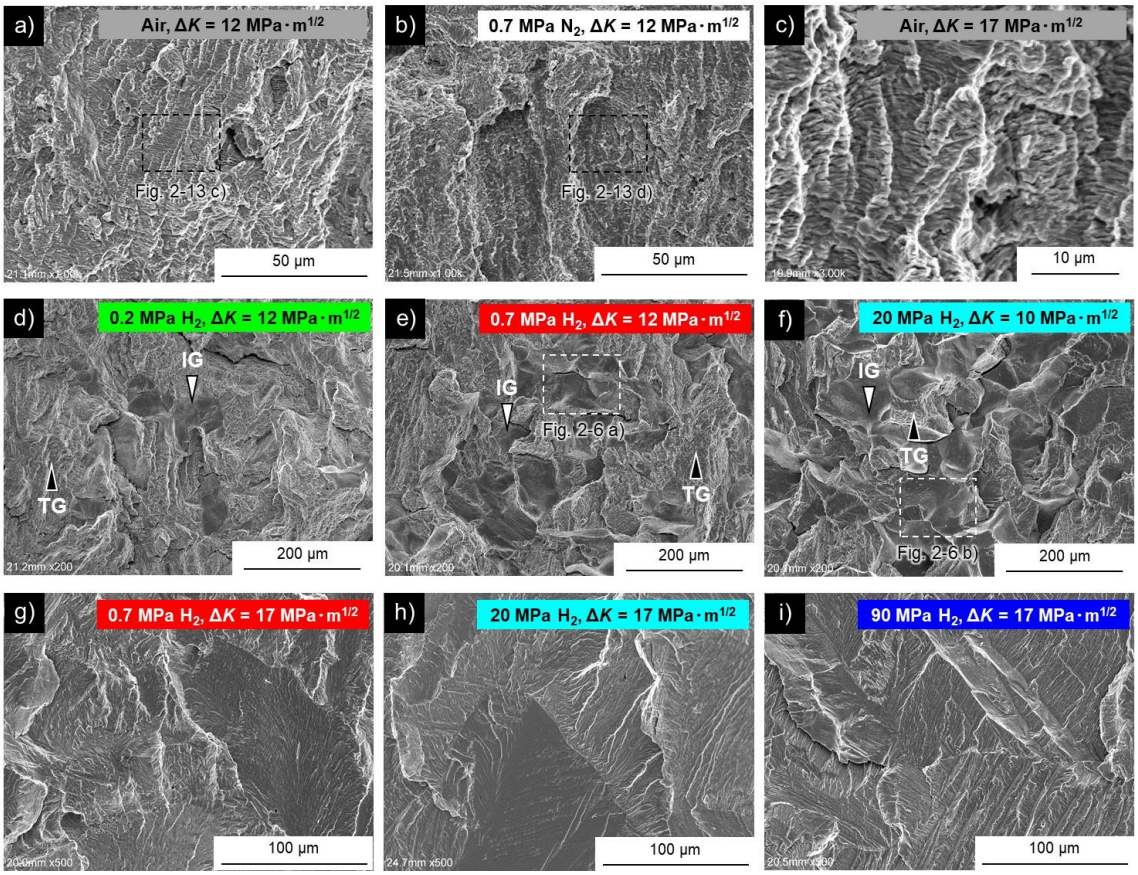


Fig. 2-4 SEM micrographs of the fracture surfaces formed in each environmental condition with the corresponding ΔK values of 10 ~ 17 MPa·m$^{1/2}$. The crack growth directions are from bottom to top. The details of the regions surrounded by black dashed lines in (a) and (b), and by white dashed lines in (e) and (f) are shown in Fig. 2-13 and Fig. 2-6 respectively.

2.3.2 各環境下における破面様相

Fig. 2-4 (a)~(c)に，大気中および 0.7 MPa 窒素ガス中における，ΔK = 12 MPa·m$^{1/2}$ ならびに 17 MPa·m$^{1/2}$ に対応する位置の疲労破面の SEM 像を示す(き裂進展方向は各像中において上向き)．大気中においては本研究で試験を行った全 ΔK 範囲において，巨視的なき裂進展方向と垂直な延性的ストライエーション状の模様が破面のほぼ全域を占め，これらのストライエーションの幅はマクロなき裂進展速度よりも 1 桁以上大きいものであった．このような傾向は，比較的小さい ΔK 域（ΔK = 10 ~ 20 MPa·m$^{1/2}$）で疲労き裂進展試験を行った際の低強度鋼において一般的に認められるものである[19,20]．また，窒素ガス中においても全体的な破面様相は大気中と類似したものであったが，ストライエーション状模様は大気中に比べると部分的に不鮮明になる傾向が認められた．これらの詳細については後述する．

これに対し Fig. 2-4 (d)~(i)に示すように，水素ガス中における破面形態は，ステージ I と II の両方において，大気中や窒素ガス中とは全く異なるものへと変化した．ステージ I において特徴的であったのは，大気中や窒素ガス中と類似の延性的な粒内破面に交じって，脆性的な粒界破面（IG）が混在してくることである．Fig. 2-4 (d)~(f)を互いに比較すると，これらの粒界破面が占める面積率は，水素ガス圧力の増加に伴って増える傾向が認められた．一方で 90 MPa 水素ガス中においては今回試験を行った ΔK 範囲においてステージ I のき裂進展は見られず（Fig. 2-3），故に破面上にも粒界破面の形成は認められなかった．ステージ I の粒界破面に対し，き裂進展の加速が顕著なステージ II においては，これまでに炭素鋼やフェライト系ステンレス鋼で確認されているもの[1,2,9,21]と酷似した擬へき開破面（QC）と脆性ストライエーションの存在が，水素ガスの圧力に関わらず見受けられた（Fig. 2-3 (g)~(i)）．また，ステージ I の粒界破面が延性的な粒内破面と混在する一方，ステージ II では破面のほぼ 100%を擬へき開破壊が占めるようになり，破面率の水素ガス圧力への依存性等は認められなかった．

本研究で対象とした純鉄と同様にして，水素ガス中で ΔK の増加とともに破面形態が粒界破壊から擬へき開破壊へ遷移する傾向は，Armco 鉄[22]や炭素鋼[18]，パイプライン用鋼[23]においても確認されている．これに対し第 1 章でも紹介したように，Suresh と Ritchie は数種の低～中強度の低合金鋼および炭素鋼において，類似のステージ I から II にかけたき裂進展速度の急激な変化を，粒内破壊から粒界破壊への遷移によるものであると結論している[24]．しかしながら本研究における上記の破面観察結果は，BCC 鉄中においてマクロな疲労き裂進展の加速と擬へき開破面の形成に強い相関があることを証明しており，その一方でき裂進展加速に対する粒界破面の寄与が極めて小さいものであることを物語っている．以下の節では，これら粒界破面と擬へき開破面を伴う 2 つのき裂進展域それぞれにおける詳細な破壊機構や，ステージ I から II への遷移をもたらすクライテリアについて，ΔK 一定試験と電子顕微鏡観察の結果に基づいて詳細に検討していく．

2.3.3 水素ガス中における粒界破面の形成機構とそのき裂進展速度に対する役割

◆粒界破面率

ステージ I で見られた粒界破面の形成とマクロなき裂進展速度との対応を明らかにするため，ここではまず各圧力の水素ガス中における粒界破面率と ΔK 値との対応を調査した．破面率の算出に当たっては，目的とする ΔK に対応する破面上の位置から 3 か所（板厚中央部および中央部から±1 mm の位置），倍率 200 倍の SEM 像を撮影し，これら 3 枚の画像中の平均値として破面率を定義した．また，これらの画像解析には汎用ソフトウェア Image J を用いた．Fig. 2-5 に，0.2 ~ 90 MPa 水素ガス中での粒界破面率を横軸に ΔK をとってプロットしたグラフを示す．Fig. 2-4 で示した破面観察結果でも見られたように，ステージ II 開始点（ΔK^{T}）での擬へき開破面の形成開始に対応して，0.7 MPa および 20 MPa 水素ガス中の粒界破面率はほぼゼロに近い値へと減少した．しかしながら，このグラフ上でさらに注目すべきことは，より高い水素ガス圧力下では，低圧の水素ガス中よりも粒界破面率が有意に増大していることであり，例えば 0.7 MPa 水素ガス中において最大の粒界破面率は 34%であるが，20 MPa では 50%に及ぶ割合の粒界破面が観察された．2.3.1 節において，ステージ I でのき裂進展加速率には水素ガス圧力への依存性があることについて言及した．この結果と Fig. 2-5 に示す結果を併せて考えると，ステージ I 領域では粒界破面の形成頻度がマクロなき裂進展速度に対して比較的マイルドな影響を与え，粒界破

面の占める割合が大きいほど，水素ガス中でのき裂進展速度がやや大きくなるものと考えられる．

◆純鉄中で見られる粒界破面の特徴

第 1 章でも述べたように，一般に粒界破壊は引張強さが 1000 MPa を超える比較的高強度な BCC 鋼の水素脆性を象徴する破面形態である[25–29]．そのような材料では，少なからずき裂先端近傍で転位の活動があるとはいえ，相当量の塑性変形を伴わないまま結晶粒界に沿ってき裂が高速伝播することから，水素ガス中でのき裂進展加速量は通常数 100 倍～数 1000 倍と非常に大きなものになる．高強度鋼における水素起因の粒界破壊に関しては，McMahon Jr.[25]や Novak ら[27]，Yamabe ら[28]によって粒界炭化物への転位堆積や双晶変形による応力集中、格子脆化をベースとしたモデルが提案されてきた．一方で本研究に用いた純鉄では，類似の粒界破面が確認されているにも関わらず，マクロなき裂進展の加速量は 20 MPa の高圧水素ガス中においても大気中に対して 2～3 倍程度であった．このことは，純鉄のような低強度の BCC 材料では，高強度鋼とは全く異なるメカニズムでき裂が結晶粒界に沿って伝播していることを示唆している．

結晶粒界に沿うステージ I のき裂進展機構に関して検討するため，まずは純鉄中の粒界破面に対してより詳細な観察を実施した．Fig. 2-6 に，0.7 MPa および 20 MPa 水素ガス中における粒界破面の高倍率での SEM 像を示す．低倍率では極めて脆性的に見えたこれらの粒界破面であるが，高倍率で観察すると，特に 0.7 MPa 水素ガス中の場合には表面に塑性変形の痕跡を示す無数の表面起伏（すべりトレース）が確認された．一方で 20 MPa 水素ガス中の粒界破面上にも同様にしてすべりトレースの存在は視認できるものの，0.7 MPa 水素ガス中と比較するとその程度は小さく，中にはすべりトレースを伴わない平滑な部分があることも見て取れる．このようなすべりトレースを伴わない平滑な粒界破面は低圧（0.2，0.7 MPa）の水素ガス中でも部分的に観察されたが，高圧（20 MPa）の水素ガス中においてより顕在化する傾向にあった．また，定量的評価は困難であるが，荷重負荷方向に対して垂直に近い粒界破面がより平滑であり，荷重負荷方向からの傾きが大きいほどすべりトレースが顕著になる様子も認められた．

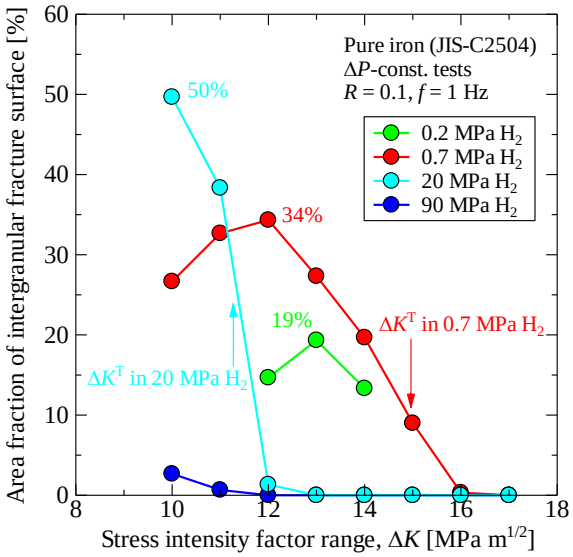


Fig. 2-5 Area fraction of the IG fracture surface in 0.2, 0.7, 20 and 90 MPa hydrogen gas as a function of stress intensity factor range, ΔK.

◆粒界破面直下における転位構造

上述した粒界破面上のすべりトレースと変形組織との対応，さらには粒界破面の形成メカニズムを明らかにするため，大気中の延性ストライエーション直下，および 0.7 MPa と 20 MPa 水素ガス中の粒界破面直下から FIB 加工により薄膜サンプルを採取し，STEM 観察を行った．ここで，粒界破面からのサンプル採取個所としては，0.7 および 20 MPa 水素ガス中共にすべりトレースが顕著に見られる部分を選択した．Fig. 2-7 に，サンプルの採取個所を示す SEM 像（Fig. 2-7 (a)~(c)）と共に，大気中と水素ガス中の破面直下における転位構造の暗視野 STEM 像（Fig. 2-7 (d)~(i)）を示す．これらの観察は，共同研究先であるオスロ大学の Birenis らにより実施されたものである[30]．大気中の延性ストライエーション直下には，発達した転位セル構造や鋭い境界を持った亜結晶粒（Subgrain）状の組織が形成されており，転位セルや亜結晶粒内部には密度の低い独立した転位群が観察される．サンプルの端部，すなわち破面部は極度に変形しており，転位セルおよび亜結晶粒の直径は破面からの距離に応じて粗大化する傾向が認められた．一方で水素ガス中においても，粒界破面直下の転位組織は大気中と同様の転位セルや亜結晶粒組織で占められ，こちらも破面からの距離に応じてセル直径の粗大化が確認された．一般に，BCC や FCC 構造を有する金属材料の繰り返し塑性変形過程では，転位構造は負荷繰返し数の増加とともにプラナーな配列から転位同士のタングル，ベイン，高密度転位壁等の構造を経て，最終的に塑性ひずみ振幅が大きい場合にはセル組織へと発達していく[31–33]．これらのことから，本研究における疲労破面の直下では，大気中，水素ガス中に関わらず，高レベルの塑性ひずみが加わっていたことが伺える．0.7 MPa 水素ガス中の破面直下において，転位セルはき裂進展方向に対して引き延ばされたような扁平な形状を有しており，一方でその他 2 つのサンプル中では，より等方的な形状であった．これらのセル形状の違いは，サンプルの採取個所に依存した局所的な応力状態や塑性ひずみ量のばらつきによってもたらされたものと考えられる．ここで注目すべき点としては，特に水素ガス中の破面近傍において，大気中よりもセル直径がやや小さい傾向が認められることである．このことは，ステージ I のき裂伝播において，き裂先端における塑性変形が水素により僅かに促進されていることを示唆している．また，水素ガス中の粒界破面に対応するサンプル端部では，破面観察で見られたすべりトレースを反映する無数の表面起伏が見られた．これらの表面起伏のボトムになる部分は，いずれも破面と転位セル壁とが交差する個所に対応しており，これらの起伏が結晶粒界と転位セル壁との相互作用によって形成されたことを示している．Fig. 2-7 (g)~(i)に示すのは，Fig. 2-7 (d)~(f)内に白色の破線で囲まれた領域の拡大像である．高倍率で観察すると，これらの領域内には図中に黄色の矢印で示すように無数の微小なボイド状の欠陥が点在していることが見て取れる．これらの微小ボイドの大部分は転位セル壁やタングルした転位群など，転位密度の高い領域で形成されており，特に水素ガス中ではその密度が大気中と比較して高い傾向にあった．詳細は後述するが，このように水素ガス中で微小ボイドの密度が増加する現象は，水素による点状欠陥の安定化[34,35]に関係しているものと考えられる．

前節で既に説明したように，水素ガス中で形成される粒界破面には 2 つの特徴があった．すなわち，すべりトレースを伴う表面起伏の激しい領域と，そのような起伏の無い平坦な領域である．ここでは比較のため，表面起伏を伴わない平坦な領域からも上記と同様にして TEM サンプルを採取し，観察を行った．Fig. 2-8 に，その観察結果とサンプル採取個所の SEM 像を示す（Birenis らによる[30]）．0.7 MPa および 20 MPa 水素ガス中ともに，平坦な粒界破面の直下であっても，転位は発達したセル状組織を形成しており，Fig. 2-7 で示した観察結果と大きな差異は認められなかったが，Fig. 2-7 で見られたようなサンプル端部での表面起伏の存在は確認できなかった．また，Fig. 2-7 (e)(f)および Fig. 2-8 (c)に示す領域においては，TEM 用サンプルの全領域（破面直下 13 ~ 20 μm）がセル状組織で覆われているのに対し，Fig. 2-8 (d)に示すサンプル中ではセル状組織は破面により近い部分（破面直下 8 μm 程度）でしか観察されなかった．Fig. 2-7 において，水素ガス中では破面直下のセル直径が微細化することを述べたが，Fig. 2-8 で示す平滑な粒界破面直下ではそのような傾向は確認されない．すなわち，このような部分では先述したような水素による塑性変形の促進が引き起こされる以前に，き裂が早期的に結晶粒界に沿って伝播したことが示唆される．

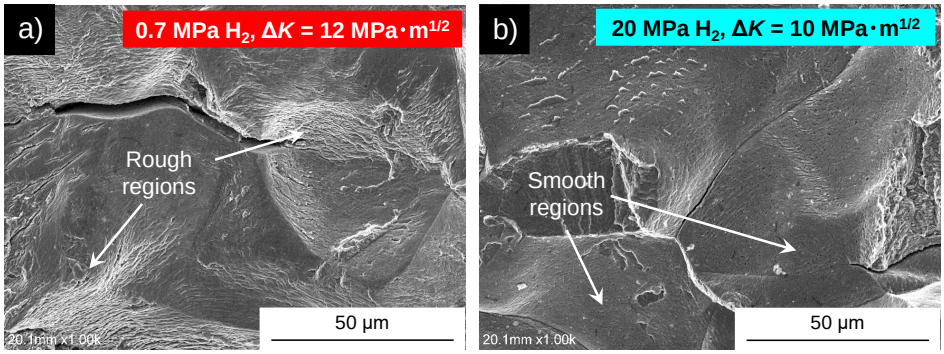


Fig. 2-6 High magnification SEM micrographs of the IG fracture surfaces in 0.7 and 20 MPa hydrogen gas corresponding to the regions surrounded by white dashed lines in Fig. 2-4 (e) and (f).

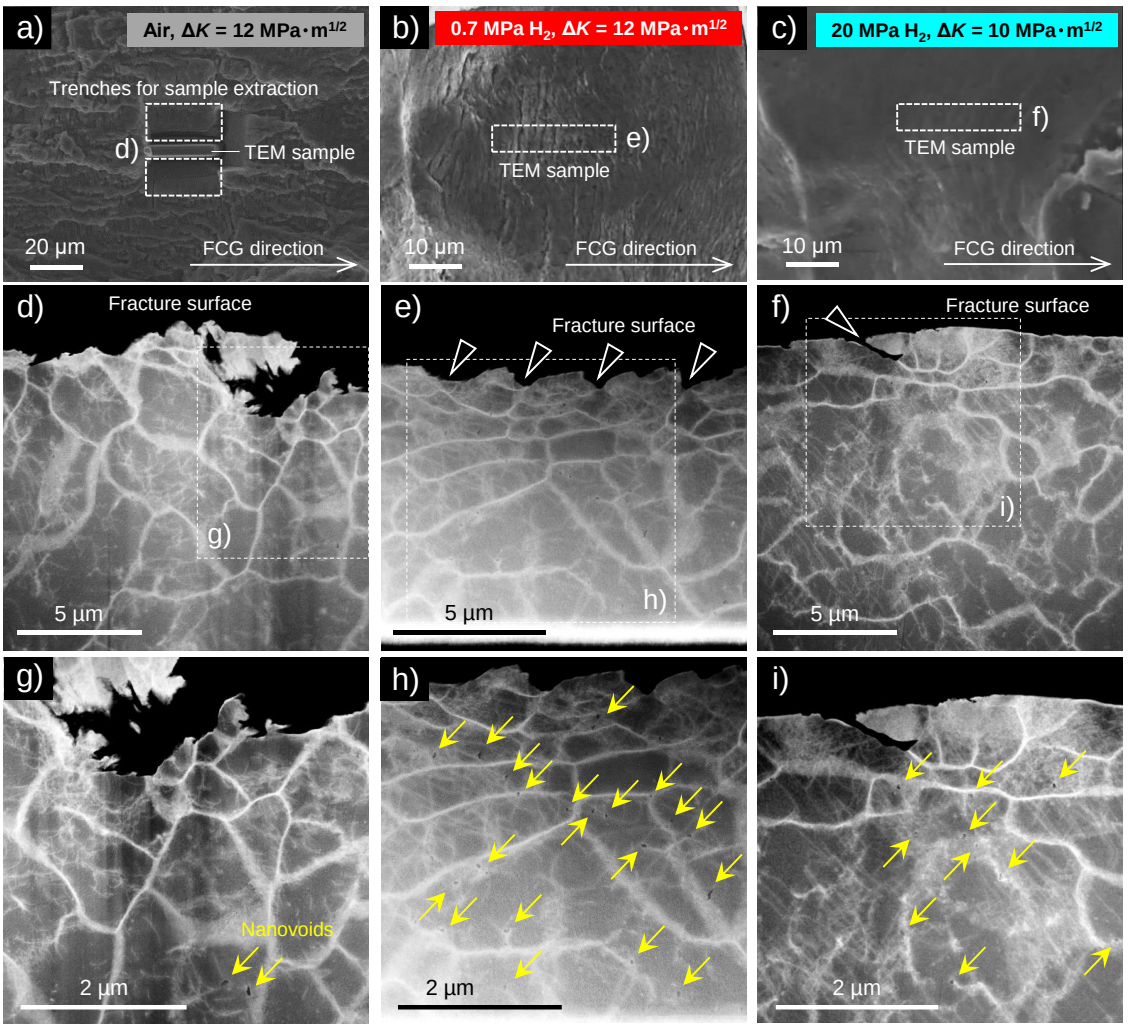


Fig. 2-7 (a)~(c) SEM micrographs of the TEM sample extraction positions and (d)~(i) corresponding DF-STEM micrographs of dislocation structures in samples fatigued in (d)(g) air, (e)(h) 0.7 MPa hydrogen gas and (f)(i) 20 MPa hydrogen gas. Black arrowheads and yellow arrows indicate the positions of surface reliefs and nanovoids, respectively [30].

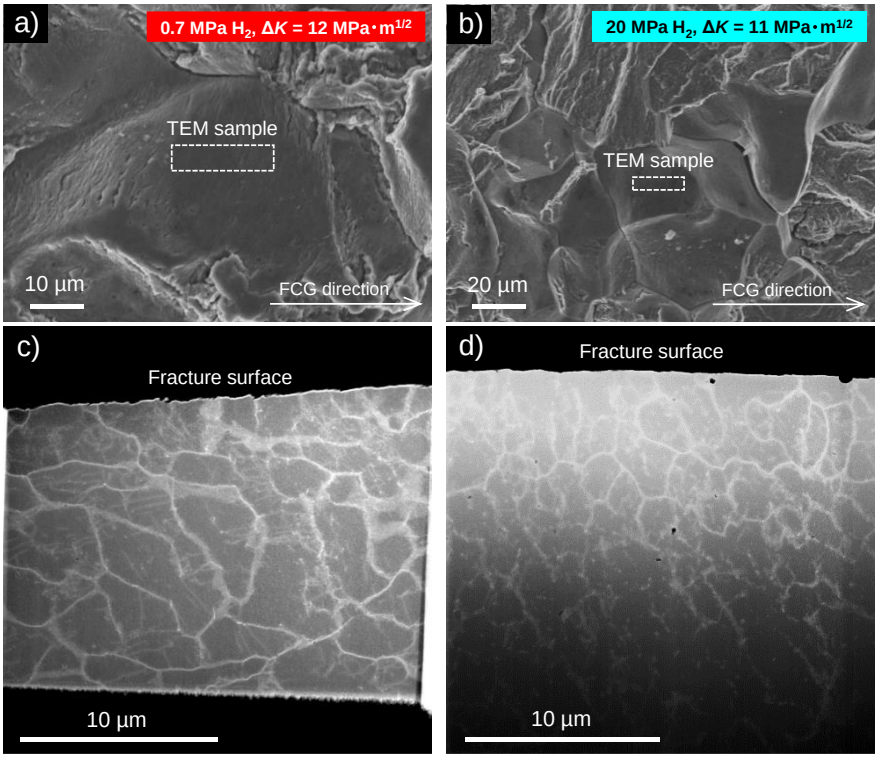


Fig. 2-8 (a)(b) SEM micrographs of the TEM sample extraction positions on the smooth IG fracture surfaces formed in 0.7 and 20 MPa hydrogen gas and (c)(d) corresponding DF-STEM micrographs of the dislocation structures [30].

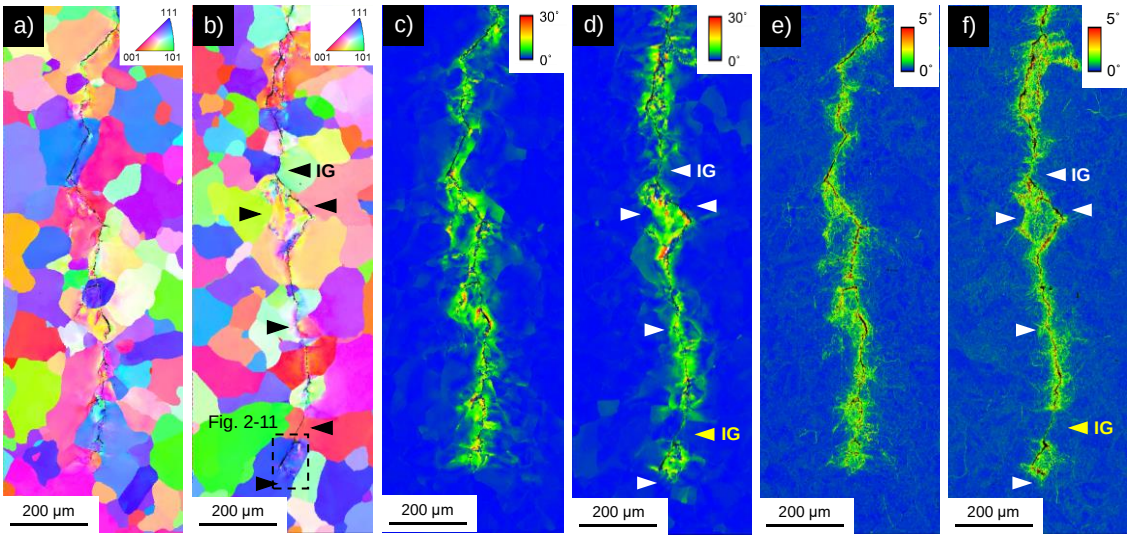


Fig. 2-9 Mid-thickness fracture paths in (a)(c)(e) air and in (b)(d)(f) 0.7 MPa hydrogen gas at ΔK = 12 MPa·m$^{1/2}$ analyzed via EBSD. (a)(b), (c)(d) and (e)(f) are the crystallographic orientation maps, GROD maps and KAM maps respectively. The IG fracture paths observed in hydrogen gas are marked with arrowheads in (b), (d) and (f). The crack growth directions are from top to bottom.

◆EBSD によるき裂周辺塑性ひずみ分布の可視化

TEM 観察で見られた破面直下の塑性変形をより定量的に評価するため，ステージ I 領域に対応する Δ*K* 値において Δ*K* 一定試験を行い，それらの試験片の板厚中央部のき裂進展経路周辺に対して EBSD による分析を実施した．ここでは，試験における Δ*K* 値を 12 MPa·m$^{1/2}$ とし，試験環境として大気中および 0.7 MPa 水素ガス中の 2 つを選択した．その他の試験条件に関しては Δ*P* 一定試験におけるものと同一である．Fig. 2-3 に，これらの Δ*K* 一定試験の結果を Δ*P* 一定試験の結果と併せて示す．大気中，0.7 MPa 水素ガス中ともに，Δ*K* 一定試験中のき裂進展速度は，Δ*P* 一定試験にて対応する Δ*K* 値におけるき裂進展速度とよく一致していた．

Fig. 2-9 (a)(b)に，実際に大気中と 0.7 MPa 水素ガス中において Δ*K* = 12 MPa·m$^{1/2}$ で進展させたき裂周辺の EBSD 結晶方位マップを示す．なお，これらの EBSD 解析におけるビームステップサイズは 1.0 μm である．破面観察でも確認されたように，大気中におけるき裂進展経路はほぼ100%結晶粒内である．一方，水素ガス中では Fig. 2-9 (b)中に黒色の矢印で示すように，部分的にき裂が結晶粒界に沿う部分が認められた．Fig. 2-9 (c)~(f)には，これらの結晶方位マップから構築した GROD マップ（Fig. 2-9 (c)(d)）および KAM マップ（Fig. 2-9 (e)(f)）を示す．大気中のき裂周辺においては, 極度の塑性変形が加わったことを示す 30˚程度の結晶方位差が GROD マップ上で検出され，それに伴い GN 転位の密度を反映する KAM 値も高い値を示している．一方で STEM 観察において転位セル組織や亜結晶粒組織が観察されていたことからも予測されるように，水素ガス中でもき裂が粒内および粒界を通る部分の両方において，大気中のき裂周辺と遜色のないレベルでの塑性変形が検出された．これらの各マップ上の結晶方位差をより定量評価するため，Fig. 2-10 には Fig. 2-9 (c)~(f)のマップを基に構築した，大気中と 0.7 MPa 水素ガス中における GROD 値と KAM 値のヒストグラムを示している．なお，このヒストグラムの算出にあたって，EBSD 観察における信頼値（Confidence index; CI）の低い分析点（CI < 0.1）については解析対象外とした．Fig. 2-10 からも容易に読み取れるように，今回 EBSD 分析を行った観察範囲において，0.7 MPa 水素ガス中では GROD および KAM 値の両方が，大気中よりも僅かに大きい値を示す結果となった．このことは，Fig. 2-7 に示す TEM 観察において水素ガス中で破面直下の転位セル直径が微細化する結果とも整合しており，ステージ I では水素ガス中で塑性変形が大気中よりも促進されるという本研究での考察を支持するものである．しかしながらここで，水素ガス中で見られた結晶粒界に沿うき裂進展経路の中には，Fig. 2-9 (d)(f)中に黄色矢印で示すように，塑性変形量が他のき裂進展経路周辺に比べて著しく低い部分が混在していることを強調しておく．水素ガス中の粒界破面が著しい塑性変形痕を伴う部分と比較的平滑な部分に分けられることを Fig. 2-6 で示し，平滑な粒界破面直下では塑性変形の発達レベルが他の部分よりも低いことを Fig. 2-8 で示したが，EBSD 観察において塑性変形痕が検出されない上記の特徴的なき裂伝播経路は，そのような塑性変形発達レベルの低い平滑な粒界き裂進展経路を反映しているものと推察される．

◆粒界破壊を伴う疲労き裂進展メカニズム

本研究で純鉄の粒界破面直下で見られた水素による塑性変形の促進や，それに伴う転位セル直径の微細化に類似する結果は，Wang らによって最近報告されている[36,37]．彼らは 120 MPa，200˚C の水素ガス中で水素チャージした純 Ni のサンプルに高圧ねじり（HPT）による強加工を施し，水素未チャージ材に比べて転位セル組織が微細化することを示した[36]．さらに，40 MPa 水素ガス中で疲労き裂進展試験を行った構造用炭素鋼 SS400 の粒界破面直下の転位組織を観察し，大気中の破面直下よりも発達したセル組織が観察されることを明らかにしている[37]．これらの結果を踏まえ，Wang らはそのような水素による転位組織のスケール変化を，HELP 機構に立脚して説明した．先述のように，HELP 機構は転位の弾性応力場へと配位した水素が転位間や転位と溶質原子間の弾性抵抗を減少させ，故に転位の易動度や運動速度を上昇させるとともに，転位間の平衡距離の減少をもたらすというモデルであった[38,39]．特に，転位間の平衡距離の減少については，Ferreira らが行ったその場 TEM 観察において実際にその効果が証明されている[40]．通常，形成される転位セルの直径とセル壁中の個々の転位間の平衡距離には比例関係があることから，Wang らは水素が個々の転位間の平衡距離を小さくすることで，結果として転位セルの直径が小さくなると述べている[36]．一方で，Barnoush や Kirchheim らは水素が転位そのものや転

位線上のキンク等の欠陥生成エネルギーを減少させることで塑性変形を促進する機構（Defactant concept）を提案しており，ナノインデンテーション試験中の Pop-in 荷重の低下や，水素チャージして冷間圧延した Pd 中の転位の増殖速度の変化などによってその効果を実証している[41–45]. また，このような水素による塑性変形の促進効果を，炭素や窒素の添加で見られる固溶軟化現象と類似であるとする見解[44,46]や，転位に配位した水素がパイエルスポテンシャルを低下させることによるものとする指摘[47]もある．今回純鉄中で見られた挙動の変化に対し，いずれの機構が支配的であるかについて現時点で断定することは難しいが，少なくとも極度の塑性変形が加わる疲労き裂先端と HPT 加工中の変形挙動を同一の観点で議論することに不自然な点はないと思われ，上記の機構の複合的な効果によって今回のような疲労き裂周辺の塑性変形の助長がもたらされたものと考えらえる．

以上の考察を踏まえた上で最終的な粒界き裂伝播のメカニズムについてより詳細な検討を加えるため，ここでは 0.7 MPa 水素ガス中における疲労き裂先端の高倍率観察を EBSD 法（ビームステップサイズ：0.1 μm）と ECCI 法により行った．Fig. 2-11 にその結果を示す．この観察視野内において，き裂は青色矢印で示すように初め結晶粒内を伝播し，その後赤色矢印部分の結晶粒界へとその伝播経路を転換している．Fig. 2-9 で示した低倍率観察でも確認されたように，Fig. 2-11 (b)の GROD マップ上では，粒界き裂伝播経路周辺で大きな結晶方位差が認められる．また，同じ領域に対応する部分の ECCI 像では，互いに有意な方位差をもった転位セルや亜結晶粒の形成を示す明瞭なコントラスト変化が見られ（Fig. 2-11 (d)），GN 境界となるこれらのセル壁や亜粒界上には，高い KAM 値が検出された（Fig. 2-11 (c)）．しかしながら，ここでさらに注目すべき点は，転位セル壁やタングルした転位群中に TEM 観察で微小ボイドの形成が見られたように（Fig. 2-7 (h)(i)），発達した転位組織に隣接する結晶粒界上にも，ECCI 像中にボイド状の欠陥が見受けられることである（Fig. 2-11 (d)中黄色矢印部）．以上の TEM，EBSD，ECCI による観察結果を総合し，本研究では水素ガス中における結晶粒界に沿う疲労き裂進展プロセスを，Fig. 2-12 に示す模式図に従って以下のように考察した．

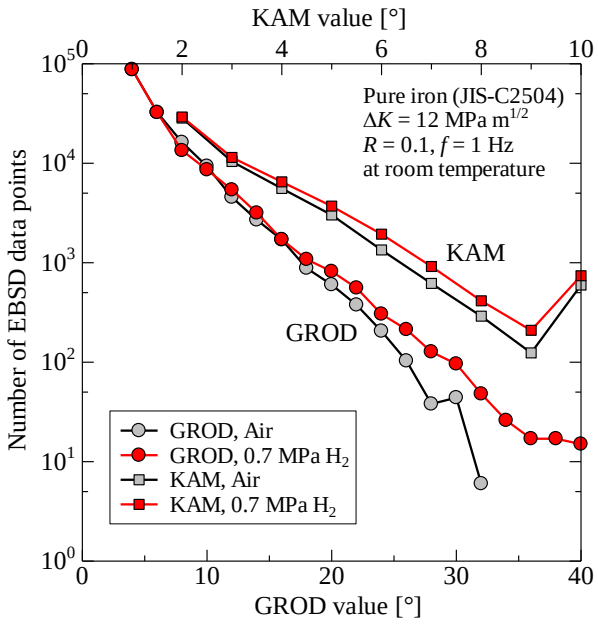


Fig. 2-10 Histograms of the GROD and KAM values measured in the EBSD analyses shown in Fig. 2-9.

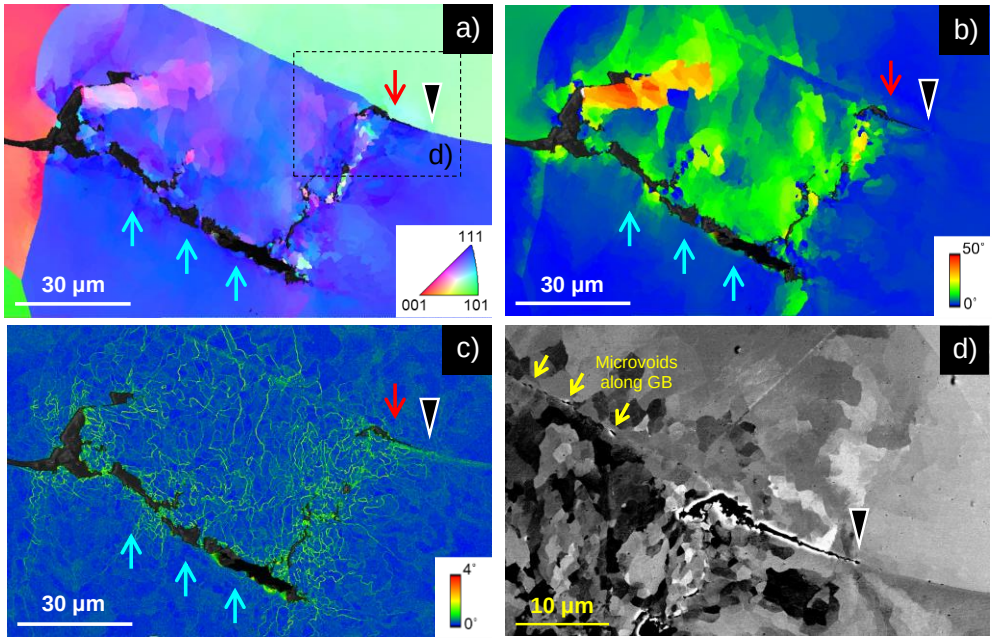


Fig. 2-11 High-mag. observation around the tip of the fatigue crack propagated in 0.7 MPa hydrogen gas at ΔK = 12 MPa·m$^{1/2}$. (a), (b) and (c) are the crystal orientation, GROD and KAM maps, respectively, analyzed via EBSD. (d) is the ECC image of the region surrounded by the black dotted rectangle in (a). The crack growth directions are from left to right.

1. 第一に，き裂の開口に伴いき裂先端からは多数の転位が射出され，同時にき裂先端近傍の転位源が活性化されて転位密度が急激に増加する．き裂先端における繰返しの塑性ひずみによりこれらの転位は互いに凝集し，やがて発達した転位組織（セル状組織）を形成する（Fig. 2-12 (a)(b)）[31,48]．このプロセスの間，水素はき裂先端新生面への吸着・解離を経て格子間拡散によって材料中へと侵入し，またき裂先端から射出される転位によっても材料内部へと輸送される[49–51]．転位セル組織の発達が進むにつれてさらに多くの転位がセル壁へと取り込まれ，セル壁中での転位の合体消滅の確率が増加する．この効果によって転位セル壁は徐々に鋭くなり，やがて数度の結晶方位差をもった亜粒界へと発達してゆく（Fig. 2-12 (c)）．既に説明したように水素は転位の運動や増殖を促進するほか，材料の自由表面に吸着して転位の射出を容易にする等の効果を持つことが実験的[10,11,36,52–55]にも解析的[39,56–58]にも確かめられている．すなわち，これらの水素による転位の諸性質の変容が上述の転位組織発達過程へと影響し，破壊に伴う塑性変形量の増大や GROD，KAM 解析における結晶方位差の増大につながったと推測される（Fig. 2-10）．
2. 次に考慮すべき過程は，高密度の転位間の相互作用による点欠陥の生成である．転位密度が局所的に高い転位セル壁中や転位のタングル部において，らせん転位同士の切り合いや原子面のずれた異符号転位同士の合体・消滅が生じれば，その部分には多量の原子空孔が形成されるであろう（Fig. 2-12 (c)）．金属材料中の原子空孔は極めて高い水素トラップ能を有する[59]ことに加え，空孔にトラップされた水素は空孔そのものを安定化させる（HESIV 機構）[34,35,60,61]．Fukai らは水素による空孔の安定化に伴って材料中に熱力学的に非平衡な超高濃度の空孔が導入されることを示し[60,61]，また Nagumo や Takai らはこの効果が塑性変形中に生成される空孔性欠陥と重畳することで，水素脆性破壊がもたらされることを指摘している[34,62]．また，最近 Li らが行った MD 計算では，ジョグを持つ転位線が水素を含む空孔と交錯することで空孔がクラスター化し，ナノサイズのボイド形成へ進展していく過程がシミュレーションされており，転位密度の高い領域が微小ボイド生成の核となり得ることを示唆する結果が得られている[63]．本研究で転位セル壁やタングルした転位群に対応して観

察された微小ボイド（Fig. 2-7 (h)(i)）は，このような水素による空孔および空孔クラスターの安定化により生成されたものと考えられる．

3. 上記 2 のプロセスに加え，進展しているき裂の近傍に結晶粒界が位置していれば，き裂先端近傍で活動する転位の一部は結晶粒界へと堆積（Pile-up）し，また同時に隣接する結晶粒中への転位射出を促進することで粒界の構造を乱し，空孔や格子間原子などの点欠陥を粒界上に生成することが予測される（Fig. 2-12 (c)）．Chandler らは水素チャージした Ni 中の変形挙動を MD 計算により解析し，粒界からの拡張転位の射出に伴う粒界上へのボイド生成を水素が促進することを示している[64]．また，最近 Lawrence らは 62 MPa，300˚C の水素ガス中で水素チャージした Ni の単結晶と多結晶試験片に 10%の引張ひずみを付与し，変形後の空孔および空孔クラスター濃度を，陽電子消滅寿命分析（PAS）を用いて調べている[65]．彼女らの結果は単結晶試験片よりも多結晶試験片において陽電子消滅寿命が長くなる傾向を示しており，結晶粒内よりも，粒界やその周辺領域が水素誘起空孔および空孔クラスターの優先的な生成サイトになることを示唆している．これらの解析結果や実験結果は，本研究で見られた粒界に沿うボイド生成とも非常によく一致している．
4. 最終的に，1 の塑性変形助長プロセスで結晶粒内の内部応力が上昇して硬化し，3 のプロセスで粒界の整合性が崩れれば，結晶粒界が破壊の最弱リンクとなり，粒界に沿う微小ボイドの結合によってき裂が伝播する（Fig. 2-12 (d)）．

以上の 1～4 に示したプロセスと類似した破壊機構は，0.18 MPa 水素ガス中での IF（Interstitial free）鋼の疲労き裂進展挙動を調べた Koyama らによっても提案されている[66]．ここで改めて Fig. 2-7 で示した STEM 像に言及すると，粒界破面に対応するサンプル端部には上記の微小ボイドの結合によって形成されたであろうと推定される表面起伏が認められる．さらに，先にも述べたように，これらの起伏の凹部と転位セル壁との位置関係が一致しているという事実は，転位と結晶粒界との相互作用が，粒界に沿うボイド生成および粒界き裂伝播の主要因であるという本研究での提案を支持している．

このような粒界での欠陥生成に基づいたモデルに対し，異なる観点から低強度材料中の粒界破壊を説明するモデルが Robertson らの研究グループを中心に最近提案され，注目を浴びている[10,11,67]．先述のように，高強度鋼中の粒界破壊においてはき裂の伝播に際して塑性変形の関与が極めて小さいことから，Oriani も指摘したように多くの破壊モデルが格子脆化機構（HEDE）をベースに構築されてきた[25,27,68]．それに対し常に問題として取り上げられてきたのは，純鉄や純 Ni など，破断前に相当量の塑性変形を示しつつも粒界破壊する低強度材料中の破壊機構をどう解釈するかということであった．Robertson らはこの点を説明するため，HEDE モデルと HELP モデルを組み合わせた新たな粒界破壊モデルを提案した[67]．HELP 機構に立脚すれば，結晶粒内に固溶していた水素原子は運動転位に追従して結晶粒界へと輸送され，粒界への転位の堆積に伴って粒界へと蓄積される．すなわち，これらの相乗効果によって，たとえ低強度な材料であっても粒界の極近傍では格子脆化に必要な臨界の局所応力と水素濃度が達成されるというモデルである．これに加えて彼らの研究グループでは本研究と同様に TEM 分析を実施し，粒界破面直下の転位組織が水素をチャージせずに同等のひずみを付与した材料のそれを遥かに凌ぐレベルで発達していることを見出しており[10,36,37]，先に触れた Wang らの研究結果はその典型例である．Martin らはこのような水素による転位組織発達が，粒内の加工硬化を促進して粒界近傍の局所応力レベルを理想粒界強度に近付け，粒界破壊を補助する役割があることを指摘している[10]．本研究においても，水素ガス中で進展させたき裂周辺では高い GROD および KAM 値が検出された（Fig. 2-10）が，Martin らの指摘と同様に，水素の存在下では塑性変形の発達が促進され，それに伴いき裂先端での加工硬化もより顕著なものとなっていることが想定される．

上述のような著しい塑性変形を伴った粒界破壊部に対し，本研究では Fig. 2-6 および Fig. 2-8 に示したように，比較的塑性変形の発達レベルが低く，破面上に塑性変形痕を伴わない粒界き裂進展経路も部分的に観察された．このような特殊なケースを考える際には，粒界特性の変化に伴う水素-粒界間の親和性の変化と，荷重負荷方向と粒界面との相対的な方位関係を考慮に入れるべきであろう．よく知られているように，BCC や FCC などの結晶構造に関わらず，結晶粒界は水素の優先的なトラップサイトや拡散パスとして作用する[69–71]が，そのような粒界と水素との

相互作用は粒界が持つ方位差や整合性，または Σ 値等によって変動し，ときに粒界に沿うき裂の発生や伝播挙動を変化させる[72–75]．Rath と Bernstein は電解水素チャージした純鉄中の粒界き裂発生挙動を応力無負荷状態で調べ，方位差が 20°以上の粒界でのみき裂が発生することを報告している[75]．本研究の場合，き裂周りでは部分的に極度の方位回転が生じていることから，個々の粒界が本来有していた方位差を正確に特定することは困難であるが，Fig. 2-9 (b)(d)に示す粒界き裂の大部分が彼らの報告と同様に方位差 20°以上の粒界であることは確認済みである．また，純 Ni や Ni 基合金においては多量のコヒーレント双晶（Σ3 界面）の導入で粒界破壊が抑制され靭性値が著しく向上する[73]一方で，Σ3 界面が同時に水素誘起き裂の優先的な発生サイトとして機能する[72]ことなども明らかとなっている．これらを含めた過去の研究を基に本研究でのケースを考えると，方位差が大きく空隙（Free volume）の多い結晶粒界，すなわち水素トラップ能の大きな粒界では上述の粒界格子脆化が大きな塑性変形の助けを必要とせずに発現し，結果として破面直下の転位組織発達レベルが弱くなったと考えるのが妥当であろう．さらに，粒界面が偶発的に荷重負荷方向と垂直に近い方向に配置されていれば，粒界に対する垂直応力成分が増加し，転位組織の発達に先んじて粒界格子脆化が促進されることも予想される．ただし，たとえそのような場合であっても，Fig. 2-8 で示したように粒界破面の直下には相当量の塑性変形の痕跡を示す転位セル構造が見られていたことを改めて強調しておきたい．このことは，今回確認されたすべての粒界破壊部において，水素の輸送や粒界への堆積を通して転位運動が重要な役割を担っていることを示唆しており，純鉄中の水素誘起粒界疲労き裂進展（ステージ I）が単純な脆性破壊ではないことを結論するものである．以上をまとめると，本研究で提案した粒界に沿う微小ボイドの結合モデルと，Robertson らが提案した HEDE と HELP の混合モデル[67]の両方が粒界破壊に寄与することになるが，その支配度は対象とする結晶粒界の特性や方向，あるいは水素のトラップエネルギー（局所水素量）に依存するものと考えられる．

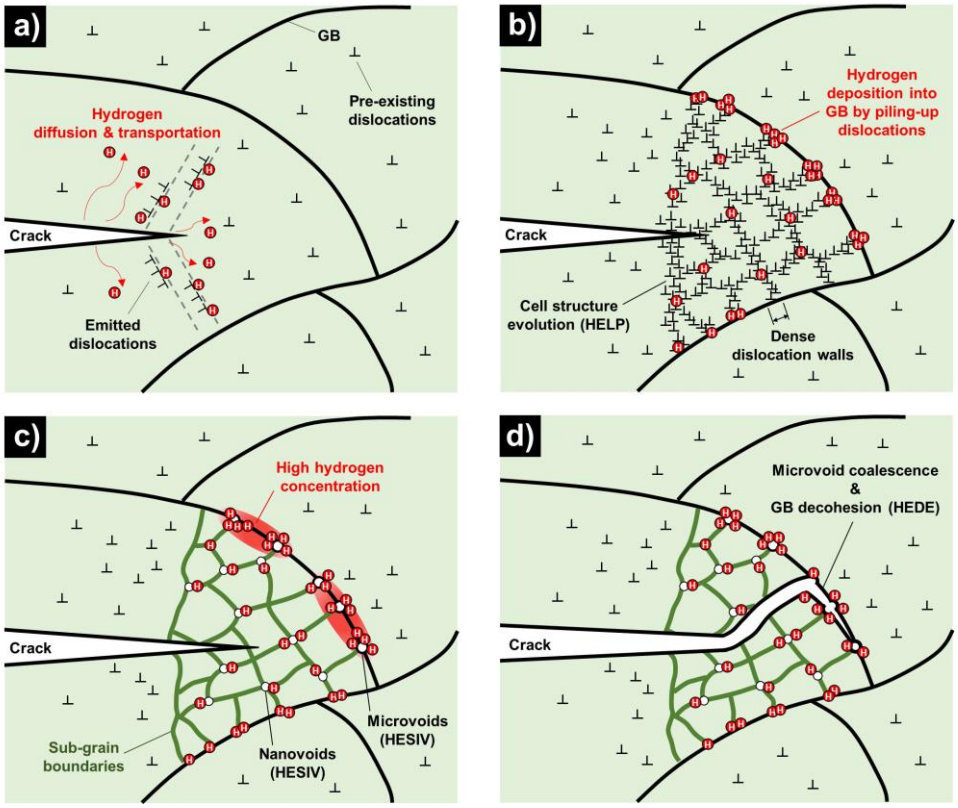


Fig. 2-12 Schematic illustrations of the IG crack propagation in pure iron at Stage I hydrogen-assisted FCG. (a) Dislocation emission from the crack tip source and hydrogen penetration through lattice diffusion and dislocation sweep-in. (b) Dislocation cell structure evolution and corresponding hydrogen deposition into GB. (c) Subgrain boundary formation and nano- or microvoid generation at region with a high dislocation density. (d) Crack propagation due to the microvoids coalescence and decohesion processes along the GB.

◆ステージⅠ疲労き裂進展における水素ガス環境のポジティブな効果

仮に純鉄中での粒界に沿う疲労き裂進展が上述した 2 つの機構（粒界微小ボイドの結合および HELP と HEDE のハイブリッド機構）により引き起こされるのであれば，き裂進展過程における粒界破壊の発生頻度は当然，材料中の水素濃度，言い換えれば水素ガスの圧力に依存しなければならない．この考えに基づけば，Fig. 2-5 で確認された粒界破面率の水素ガス圧力への依存性を合理的に説明することができる．すなわち，粒界破面率は 0.2，0.7，20 MPa 水素ガス中の順に増大し，20 MPa 水素ガス中では 50%程度の粒界破壊の発生に伴って，大気中よりも 2 ~ 3 倍速いき裂進展速度が計測される．しかしながらここで問題となるのは，0.2 MPa や 0.7 MPa の水素ガス中においても 20 ~ 30%程度の粒界破面率が検出されているにも関わらず，0.7 MPa 水素ガス中では大気中と同等，また 0.2 MPa 水素ガス中では大気中よりもやや遅いき裂進展速度が計測されている点である．このような矛盾を説明するためには，水素ガス環境が持つポジティブな側面とネガティブな側面の両方を考慮することが必要となろう．ここで，ネガティブな側面とは上記のように粒界破壊を促進してき裂進展を加速させる効果を指し，また一方でポジティブな側面とは今回実験に用いた水素ガスの純度が高く（99.999%），含有される酸素や水蒸気等の不純物量が極めて小さいことを指す．鉄鋼材料やアルミニウム合金において，これらの酸素や水蒸気等の成分が疲労き裂進展特性に対して無視できない影響を与えることは従来からよく知られており，真空中や不活性ガス中に対して大気中および湿潤環境中のき裂進展速度が高い値を示すことが頻繁に報告されている[76–78]．また，マクロな疲労き裂進展速度を変化させることに加え，試験環境中における酸素や水蒸気の有無はストライエーションの形状等，破面形態に対しても著しい影響を与える．McEvily らは真空中におけるオーステナイト系ステンレス鋼 AISI Type304 の疲労破面上のストライエーションが，大気中と比較して境界が不明瞭なものへと変化することを示し，そのような違いをき裂の開閉口挙動の観点から説明している[77]．彼らによれば，き裂面への酸素や水蒸気の吸着がない真空環境中ではき裂先端の開口量が大きくなり，この開口に伴う塑性変形が，先行する負荷サイクルにて形成されたストライエーションの境界を消滅させる．類似の結果はアルミニウム合金 6061-T6 の疲労き裂進展試験を 90 MPa の水素ガス中と窒素ガス中で行った井藤賀らの研究においても報告されている[78]．本研究における純鉄の場合も例外ではなく，これらの 2 つの傾向，すなわち疲労き裂進展の減速とストライエーション境界の不明瞭化は 0.7 MPa 窒素ガス中において明瞭に観察された（Fig. 2-4 (b)）．Fig. 2-13 には比較のため，大気中，0.7 MPa 窒素ガス中および 0.7 MPa 水素ガス中において $\Delta K = 12\ \mathrm{MPa \cdot m^{1/2}}$（ステージⅠ）にて形成された破面の詳細をもう一度示した．このうち，Fig. 2-13 (b)は Fig. 2-13 (a)中に白色の破線で囲んだ領域の拡大像であり，Fig. 2-13 (c)および(d)はそれぞれ，Fig. 2-4 (a)および(b)中に黒色の破線で囲まれた領域の拡大像に対応する．Fig. 2-13 (b)と(d)を比較すると，0.7 MPa 水素ガス中における粒内破壊部の破面様相は，0.7 MPa 窒素ガス中におけるそれと極めて類似しており，また大気中における明瞭なストライエーション状模様（Fig. 2-13 (c)）とは著しく異なることが容易に認識できる．上述のように，粒界破壊がき裂進展の加速をもたらすのに対し，窒素ガス中と水素ガス中における粒内破壊部の破面様相の類似性は，水素ガス中での粒内き裂進展経路が窒素ガス中と同様にき裂進展速度を大気中よりも減速させる効果を持つことを示唆するものである．すなわち，0.2 MPa 水素ガス中におけるき裂進展速度の僅かな低下は，このポジティブな効果がネガティブな効果を上回った結果であり，また 0.7 MPa 水素ガス中ではこれらの 2 つの効果が互いにバランスした結果，き裂進展速度が大気中と同等になったものと考えられる．

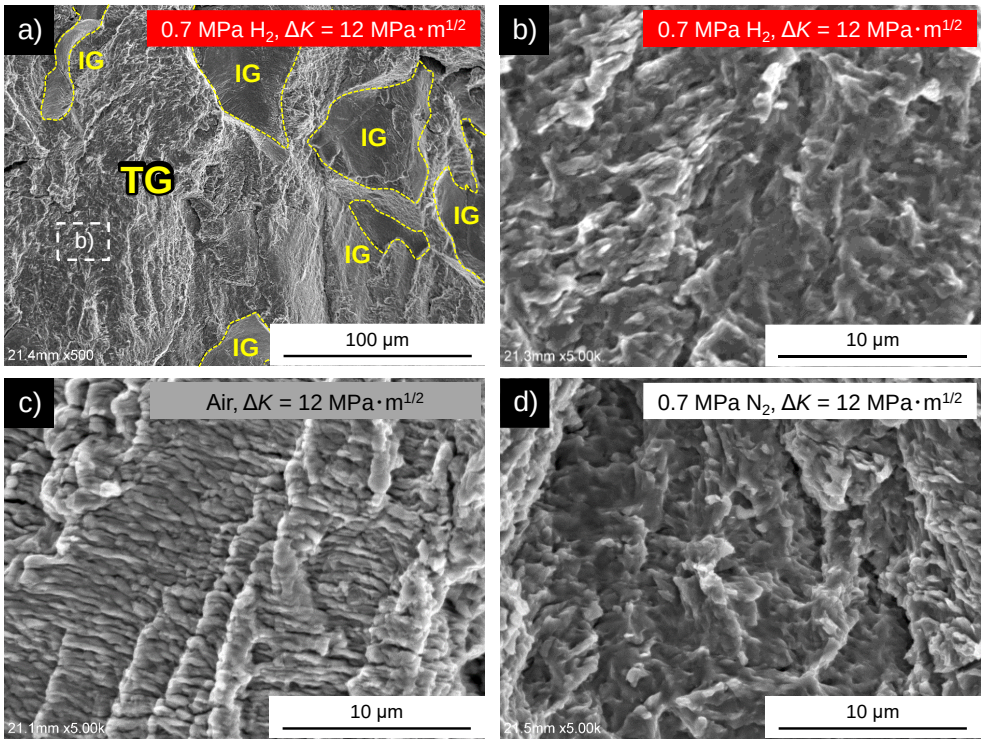


Fig. 2-13 SEM micrographs of the fracture surfaces formed in (a)(b) 0.7 MPa hydrogen gas, (c) air and (d) 0.7 MPa nitrogen gas at a ΔK value of 12 MPa·m$^{1/2}$. (b) Magnified view of the area surrounded by white dashed lines in (a). (c) and (d) Regions surrounded by black dashed lines in Fig. 2-4 (a) and (b), respectively. The crack growth directions are from bottom to top.

2.3.4 擬へき開破面の形成に伴う疲労き裂進展加速メカニズム

水素侵入に起因した転位組織発達の助長と，それに伴う粒界上での微小ボイド生成によって粒界破壊が促進されるステージ I に対し，30 倍程度のき裂進展加速が観測されたステージ II を象徴する破壊様式は，先述のように擬へき開（QC）破面であった．本節では，この擬へき開破面がステージ I とは全く異なるメカニズムによって形成され，水素がステージ I とは対照的な側面をもって純鉄の疲労き裂進展挙動へと影響を与えることを示す．

◆擬へき開破面上の脆性ストライエーションと試験片表面における変形様相

粒界破壊が高強度鋼の水素脆性破面を代表する[27–29]のに対し，擬へき開破壊は比較的低強度な鉄鋼材料の水素脆化を象徴する破面形態であり，疲労き裂進展試験のみならず引張試験や破壊靭性試験など広範な機械的試験において頻繁に観察される[6,79]．そもそも「擬へき開」という用語は，その破面の様相が低温脆性破壊によく見られるへき開破面と酷似しているものの，実際には破面方位が結晶学的に定まるへき開面に沿わないという一般的解釈の下に名付けられたものである[80]．BCC 鋼の疲労き裂進展で形成される擬へき開破面上の特徴の一つとして，き裂進展方向に対して垂直な脆性ストライエーションの存在[1,2,6,9]を第 1 章にて紹介し，それが純鉄中でも観察されることを 2.3.2 節で述べた．Fig. 2-14 に，例として本研究において 0.7 MPa と 90 MPa の水素ガス中で観察された脆性ストライエーションの拡大像を示す．これらの SEM 像中のストライエーション幅の平均値 s を測定したところ，0.7 MPa 水素ガス中ではおよそ s = 1.2×10^{-6} m，90 MPa 水素ガス中では s = 9.7×10^{-7} m であり，多少のばらつきはあるものの，いずれも対応する ΔK 値におけるマクロな疲労き裂進展速度と同オーダーの値を示した．この結果は，これらの脆性ストライエーションが 1 サイクルの負荷毎に形成されていることを示しており，従来

の炭素鋼を用いた報告例[6,9]ともよく整合するものである．

Matsuoka らと吉川らは低合金鋼 SCM435 や炭素鋼 SGP, SM490B 等を用いて水素チャージ下，または水素ガス中で疲労き裂進展試験を行い，擬へき開破面の形成とそれに付随したき裂進展の加速を，HELP 機構に立脚して水素がき裂先端への塑性変形の局所化を助長した結果であると解釈した[5,6,81]．彼らのこの考察は，試験片表面におけるき裂周辺の光学顕微鏡像上で，大気中よりも水素環境下での塑性変形痕がき裂の近傍に局所化して見えるという観察事実に基づいている．本研究ではこれら実用鋼の結果と純鉄中の挙動とを比較するため，まずは大気中，0.7 MPa 水素ガス中および 90 MPa 水素ガス中における ΔP 一定試験で進展させたき裂周辺の光学顕微鏡観察を実施した．Fig. 2-15 に，ΔK = 17 MPa·m$^{1/2}$ 付近に対応する試験片表面部の光学顕微鏡像を示す．大気中のき裂周辺で見られる塑性変形痕と比較して，0.7 MPa 水素ガス中の塑性変形痕はややき裂の近傍に局在化しているように見受けられ，また 90 MPa 水素ガス中においてその傾向はより顕著となった．これらの観察結果は炭素鋼 SM490B を用いた吉川らの結果[6]ともよく一致しており，マクロな疲労き裂進展挙動の一致と併せて，実用鋼中と純鉄中における破壊現象が等価であることを示唆している．

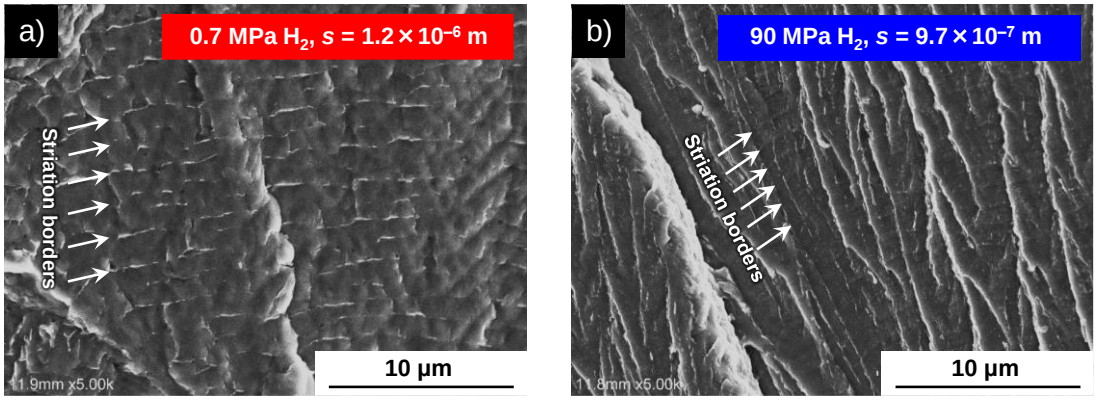


Fig. 2-14 SEM images of the brittle-like fatigue striations in (a) 0.7 MPa hydrogen gas at ΔK = 17 MPa·m$^{1/2}$ and (b) 90 MPa hydrogen gas at ΔK = 16 MPa·m$^{1/2}$ (Stage II), together with the average striation spacing, s in the insets. The crack growth directions are from bottom to top.

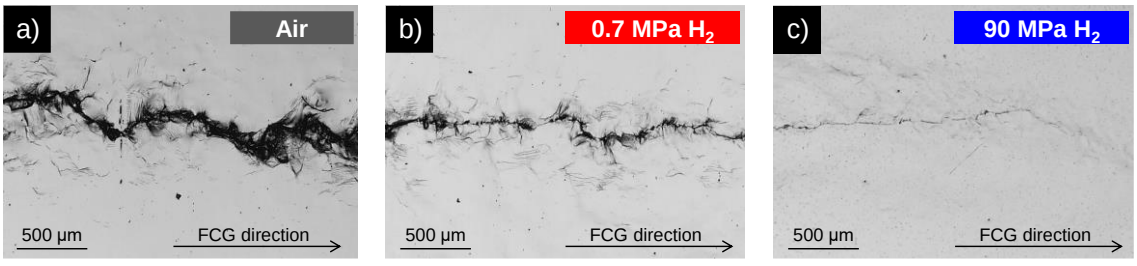


Fig. 2-15 Optical micrographs of the side surfaces of CT specimens after ΔP-constant tests in (a) air, (b) 0.7 MPa hydrogen gas and (c) 90 MPa hydrogen gas in Stage II FCG regime ($\Delta K \approx$ 17 MPa·m$^{1/2}$).

◆EBSD および ECCI によるき裂周辺変形組織の観察

試験片表面の観察に引続きステージ II における破壊メカニズム解明に向け，ステージ I にて用いた手法と同様の手順にて ΔK 一定試験（ΔK = 17 MPa·m$^{1/2}$）を行い，試験片板厚中央部の解析を EBSD と ECCI 法により行った．なお，ステージ II における ΔK 一定試験の代表試験環境としては，大気中，0.7 MPa 水素ガス中および 90 MPa 水素ガス中の 3 環境を選定した．これら ΔK 一定試験の結果を Fig. 2-3 上にプロットしているが，いずれの環境下においても，ΔK 一定試験中のき裂進展速度は ΔP 一定試験中の速度と良い対応を示した．

試験片表面の観察結果が，Matsuoka らや吉川らが低合金鋼および炭素鋼について示した結果と同様である一方，板厚中央部に対する EBSD 分析は，き裂先端への塑性変形の局所化という彼らの仮説とはかけ離れた一面を見せた．Fig. 2-16 に，大気中と 0.7 および 90 MPa 水素ガス中におけるき裂周辺の結晶方位マップならびに GROD マップを示す．なお，これらの EBSD 観察におけるビームステップサイズは 1.0 μm とした．ステージ I における粒界破壊に対し，ステージ II におけるき裂進展経路は大気中，水素ガス中ともにすべて結晶粒内である．大気中のき裂周辺では，き裂面から 50 ~ 100 μm の領域において最大で 30°を超える結晶方位差が確認されるのに対し，0.7 MPa 水素ガス中ではそのような結晶方位差を生じている領域のサイズが大気中と比べると明らかに減少している．また 90 MPa 水素ガス中においては，有意な結晶方位差が見られる領域はき裂が結晶粒界を横切るいくつかの部分を除き，き裂周辺に全く観察されなくなった．この結果は，ステージ II のき裂進展領域では水素が塑性変形をき裂近傍に局所化させるのではなく，塑性変形そのものの量を減少させ，脆性的なき裂伝播を促進していることを示唆するものである．また，大気中のき裂が各結晶粒内で湾曲・分岐を繰り返しながら進展しているのに対し，水素ガス中のき裂は直線的であり，特に 90 MPa 水素ガス中でその傾向が強いことに注目されたい．このような直線的なき裂進展経路の正体を調べるため，Fig. 2-16 (e)(f)にはそれらの位置に対応する結晶粒の単位格子を白色にて示した．これらの単位格子とき裂面との比較から，直線的き裂進展経路は{100}結晶面，すなわち BCC 結晶のへき開面と近い方位にあることが判明した．

Fig. 2-17 に，Fig. 2-16 (a)~(c)中に黒色の破線で囲まれた領域の ECCI 観察結果を示す（加速電圧 30 kV）．大気中のき裂周辺では，ステージ I における破面直下の TEM 観察でも見られたように，互いに有意な結晶方位差を持った転位セルや亜結晶粒組織，マイクロバンド状組織が形成されており，これらが ECCI 像上に微細なコントラスト変化を生んでいる．一方で 0.7 MPa 水素ガス中では部分的に結晶方位差に起因したコントラスト変化が認められるものの，大気中のような微細化された変形組織は観察されない．さらに，90 MPa 水素ガス中のき裂周辺では，この分解能での ECCI 観察において塑性変形の痕跡はほとんど認められなくなった．また，Fig. 2-17 (b)(c)中に黄色矢印で示しているように，結晶粒を横断するような直線的なき裂進展経路を，ECCI 観察ではより鮮明に観察すことができる．同図中には EBSD 分析から同定した{100}面のトレースを示しているが，トレースとき裂面との比較から，これらのき裂進展経路が{100}面に沿うことが改めて確認できる．以上の結果を踏まえると，ステージ II におけるき裂周りの塑性変形量の減少，および 30 倍程度の疲労き裂進展の加速は，従来説のような塑性変形の局所化というよりはむしろ，上述のような部分的にへき開面に沿う破壊を伴ったミクロな脆性き裂伝播により引き起こされたと考えるのが妥当であろう．

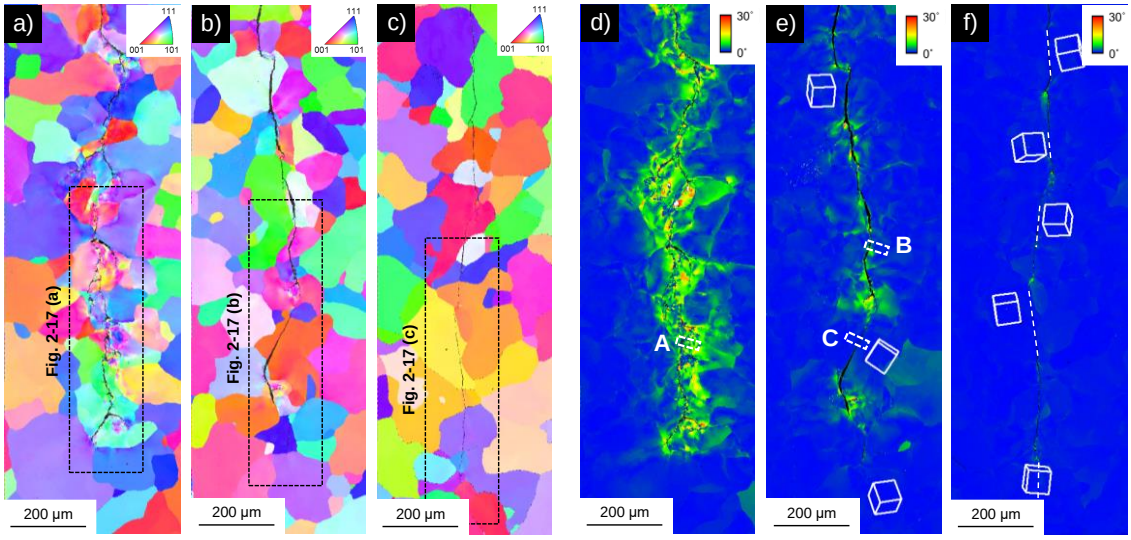


Fig. 2-16 Crystallographic orientation maps and corresponding GROD maps around the mid-thickness fracture paths in (a) and (d) air, (b) and (e) 0.7 MPa hydrogen gas, and (c) and (f) 90 MPa hydrogen gas at the ΔK value of 17 MPa·m$^{1/2}$. The crack growth directions are from top to bottom.

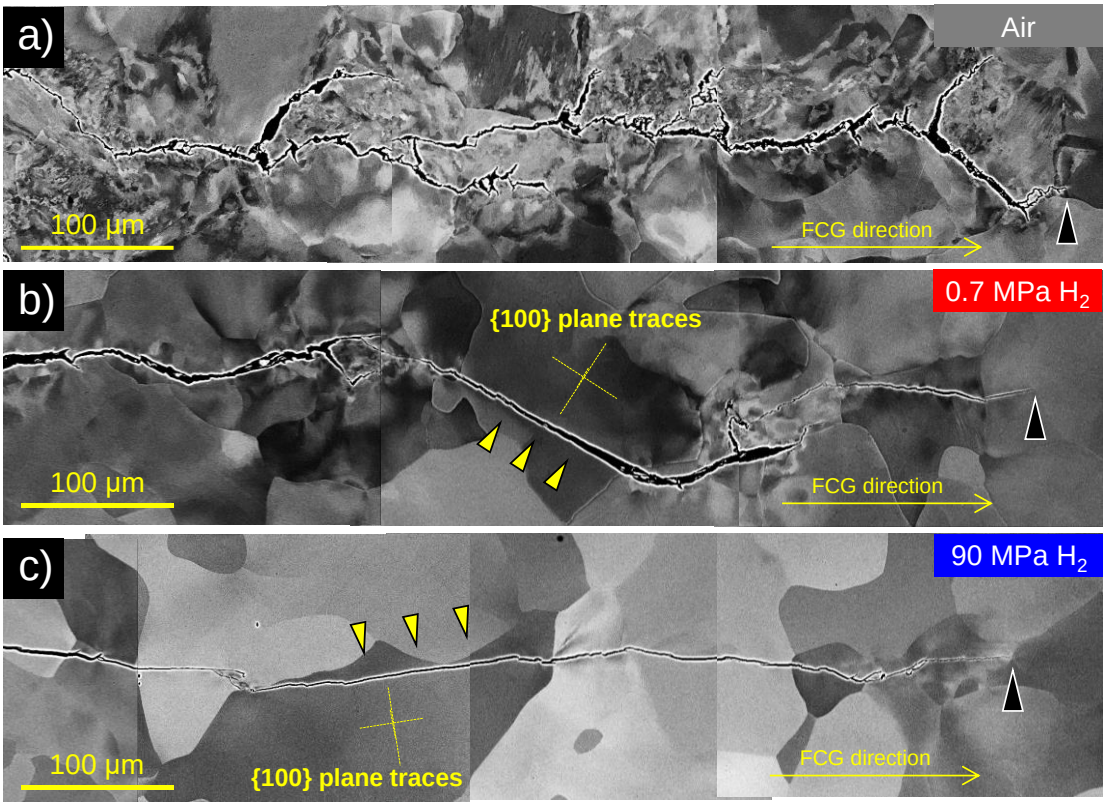


Fig. 2-17 ECCI images around the mid-thickness fracture paths in (a) air, (b) 0.7 MPa hydrogen gas, and (c) 90 MPa hydrogen gas. The captured areas correspond to the regions surrounded with black dashed lines in Fig. 2-16 (a)~(c). The black arrowheads indicate crack tip positions, while the yellow arrowheads show the fracture paths seem to be along cleavage plane. The crack growth direction is from left to right.

◆擬へき開破面直下における転位構造

Fig. 2-16 および Fig. 2-17 で観察された巨視的スケールでの変形組織とよりミクロな転位組織との対応を明確にするため，ここでは EBSD と ECCI 分析に用いた観察面から FIB 加工により薄膜サンプルを採取し，STEM による観察を実施した．Fig. 2-16 (d)(e)に，TEM 観察用サンプルの採取個所を白色の矩形枠で示す．大気中のき裂周辺からは 1 か所（Fig. 2-16 (d)中 A 部），0.7 MPa 水素ガス中のき裂周辺からは 2 箇所（Fig. 2-16 (e)中 B および C 部）のサンプル採取を実施した．また，水素ガス中におけるき裂に関しては，GROD マップ上で若干の結晶方位差が見られる部分（Fig. 2-16 (e)中 B 部）と方位差が全く見られない部分（Fig. 2-16 (e)中 C 部）の 2 箇所をサンプル採取箇所として選択した．

Fig. 2-18 に，共同研究者の Birenis らによって撮影された，上記 3 つの薄膜サンプル中に見られる転位組織の暗視野 STEM 像を示す（電子線加速電圧：200 kV）[82]．同図中に白色の破線で示しているサンプルの端部は，それぞれのサンプル採取個所の破面に対応する部分である．ステージ I における観察（Fig. 2-7 (d)）や ECCI 観察（Fig. 2-17 (a)）でも見られたように，大気中における転位組織は非常によく発達した転位セル組織や亜結晶粒組織で代表され，セルの内部には不均一に分布した低密度の転位群が観察される（Fig. 2-18 (a)）．この場合，破面の直下約 3 μm の領域では 500 ~ 1000 nm 程度の比較的微細なセル組織が分布しており，それより深い領域では粗大なセル構造や一方向に伸びた高密度転位壁などが観察された．一方で 0.7 MPa 水素ガス中でも，若干の結晶方位差が EBSD で検出される部分（Fig. 2-18 (b)）においては，大気中で見られる転位組織とそれほど大きな相違は認められない．しかしながら特筆すべきは，き裂がへき開面に近い方位を示していた Fig. 2-16 (e)中の C に該当する部分の転位組織である（Fig. 2-18 (c)）．この部分では，破面の極近傍においてさえ上述した転位セルや亜結晶粒等の発達した組織は全く観察されず，サンプルの全範囲において独立した転位群やタングルした転位群がランダムな配列をとっている様子が見受けられた．この結果は，Fig. 2-18 (c)に示すサンプル中の塑性変形の発達レベルが上記 2 つのサンプルに比べて著しく低いことを示しており，対象とする部分に GROD マップ上や ECCI 像上で塑性変形痕が確認できないことは，方位差を生じるような転位壁，亜粒界等の境界（GN 境界）が形成されていないことからも合理的に説明されよう．また Fig. 2-18 (c)中には，同一視野に対し，平行電子線を用いて[001]晶帯軸から取得した電子線回折パターン（SADP）を示す．得られた回折スポット間の逆格子空間上での距離を測定し，純鉄における各格子面間隔と比較しながら，[200]方位に対応する逆格子ベクトル（$\boldsymbol{g}$ ベクトル）を求めた．Fig. 2-18 (c)に示すように，[200]方向の $\boldsymbol{g}$ ベクトルとサンプル上の破面とは互いにおおよそ垂直な関係にあり，この部分の破面方位が{100}に近いものであることを改めて証明している．

板厚中央部の研磨面からのサンプル採取に加え，本研究では ΔK 一定試験に用いた試験片の破面上からもサンプルを採取し，同様の観察を実施した．サンプルの採取個所として，大気中試験後の試験片については延性ストライエーションの直下を，また水素ガス中の試験片については脆性ストライエーションが観察される平坦な擬へき開破面を選定した．Fig. 2-19 に，大気中，0.7 MPa 水素ガス中および 90 MPa 水素ガス中のステージ II に該当する破面直下の転位組織の暗視野 STEM 像を示す（電子線加速電圧：300 kV，Birenis らによる[83]）．大気中の破面直下における転位組織は，先の観察でも見られたように明瞭な境界を持ったセル構造を形成している．一方で，水素ガス中では，0.7 および 90 MPa ともにそのような発達した転位組織は Fig. 2-18 (c)の結果と同様に認められず，個々の転位群がランダムに絡み合った組織が観察された．ここで，0.7 MPa 水素ガス中と 90 MPa 水素ガス中の転位組織を比較すると，90 MPa 水素ガス中の方が転位密度が高いように見受けられるが，これらのサンプル中に含まれる転位の量はサンプルの厚さに依存しており，単純に比較されるべきではないことに注意されたい．実際に TEM 内にて電子エネルギー損失分光法（Electron energy loss spectroscopy; EELS）によりこれら 2 つのサンプルの厚さを測定したところ，0.7 MPa 水素ガス中のサンプルでは約 160 nm であり，90 MPa 水素ガス中のサンプルでは約 250 nm であることが確認されている．すなわち，90 MPa 水素ガス中の方がサンプルの奥行方向に対して含まれる転位の量が多く，結果として電子線を透過させた際により多くの転位が像中に写り込んだものと考えられる．今回の観察結果において重要なのはあくまでも，大気中に対する水素ガス中の転位組織の発達レベルの低さであることを改めて強調しておく．また一方で，大気中の破面が凹凸の激しい形状をしているのに対し，水素ガス中の破面はい

ずれも極めて平坦であることも注目すべき点である．これらのサンプルに対し，上記と同様の方法にて SADP（晶帯軸：[011]）を取得したところ，破面方位はいずれも{100}に極めて近いことが確認された．

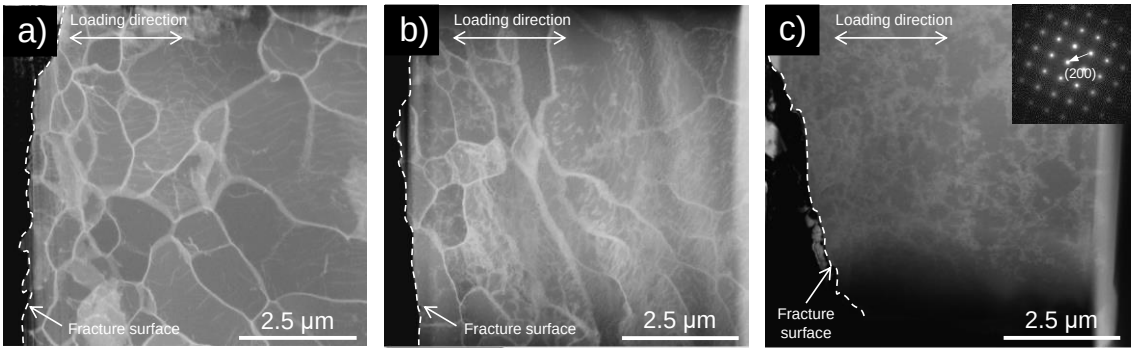


Fig. 2-18 Dark-field STEM micrographs of the dislocation structures in the samples fatigued in (a) air and (b)(c) 0.7 MPa hydrogen gas at the ΔK value of 17 MPa·m$^{1/2}$. (a), (b) and (c) correspond to the positions marked as A, B and C in Fig. 2-16 (d) and (e), respectively. The SADP acquired form [001] zone axis is indicated in (c). The crack growth direction is perpendicular to the picture plane [82].

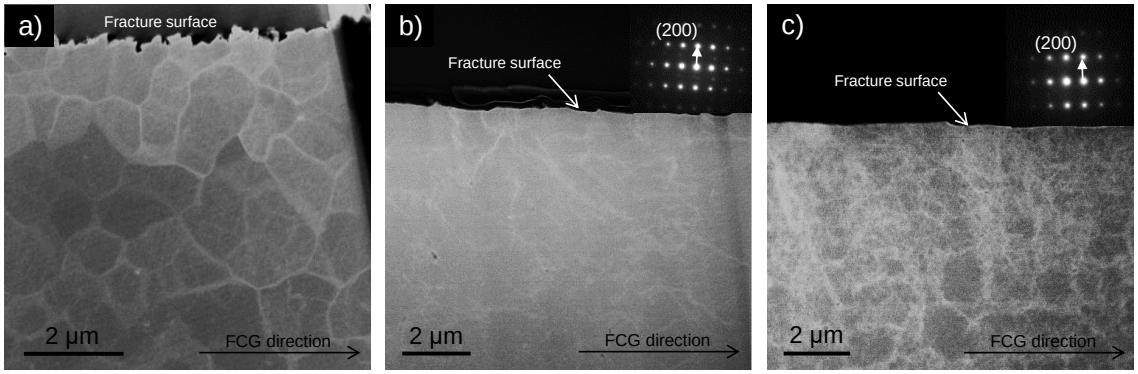


Fig. 2-19 Dark-field STEM micrographs of the dislocation structures immediately beneath the fracture surfaces of the samples fatigued in (a) air, (b) 0.7 MPa hydrogen gas, and (c) 90 MPa hydrogen gas at the corresponding ΔK value of 17 MPa·m$^{1/2}$. The SADPs acquired from the [011] zone axis are indicated in the insets in (b) and (c) [83].

◆擬へき開き裂の進展メカニズムと脆性ストライエーションの形成機構

2.3.2 節でも述べたように，本研究におけるマクロな疲労き裂進展曲線（Fig. 2-3）と破面観察（Fig. 2-4）の結果では，擬へき開破面の形成開始点とステージ I からステージ II への遷移点は互いに非常に良い対応を示した．また，ステージ I の粒界破面が水素ガス圧力に依存して面積率の変化を示す（Fig. 2-5）のに対し，ステージ II では水素ガス圧力に関わらず破面のほぼ 100%を擬へき開破面が占めるようになり，き裂進展加速率が約 30 倍で上限を示すことも確認されている．これらのことから，ステージ I のき裂進展加速率が粒界破面の割合に依存するように，遷移域やステージ II においても，き裂進展加速率を支配しているのは破面上の擬へき開破壊の割合であると考えられる．すなわち，ステージ II におけるき裂進展加速率に水素ガス圧力への依存性が見られないことは，ステージ II への遷移が終了した段階で，擬へき開破面率が既に 100%に到達してしまっていることから合理的に説明される．その一方で，水素ガス圧力の増加は擬へき

開破面の生成そのものを容易にし，結果としてステージ II 遷移の下限界応力拡大係数幅 ΔK^{T} を小さい値へと変化させた（Fig. 2-3）．

先にも述べたように，BCC 鋼中における擬へき開破面の形成を伴った疲労き裂進展加速機構を詳細に考察した研究例としては，Matsuoka らや吉川らによる研究[5,6,81]が挙げられる．彼らは水素環境下で進展させた数種の低合金鋼や炭素鋼の疲労き裂周辺の観察を行い，彼ら独自のモデル，水素助長疲労き裂継続前進機構（Hydrogen-induced successive fatigue crack growth; HESFCG）を提案した．彼らのモデルはき裂先端への水素の集積とそれによるミクロな転位運動の促進を伴う，いわゆる HELP 機構に立脚したものである．一般に，不活性環境下や大気中における延性ストライエーションを伴った疲労き裂の進展機構は，Bichler や Pippan が提案したような，交互すべりによるき裂鈍化と逆すべりの繰り返しモデルによって説明されており[84]，Fig. 2-20 (a)に示すのはその模式図である．まず，負荷の開始と同時にき裂先端からはせん断応力が最大となるき裂面から約 70°の方向に転位の射出が生じ，これによる交互すべりがき裂先端の塑性鈍化をもたらす．この際，最大荷重点ではき裂先端にストレッチゾーンと呼ばれる鈍化の痕跡が生じ，き裂はストレッチゾーンの幅（Stretch zone width; *SZW*）をき裂進展方向に投影した分だけ進展する．また，その後除荷過程に入るとき裂先端に形成された塑性域が周囲の弾性域から圧縮を受けることによって逆すべりが生じ，き裂先端は閉口する（塑性誘起き裂閉口）[85]．このようなき裂の開口と閉口という一連のプロセスを負荷サイクル毎に繰返すことによって，大気中では明瞭な境界を持った延性ストライエーションが形成される．一方で Fig. 2-20 (b)は松岡らが提案した HESFCG モデルの模式図である[81]．水素ガス中や水素チャージを施した試験片では，負荷過程において応力誘起拡散やき裂面からの侵入・拡散を経て水素がき裂先端に集積することが想定され，このようにしてき裂先端へと濃化した水素は HELP 機構[53]に基づいてき裂先端の局所的な領域内での転位運動を助長する．すなわち，水素の存在下ではき裂先端での塑性変形の総量は大気中と同じであるが，大気中のように 1 つのすべり帯によるき裂の鈍化が進行する以前に次のすべり帯が次々と作動し，結果的にき裂は鋭い先端形状を保ったまま局所的な塑性変形を伴って進展することとなる．また，き裂の開口量が少ないがために除荷過程での逆すべり量も小さく，故に水素ガス中では Fig. 2-14 で示したような，境界が不鮮明で脆性的な特徴を持ったストライエーションが形成される．このような彼らのモデルは，Beachem や Tabata が破面観察やその場 TEM 観察を基に提唱したモデル[53,86]とも共通するものである．この HESFCG モデルの詳細については，松岡らの一連の研究結果[5,6,81]を参照されたい．

本研究で行った光学顕微鏡観察においても松岡らや吉川らの報告[6]と同様に，水素ガス中のき裂周辺では大気中と比較して塑性変形痕がき裂の近傍に局所化するような様相が認められた（Fig. 2-15）．しかしながら，本研究で明らかにしたより重要な事項は転位組織の発達レベルの低下やへき開面に沿うき裂伝播（Fig. 2-16~2-19）など，EBSD，ECCI および TEM 観察によりこれまでの光学顕微鏡観察とは全く異なる現象が認められたことである．先述のように，これらの結果は，塑性変形の局所化ではなく塑性変形量そのものの減少，言い換えればミクロな脆性き裂伝播が水素ガス中でのき裂進展加速を支配していることを物語っている．従来研究で行われてきた試験片表面の観察と本研究で実施した板厚中央部の観察の決定的な違いは，観察対象としている部分の応力状態にあると考えられる．すなわち，試験片表面における応力状態が平面応力であるのに対し，板厚の中央部では平面ひずみ状態が支配的となる．このような平面ひずみ状態下では，塑性拘束により見かけの降伏応力が周囲の材料に対して上昇していることに加え，静水圧応力成分の増大によってより多くの水素が凝集し，試験片表面とは異なる破壊現象をもたらすことも十分に想定される．実際に Chen らは板厚を 1 ~ 5 mm 程度の範囲で変化させた Fe-3%Si 合金の単結晶試験片を水素ガス中で定荷重試験にかけ，板厚の大きい試験片ほど破壊靭性値（K_{IH}）が低下することや，板厚中央の平面ひずみ部がへき開き裂の優先的な発生サイトになることなどを報告している[87]．彼らの結果と本研究の結果は，板厚中央部で生じる現象に着目することの重要性を示しており，水素ガス中でのき裂進展メカニズムを議論する際に試験片表面で生じる現象のみが取り上げられるべきではないことを強調している．

破壊がへき開面，つまり原子間結合力が最も弱い結晶面に沿うという本研究におけるき裂進展機構は，単純に考えると Troiano や Oriani が提唱した格子脆化理論[68,88]に基づいて説明可能であるように思われ，実際に純鉄においても水素が{100}面に沿う破壊を助長し，それがへき開応

力の低下によるとする説が Kimura らにより提案されている[89]．しかし，格子脆化説に基づいてステージ II のき裂進展を議論する際に不可解な点は，水素ガスの圧力に依存せず，き裂進展加速率が 30 倍という一定値に収束していることである．格子脆化説の考え方では，原子間結合力の低下量は材料中の水素濃度に依存する[68,90]．したがって，仮に格子脆化が支配要因となってステージ II のき裂進展をもたらしているのであれば，き裂進展加速率は水素ガス圧力に依存して増大しなければならない．一方で，本研究で見られたようなき裂先端の塑性変形量の低下を別の観点から説明した考え方が，最近 Hajilou らによって提案されている[91]．彼女らは Fe-3%Si 合金単結晶の微小片持ち梁曲げ試験を電解水素チャージしながら行い，本研究と同じように EBSD 分析を使ってき裂先端での塑性変形の挙動を評価した．彼女らの仮説によれば，静水圧応力によって水素濃度が極度に上昇したき裂先端では水素によって転位が固着され，塑性緩和が抑制された結果へき開き裂の伝播が生じ易くなる．また，Song と Curtin は MD 計算を用いて純鉄中の水素脆性き裂の伝播を原子レベルでシミュレーションし，き裂周辺で水素が濃化した領域におけるミクロな相変態（FCC および HCP 相への変態）とそれに付随した転位射出の抑制により，き裂の進展がへき開へと遷移することを示している[92]．さらに，Hinotani らはへき開面に沿う純鉄中の水素脆性き裂の伝播を，{100}面上に生成された不動転位が水素により安定化された結果であると考察している[93]．互いに多少の違いはあるにせよ，これらのモデルはいずれもき裂先端での転位運動が水素により抑制されるという共通した観点に基づいており，本研究のような塑性変形量の減少を伴ったき裂進展機構を合理的に説明している．また後述のように，水素濃度に依存した転位の易動度上昇と低下の変遷という観点に立脚すれば，ステージ I から II への疲労き裂進展挙動の遷移を矛盾なく解釈することが可能である．

ミクロな延性破壊に基づいた松岡らのモデル[5,81]に対し，へき開破壊による脆性ストライエーションの形成機構を論じたのは Marrow らである[2]．彼らはフェライト系ステンレス鋼やフェライト-オーステナイト 2 相ステンレス鋼中で見られる擬へき開破面と脆性ストライエーションに関し，Fig. 2-20 (c)に示すような形成メカニズムを提案した．彼らの説ではき裂先端に導入された高密度の転位と静水圧応力場によって水素が可逆的にトラップされ，このようにして濃化した水素が局所的な原子間結合力を低下させることでミクロなへき開き裂伝播が生じる．この説を裏付けるため，Marrow らは 79～146°C の比較的高温の水素ガス中で検証実験を行い，室温の水素ガス中より疲労き裂進展の加速が緩やかになることを示した．この結果は，高温中ではき裂先端に導入された転位の水素トラップ能が低下し，トラップサイト占有率が低下することに起因すると解釈されている[2]．また，松岡らや Marrow らのモデルのいずれとも異なる脆性ストライエーション形成機構として，Nishikawa らのモデルが挙げられる[9]．彼らのモデルは Fig. 2-20 (d)に示すように，転位同士の相互作用によるき裂先端での点欠陥導入と，それらの水素による安定化，それに続く微小ボイドの合体というプロセスで 1 つのストライエーションが形成されるとするものであり，Lynch が提案した AIDE 機構[94]とも共通する．しかしながら，Nishikawa らの一連の研究では，そのようなき裂前縁での微小ボイドの形成を示す実験証拠は残念ながら示されていない．き裂の進展をもたらす要因がへき開や微小ボイドの結合であるという点で，Marrow らと Nishikawa らのモデルは松岡らのモデルとは大きく異なるが，いずれもき裂先端で相当量の塑性変形を必要とするという観点で見ると，これら 3 つのモデルに大きな違いはない．少なくとも，本研究で見られたような転位組織の発達をほとんど伴わない脆性的き裂伝播を，これらの従来モデルに基づいて説明することは困難であろう．

以上，本研究で得られた観察結果と従来研究における解釈を踏まえ，ここでは Fig. 2-20 (e)に示す模式図と共に，以下のような水素ガス中でのステージ II（特にへき開破壊部）における疲労き裂進展機構を提案する．

1. 負荷の開始と同時に，き裂先端では転位の射出に伴う交互すべりにより僅かなき裂の開口が生じ，この際の開口の痕跡が脆性ストライエーションの境界を形成する．
2. 1 の過程において，主き裂の先端では最大静水圧応力場が形成され，材料内部の水素やき裂面から侵入した水素は，この低化学ポテンシャル領域へと応力誘起拡散により凝集する．
3. 1 の過程で射出された転位や，予めき裂周辺に点在していた転位は 2 の過程で凝集した水素によって固着され，これによりき裂先端ではき裂鈍化による塑性緩和が困難になる．

4. 以上のプロセスによりき裂の先端領域で塑性変形が抑制された結果，主き裂の先側ではへき開破壊に要する垂直応力が局所的に達成され，ミクロなへき開先行き裂が発生する．
5. 最終的に，へき開先行き裂と主き裂との合体が，き裂を 1 サイクル毎に先へと進展させる．

この機構は，最終的なき裂の進展がへき開破壊により引き起こされるという視点では Marrow らのモデルと一致しており，また脆性ストライエーションの境界が微視的なき裂鈍化の痕跡であると仮定している点では Nishikawa らのモデルとも整合している．しかしながら先行研究におけるモデルとの最大の相違点は，Fig. 2-20 (e)のモデルではき裂先端で強度の塑性変形が生じることを必要としていない点であり，この仮定は先述のように Fig. 2-16 ~ Fig. 2-19 で示した観察結果から支持されるものである．

◆ステージ II における疲労き裂進展速度の試験周波数依存性

Chen と Gerberich は，{100}面をき裂面と平行に配置した Fe-3%Si 単結晶試験片を用いた実験を水素ガス中で行い，Fig. 2-20 (e)に示した機構と類似のメカニズムで脆性ストライエーションが形成されることを報告している[95]．しかしながら，Chen らの研究と本研究が根本的に異なるのは，彼らのき裂進展試験が静的荷重の下で行われている（定荷重試験）のに対し，本研究での実験が動的荷重負荷（繰返し負荷）にて実施されている点である．Chen らの説明では，Fig. 2-14 のようなストライエーション状模様は時間依存型の不連続き裂伝播によって形成され，その間隔はへき開き裂の発生個所となるサイトへの水素の拡散速度と，き裂そのものの進展速度との競合により決定される（詳細は第 1 章を参照）．一方，水素ガス中での疲労き裂進展における BCC 鋼の脆性ストライエーションが，時間依存ではなくサイクル依存の機構で形成されることは既知の事実であり，吉川らや Nishikawa らは試験周波数を変化させた実験や，高荷重と低荷重を交互に負荷する疲労試験によりそれを確認している[6,9]．本研究においても，純鉄の擬へき開破面上に形成される脆性ストライエーションの幅は Fig. 2-14 で示したようにマクロな疲労き裂進展速度とおおよその一致を示した．この結果は，従来研究で用いられている BCC 鋼と同様に，純鉄中においてもき裂の進展が時間依存ではなくサイクル依存で決定されていることを示唆するものである．ここでは，純鉄中のステージ II 疲労き裂進展が負荷速度に依存しないサイクル依存型であることを証明するために，0.7 MPa 水素ガス中と 90 MPa 水素ガス中において，試験周波数を 0.01 ~ 5 Hz の範囲で変化させた ΔK 一定試験（$\Delta K = 17\ \mathrm{MPa \cdot m^{1/2}}$）を行った．Fig. 2-21 に，大気中に対する水素ガス中の疲労き裂進展速度の比率（$(\mathrm{d}a/\mathrm{d}N)_{\mathrm{H2}}/(\mathrm{d}a/\mathrm{d}N)_{\mathrm{air}}$）を，試験周波数に対して整理したグラフを示す．0.7 MPa 水素ガス中におけるき裂進展速度は 5 Hz において大気中とほぼ等しく，0.01 ~ 1 Hz では大気中に対し 10 倍前後であり，相互に大差のない値を示した．また，90 MPa 水素ガス中においても，0.01 ~ 1 Hz の範囲でき裂進展加速率に大きな変動は見られなかった．すなわち，ストライエーション幅の測定結果からも予測されたように，Fig. 2-21 に示す結果は，純鉄中のステージ II における疲労き裂進展が負荷速度に依存しないサイクル依存型であり，Fig. 2-14 で示した脆性ストライエーションが 1 サイクルの負荷毎に形成されたものであることを結論している．

松岡らは配管用炭素鋼 SGP の片側切欠き付き試験片を 20 mass % NH_4SCN 溶液中へ浸漬した後に過大荷重を負荷してストレッチゾーンを形成させる実験を行い，水素をチャージした場合にはストレッチゾーンが平坦となり，よりき裂進展方向に近い方向へと形成されることを示した[81]．通常の大気中の場合，Fig. 2-20 (a)にも示したように，ストレッチゾーンはき裂進展方向と傾斜した方向へと形成されるものである．しかしながら，そのようにストレッチゾーンの形成角度が変化するものの，彼らの実験では水素未チャージと水素チャージ材で形成されるストレッチゾーンの幅（*SZW*）そのものにほとんど変化は見られていない．先述のように，彼らが提唱した HESFCG モデルに基づけば，疲労き裂進展過程において大気中と水素ガス中のいずれにおいてもき裂先端での塑性変形の総量は変わらず，これらの塑性変形がき裂の鈍化，あるいは進展のいずれに寄与するかによってき裂進展速度が決定される[5,81]．以上の実験結果から松岡らは，たとえ水素環境下においても，疲労き裂が 1 サイクル中に破壊力学的に決まるストレッチゾーンの大きさを超えて進展することはなく，これが水素ガス中の疲労き裂進展がサイクル依存型の挙動を示す理由であると述べている．このように水素ガス中におけるサイクル依存型の疲労き

裂進展が微視的な延性破壊を前提として議論されてきたのに対し，本研究で確認されたのは，ミクロな破壊機構が脆性的であるにも関わらずマクロなき裂進展挙動は安定的（サイクル依存）であるという，相互に矛盾する結果であった．残念ながら，この矛盾をもたらす要因については本研究の範囲内で明らかにできておらず，今後の課題としてマクロな破壊挙動とミクロなき裂進展機構をリンクさせるための検討が必要である．

2.3.5 き裂先端における転位運動の助長・抑制によるステージⅠからⅡへの遷移機構

本節の最後に，2.3.1 ~ 2.3.4 節で示した結果と考察に基づいて，水素ガス中で見られる純鉄の疲労き裂進展挙動を Fig. 2-22 のような形で模式図にまとめた．まず 2.3.3 節で述べたように，比較的 Δ*K* の小さい領域を支配するのは，粒界破壊を伴ったき裂進展であった（Mechanism 1）．この領域では，水素による転位組織発達の促進効果と結晶粒界への微小ボイドの形成が決定メカニズムとなり，大気中に対して数倍という比較的緩やかな加速率で結晶粒界に沿ってき裂が進展する．また，き裂進展加速率が水素ガスの圧力に依存して変化するところも，低 Δ*K* 域でのき裂進展が持つ特徴であった．一方，2.3.4 節で対象とした比較的高 Δ*K* 域では，水素がき裂先端での塑性変形量を劇的に減少させ，き裂が転位組織の発達を伴わずに脆性的に伝播すること（Mechanism 2），また水素の圧力に関係なく加速率が 30 倍程度の一定値を示すことを述べた．Fig. 2-3 で見られた水素ガス中での 2 段階のき裂進展挙動は，これら 2 つのき裂進展メカニズムのプロセスコンペティションの結果生じたものであろう．また，Mechanism 1 によるき裂進展は上述のように相当量の塑性変形を伴うものであることから，破面上の特徴が粒界破壊という一見脆性的なものであっても，そのマクロなき裂進展速度への影響は比較的小さい．これに対し塑性変形をほとんど伴わない Mechanism 2 のき裂進展領域では，大気中と比較してき裂先端の塑性変形に費やされるエネルギーが大きく減少することから，顕著なき裂進展速度の増加が生じたものと考えられる．現時点で得られているデータを基に上記 2 つの破壊機構の遷移を定量評価することは難しいが，以下では従来研究で提案されている水素と転位の相互作用に関する種々の説に基づき，Mechasnim 1 から 2 への変化を定性的に議論することとする．

Mechanism 1 から 2 への遷移を議論する際に最大の要点となるのは，水素による転位運動の助長と抑制という相反する二面性をどのように考えるかである．Taketomi らは MD 計算を用いた純鉄中の{112}<111>刃状転位と水素との相互作用の解析[96]や，転位動力学計算によるモード II き裂周辺の刃状転位の運動シミュレーション[97]をベースに，き裂先端における水素脆化機構を考察した．これらの解析では低水素濃度・低応力・低負荷速度の状態で水素による転位運動の促進が見られ，高水素濃度・高応力・高負荷速度において硬化が確認されることから，彼らは前者の条件において HELP や HESIV 機構に基づいた延性破壊が促進され，他方で後者の条件下では HEDE 等の脆性破壊機構が支配的になることを推定している．彼らが導いた結果は本研究における結果とも定性的には非常によく整合しており，疲労き裂進展過程においてもき裂先端での水素濃度と応力（応力拡大係数）の値がある特定のしきい値を超えた段階で，延性破壊（Mechanism 1）から脆性破壊（Mechanism 2）への遷移が引き起こされたものと考えられる．

Taketomi らの解析と同様に，水素による転位運動の助長と抑制の二面性を体系的な実験により証明した例として，Kimura らによる一連の研究が挙げられる[46,98,99]．彼らは高純度鉄多結晶試料の引張試験を電解水素チャージしながら室温以下の低温領域で行い，試験中の流動応力の変化（軟化と硬化）に対して温度や材料純度，ひずみ速度，水素濃度等のパラメータが著しい影響を与えることを示した．本研究での実験の場合，すべての水素ガス中試験で温度と周波数（負荷速度）が一定に保たれていることから，上記のうちき裂先端における軟化と硬化の変遷をもたらし得るパラメータは水素濃度の変化のみであるとみなせる．固溶水素がもたらす軟化と硬化に関して，Kimura らが提唱した理論は以下のようなものである．BCC 結晶中においてらせん転位と刃状転位の易動度の差が大きい室温以下の温度域では，水素はらせん転位芯の周囲に偏析してパイエルスポテンシャルの形を変え，転位線上へのキンク対の形成頻度を増加させる．この効果により水素が固溶している状態では通常よりもらせん転位の易動度が上昇し，材料をミクロに軟化させる．その一方で，元より易動度の高い刃状転位成分に対しては水素が固着点や粘性抵抗となってその運動を阻害し，この作用がミクロな硬化へとつながる．水素濃度が比較的小さく，水素がある程度の拡散能を持つ中間温度域（200 K～室温）では前者の効果が顕在化することで

引張試験中のマクロな流動応力が低下する．一方で，水素が十分に拡散できない極低温域（190 K 以下）や材料中の不純物量が多い場合には水素と他の溶質原子が重畳して刃状転位の動きを妨げることに加え，キンク（刃状成分）の横方向への運動が阻害されてマクロに流動応力が上昇する．この Kimura らの理論は最近 Itakura らが行った第一原理計算[100]によっても再現されており，また Kirchheim は自身が考案した熱力学的モデル（Defactant concept）に基づいて転位線上へのキンク生成とその運動に関連した軟化と硬化の機構を議論している[44]．Kirchheim によれば，水素を含め炭素や窒素等の溶質原子は転位線上への欠陥，すなわちキンクの生成エネルギーを減少させてキンク対の形成頻度を増加させるとともに，キンクの横方向への運動に対する抵抗となる役割を果たす．水素濃度が比較的小さく，転位の運動がキンクの形成頻度に律速される場合には水素による軟化が生じるが，水素濃度が増加してキンクの横方向への運動が変形を支配するようになると，マクロな材料応答は硬化へと転じる．

本研究のようなバルクの試験片を用いた疲労き裂進展試験において，き裂先端での塑性変形中に個々の転位の特性が水素導入によってどのように変化するかを直接的に観察することは，現在の観察技術では不可能に近い．しかしながらそのような中でも，ステージ I から II への遷移に対応する ΔK^{T} の値，つまり延性破壊から脆性破壊への遷移点が水素圧力の増加に伴って低下するという実験事実（Fig. 2-3）は，間接的ではありながらも，上記の仮説が本研究のケースに対しても適用できることを強く示唆している．水素ガス環境中から BCC 鉄中に侵入する水素の量は Kimura らが実験に用いたような電解チャージで得られる水素量よりも極めて小さいことから，本研究の水素ガス中疲労き裂進展試験におけるバルクの水素濃度は上記のような転位運動の有意な変化をもたらすほどのものではないであろう．ただし，既に何度も説明したように，き裂先端の静水圧応力場は水素にとって優先的な集積サイトであり，たとえ材料中の平均的な水素濃度が小さい場合であっても，き裂先端の局所的な領域内では転位の特性に対して十分に影響し得る程度の水素量が達成されていても不自然ではない．第 1 章でも触れたように Oriani と Josephic の理論計算[68]によれば，き裂先端における水素濃度は応力の負荷されていないバルク材料中の熱力学的平衡水素濃度よりも 2～4 オーダー大きい値となり，またその濃化の程度は応力拡大係数の増加に従って顕著になる．したがって，0.7 MPa のような低圧の水素ガス中では転位運動を抑制しステージ II のき裂進展を引き起こすための水素量を得るにためにより大きい K 値が必要となり，一方で高圧水素ガス中ではそのような臨界条件がより低い K 値の下で満たされ，脆性的き裂伝播が生じやすくなったものと考えられる．

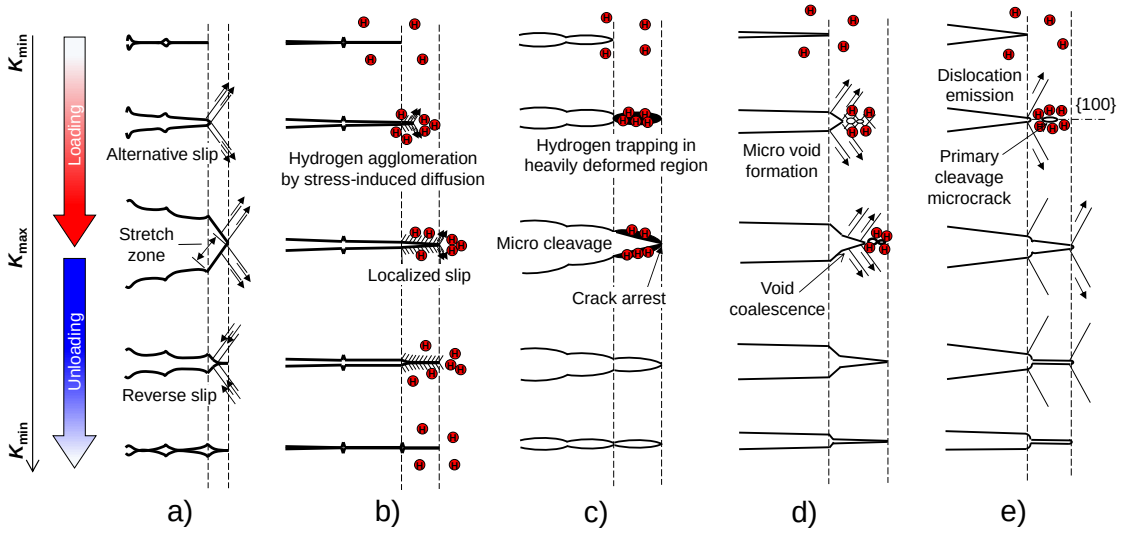


Fig. 2-20 (a) Ductile fatigue striation formation model in air proposed by Bichler and Pippan [84], and (b)~(e) brittle-like striation formation models under the influence of hydrogen: (b) HESFCG model proposed by Matsuoka [81]; (c) cleavage-like model proposed by Marrow [2]; (d) ductile tearing model proposed by Nishikawa [9]; (e) present model based on suppressed plasticity mechanism.

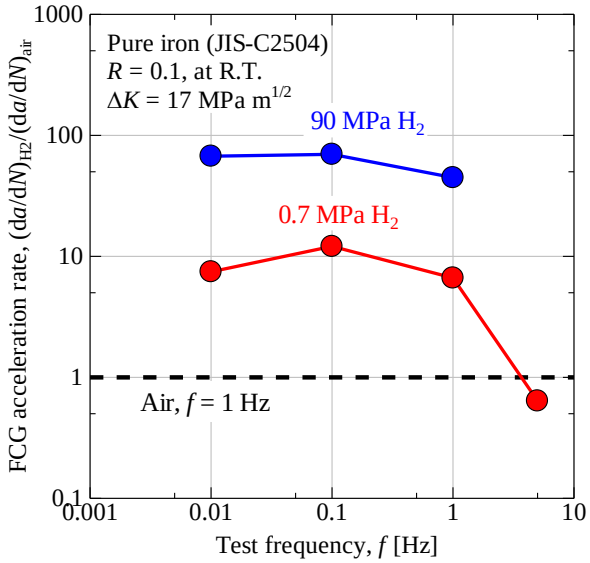


Fig. 2-21 Fatigue crack growth acceleration rate of pure iron in 0.7 and 90 MPa hydrogen gas relative to in air as a function of test frequency at the ΔK value of 17 MPa·m$^{1/2}$.

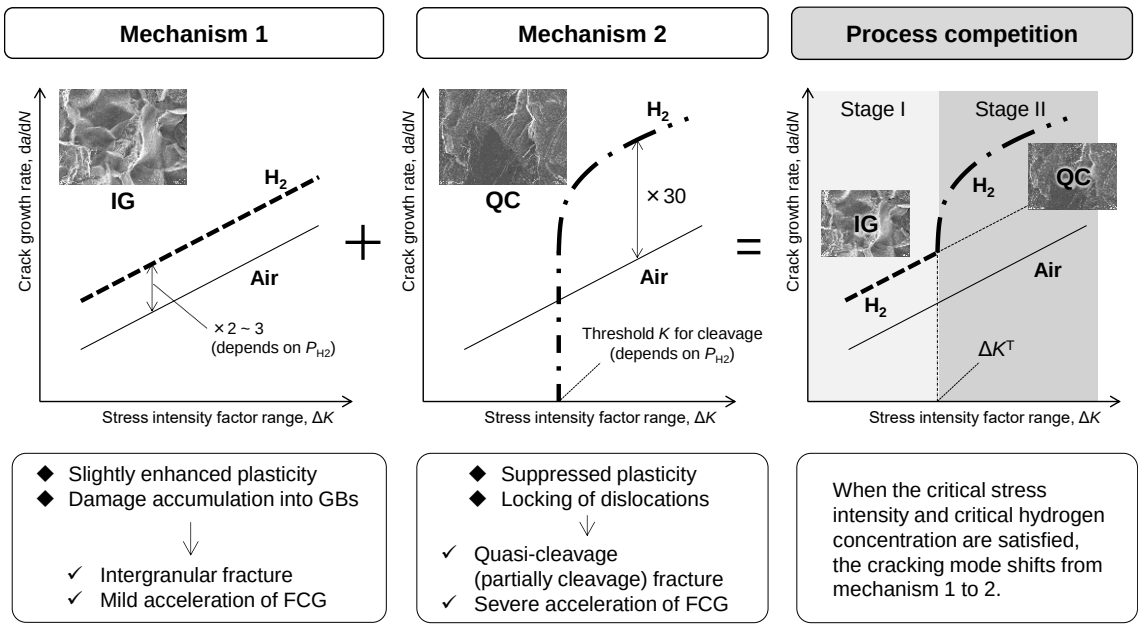


Fig. 2-22 Summary of the dual stage fatigue crack growth behavior of pure iron in hydrogen gas.

2.4 結言

本章では，工業用純鉄の疲労き裂進展試験を 0.2 ~ 90 MPa の水素ガス中で行い，マクロな疲労き裂進展特性に及ぼす水素ガス環境の影響を評価するとともに，き裂先端における変形組織に着目して，水素ガス中でのき裂進展特性の変化をもたらす微視的な機構について検討した．本章で得られた結論を以下に示す．

1. 水素ガス中において，純鉄の疲労き裂進展特性は二段階の挙動を示した．すなわち，き裂進展加速率の小さい低 ΔK 領域（ステージ I）と，水素ガス圧力に関わらず大気中に対して 30 倍程度の加速を示す比較的 ΔK の大きい領域（ステージ II）である．ステージ I において，き裂進展加速率は水素ガス圧力への依存性を示し，0.2 ~ 0.7 MPa 水素ガス中におけるき裂進展速度は大気中とほぼ同等であったが，20 MPa 水素ガス中では 2 ~ 3 倍の加速が見られた．また，ステージ I から II への遷移点となる ΔK 値（ΔK^{T}）は水素ガス圧力の増加に従って低下した．

2. ステージ I において，水素が結晶粒界に沿うき裂伝播を促進するのに対し，ステージ II のき裂進展域では擬へき開破面が観察された．ステージ I における破面上の粒界破壊の割合は水素ガス圧力の増大にともなって増加した．一方，ステージ II においては破面全体を擬へき開破面が占め，破面形態の水素ガス圧力依存性は見られなかった．

3. 純鉄の水素ガス中疲労き裂進展における粒界破壊は，破面直下に転位セルや亜結晶粒組織の形成など，相当量の塑性変形を伴った延性破壊であり，その破壊機構は高強度鋼で見られる脆性的な粒界破壊とは全く異なる．また，EBSD，ECCI および TEM 観察の結果から，水素による転位組織発達の僅かな促進と結晶粒界に沿う微小ボイドの生成が，ステージ I における粒界破壊をもたらす支配因子であることを明らかにした．

4. ステージ I における転位組織発達の促進に反し，き裂進展の加速が顕著なステージ II では水素が転位組織の発達を抑制し，部分的に{100}面に沿うき裂伝播を促進する傾向が確認された．この事実は，従来から提唱されてきたき裂先端への塑性変形局所化等の延性破壊に立脚した機構ではなく，へき開破壊を伴うミクロな脆性き裂伝播が低強度 BCC 鋼におけるき裂進展加速の支配因子の一つであることを示唆するものである．

5. 水素ガス中で確認される純鉄の二段階の疲労き裂進展挙動は，上記 3 および 4 で述べた 2 つの機構のプロセスコンペティションにより生じる．いずれのき裂進展領域においても水素は破面様式の変化をもたらすが，特にステージ I ではき裂先端で著しい塑性変形を伴うことから，破壊が結晶粒界に沿う一見脆性的なものであってもマクロなき裂進展速度への影響は小さい．一方，塑性変形をほとんど伴わない脆性的き裂伝播が支配的となるステージ II においては，き裂先端での塑性変形に消費されるエネルギー量の低下に起因して，30 倍程度の顕著なき裂進展の加速が生じたものと考えられる．

第 2 章の参考文献

[1] Cialone HJ, Holbrook JH. Effects of gaseous hydrogen on fatigue crack growth in pipeline steel. Metall Trans A 1985;16:115–22. doi:10.1007/BF02656719.

[2] Marrow TJ, Cotterill PJ, King JE. Temperature effects on the mechanism of time independent hydrogen assisted fatigue crack propagation in steels. Acta Metall Mater 1992;40:2059–68. doi:10.1016/0956-7151(92)90192-H.

[3] Slifka AJ, Drexler ES, Nanninga NE, Levy YS, McColskey JD, Amaro RL, et al. Fatigue crack growth of two pipeline steels in a pressurized hydrogen environment. Corros Sci 2014;78:313–21. doi:10.1016/j.corsci.2013.10.014.

[4] Somerday BP, Sofronis P, Nibur KA, San Marchi C, Kirchheim R. Elucidating the variables affecting accelerated fatigue crack growth of steels in hydrogen gas with low oxygen concentrations. Acta Mater 2013;61:6153–70. doi:10.1016/j.actamat.2013.07.001.

[5] Matsuoka S, Tanaka H, Homma N, Murakami Y. Influence of hydrogen and frequency on fatigue crack growth behavior of Cr-Mo steel. Int J Fract 2011;168:101–12. doi:10.1007/s10704-010-9560-z.

[6] YOSHIKAWA M, MATSUO T, TSUTSUMI N, MATSUNAGA H, MATSUOKA S. Effects of hydrogen gas pressure and test frequency on fatigue crack growth properties of low carbon steel in 0.1-90 MPa hydrogen gas. Trans JSME (in Japanese) 2014;80:SMM0254-SMM0254. doi:10.1299/transjsme.2014smm0254.

[7] Wei R, Landes J. Correlation between sustained-load and fatigue crack growth in high-strength steels. Mater Res Stand 1969;9:25–46.

[8] Austen IM, McIntyre P. Corrosion fatigue of high-strength steel in low-pressure hydrogen gas. Met Sci 1979;13:420–8. doi:10.1179/msc.1979.13.7.420.

[9] NISHIKAWA H, ODA Y, NOGUCHI H. Investigation of the Mechanism for Brittle-Striation Formation in Low Carbon Steel Fatigued in Hydrogen Gas. J Solid Mech Mater Eng 2011;5:370–85. doi:10.1299/jmmp.5.370.

[10] Martin ML, Somerday BP, Ritchie RO, Sofronis P, Robertson IM. Hydrogen-induced intergranular failure in nickel revisited. Acta Mater 2012;60:2739–45. doi:10.1016/j.actamat.2012.01.040.

[11] Wang S, Martin ML, Sofronis P, Ohnuki S, Hashimoto N, Robertson IM. Hydrogen-induced intergranular failure of iron. Acta Mater 2014;69:275–82. doi:10.1016/j.actamat.2014.01.060.

[12] Martin ML, Sofronis P, Robertson IM, Awane T, Murakami Y. A microstructural based understanding of hydrogen-enhanced fatigue of stainless steels. Int J Fatigue 2013;57:28–36. doi:10.1016/j.ijfatigue.2012.08.009.

[13] ASTM. E647-08-1. Standard test method for measurement of fatigue crack growth rates. West Conshohocken: ASTM International; 2010.

[14] Wright SI, Nowell MM, Field DP. A Review of Strain Analysis Using Electron Backscatter Diffraction. Microsc Microanal 2011;17:316–29. doi:10.1017/S1431927611000055.

[15] Calcagnotto M, Ponge D, Demir E, Raabe D. Orientation gradients and geometrically necessary dislocations in ultrafine grained dual-phase steels studied by 2D and 3D EBSD. Mater Sci Eng A 2010;527:2738–46. doi:10.1016/j.msea.2010.01.004.

[16] Moussa C, Bernacki M, Besnard R, Bozzolo N. Statistical analysis of dislocations and dislocation boundaries from EBSD data. Ultramicroscopy 2017;179:63–72. doi:10.1016/j.ultramic.2017.04.005.

[17] Zaefferer S, Elhami NN. Theory and application of electron channelling contrast imaging under controlled diffraction conditions. Acta Mater 2014;75:20–50. doi:10.1016/j.actamat.2014.04.018.

[18] FUKUYAMA S, HAN G, HE J, YOKOGAWA K. Effect of High Pressure Hydrogen Gas on Crack Growth of Carbon Steel. J Soc Mater Sci Japan 1997;46:607–12. doi:10.2472/jsms.46.607.

[19] Cai H, McEvily AJ. On striations and fatigue crack growth in 1018 steel. Mater Sci Eng A 2001;314:86–9. doi:10.1016/S0921-5093(00)01925-0.

[20] McEvily AJ, Matsunaga H. On Fatigue Striations. Sci Iran B Mech Eng 2010;17:75–82.

[21] Takahashi Y, Nishikawa H, Oda Y, Noguchi H. Microscopic characterization of hydrogen-induced quasi-brittle fatigue fracture in low-strength carbon steel. Mater Lett 2010;64:2416–9. doi:10.1016/j.matlet.2010.08.019.

[22] Bilotta G, Arzaghi M, Hénaff G, Benoit G, Halm D. Hydrogen Induced Intergranular Failure in Armco Iron Under Fatigue Crack Propagation. Vol. 6B Mater. Fabr., vol. 6B: Materi, ASME; 2016, p. V06BT06A026. doi:10.1115/PVP2016-63338.

[23] Amaro RL, Rustagi N, Findley KO, Drexler ES, Slifka AJ. Modeling the fatigue crack growth of X100 pipeline steel in gaseous hydrogen. Int J Fatigue 2014;59:262–71. doi:10.1016/j.ijfatigue.2013.08.010.

[24] Suresh S, Ritchie RO. Mechanistic dissimilarities between environmentally influenced fatigue-crack propagation at near-threshold and higher growth rates in lower strength steels. Met Sci 1982;16:529–38. doi:10.1179/msc.1982.16.11.529.

[25] McMahon CJ. Hydrogen-induced intergranular fracture of steels. Eng Fract Mech 2001;68:773–88. doi:10.1016/S0013-7944(00)00124-7.

[26] Liu X-Y, Kameda J, Anderegg JW, Takaki S, Abiko K, McMahon CJ. Hydrogen-induced cracking in a very-high-purity high-strength steel. Mater Sci Eng A 2008;492:218–20. doi:10.1016/j.msea.2008.03.012.

[27] Novak P, Yuan R, Somerday BP, Sofronis P, Ritchie RO. A statistical, physical-based, micro-mechanical model of hydrogen-induced intergranular fracture in steel. J Mech Phys Solids 2010;58:206–26. doi:10.1016/j.jmps.2009.10.005.
[28] Yamabe J, Matsumoto T, Matsuoka S, Murakami Y. A new mechanism in hydrogen-enhanced fatigue crack growth behavior of a 1900-MPa-class high-strength steel. Int J Fract 2012;177:141–62. doi:10.1007/s10704-012-9760-9.
[29] Sun Z, Moriconi C, Benoit G, Halm D, Henaff G. Fatigue Crack Growth under High Pressure of Gaseous Hydrogen in a 15-5PH Martensitic Stainless Steel: Influence of Pressure and Loading Frequency. Metall Mater Trans A 2013;44:1320–30. doi:10.1007/s11661-012-1133-5.
[30] Ogawa Y, Birenis D, Matsunaga H, Takakuwa O, Yamabe J, Prytz Ø, et al. The role of intergranular fracture on hydrogen-assisted fatigue crack propagation in pure iron at a low stress intensity range. Mater Sci Eng A 2018;733:316–28. doi:10.1016/j.msea.2018.07.014.
[31] Mughrabi H, Herz K, Stark X. Cyclic deformation and fatigue behaviour of alpha-iron mono-and polycrystals. Int J Fract 1981;17:193–220. doi:10.1007/BF00053520.
[32] Pham M-S, Holdsworth SR. Evolution of Relationships Between Dislocation Microstructures and Internal Stresses of AISI 316L During Cyclic Loading at 293 K and 573 K (20 °C and 300 °C). Metall Mater Trans A 2014;45:738–51. doi:10.1007/s11661-013-1981-7.
[33] Mughrabi H, Christ H-J. Cyclic Deformation and Fatigue of Selected Ferritic and Austenitic Steels: Specific Aspects. ISIJ Int 1997;37:1154–69. doi:10.2355/isijinternational.37.1154.
[34] Nagumo M. Hydrogen related failure of steels – a new aspect. Mater Sci Technol 2004;20:940–50. doi:10.1179/026708304225019687.
[35] SAKAKI K, KAWASE T, HIRATO M, MIZUNO M, ARAKI H, SHIRAI Y, et al. The effect of hydrogen on vacancy generation in iron by plastic deformation. Scr Mater 2006;55:1031–4. doi:10.1016/j.scriptamat.2006.08.030.
[36] Wang S, Nagao A, Edalati K, Horita Z, Robertson IM. Influence of hydrogen on dislocation self-organization in Ni. Acta Mater 2017;135:96–102. doi:10.1016/j.actamat.2017.05.073.
[37] Wang S, Nagao A, Sofronis P, Robertson IM. Hydrogen-modified dislocation structures in a cyclically deformed ferritic-pearlitic low carbon steel. Acta Mater 2018;144:164–76. doi:10.1016/j.actamat.2017.10.034.
[38] Robertson IM. The effect of hydrogen on dislocation dynamics. Eng Fract Mech 2001;68:671–92. doi:10.1016/S0013-7944(01)00011-X.
[39] Birnbaum HK, Sofronis P. Hydrogen-enhanced localized plasticity—a mechanism for hydrogen-related fracture. Mater Sci Eng A 1994;176:191–202. doi:10.1016/0921-5093(94)90975-X.
[40] Ferreira PJ, Robertson IM, Birnbaum HK. Hydrogen effects on the interaction between dislocations. Acta Mater 1998;46:1749–57. doi:10.1016/S1359-6454(97)00349-2.
[41] Barnoush A, Vehoff H. Recent developments in the study of hydrogen embrittlement: Hydrogen effect on dislocation nucleation. Acta Mater 2010;58:5274–85. doi:10.1016/j.actamat.2010.05.057.
[42] Barnoush A, Vehoff H. Electrochemical nanoindentation: A new approach to probe hydrogen/deformation interaction. Scr Mater 2006;55:195–8. doi:http://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2006.03.041.
[43] Kirchheim R. Revisiting hydrogen embrittlement models and hydrogen-induced homogeneous nucleation of dislocations. Scr Mater 2010;62:67–70. doi:10.1016/j.scriptamat.2009.09.037.
[44] Kirchheim R. Solid solution softening and hardening by mobile solute atoms with special focus on hydrogen. Scr Mater 2012;67:767–70. doi:10.1016/j.scriptamat.2012.07.022.
[45] Chen YZ, Barth HP, Deutges M, Borchers C, Liu F, Kirchheim R. Increase in dislocation density in cold-deformed Pd using H as a temporary alloying addition. Scr Mater 2013;68:743–6. doi:10.1016/j.scriptamat.2013.01.005.
[46] Matsui H, Kimura H, Moriya S. The effect of hydrogen on the mechanical properties of high purity iron I. Softening and hardening of high purity iron by hydrogen charging during tensile deformation. Mater Sci Eng 1979;40:207–16. doi:10.1016/0025-5416(79)90191-5.
[47] Lu G, Zhang Q, Kioussis N, Kaxiras E. Hydrogen-Enhanced Local Plasticity in Aluminum: An Ab Initio Study. Phys Rev Lett 2001;87:095501. doi:10.1103/PhysRevLett.87.095501.
[48] Gross DW, Nygren K, Pataky GJ, Kacher J, Sehitoglu H, Robertson IM. The evolved microstructure ahead of an arrested fatigue crack in Haynes 230. Acta Mater 2013;61:5768–78. doi:10.1016/j.actamat.2013.06.020.
[49] Tien JK, Richards RJ, Buck O, Marcus HL. Model of dislocation sweep-in of hydrogen during fatigue crack growth. Scr Metall 1975;9:1097–101. doi:10.1016/0036-9748(75)90287-2.
[50] Tien J, Thompson AW, Bernstein IM, Richards RJ. Hydrogen transport by dislocations. Metall Trans A 1976;7:821–9. doi:10.1007/BF02644079.
[51] Dadfarnia M, Martin ML, Nagao A, Sofronis P, Robertson IM. Modeling hydrogen transport by dislocations. J Mech Phys Solids 2015;78:511–25. doi:10.1016/j.jmps.2015.03.002.
[52] Tabata T, Birnbaum HK. Direct observations of the effect of hydrogen on the behavior of dislocations in iron. Scr Metall 1983;17:947–50. doi:10.1016/0036-9748(83)90268-5.
[53] Tabata T, Birnbaum HK. Direct observations of hydrogen enhanced crack propagation in iron. Scr Metall

1984;18:231–6. doi:10.1016/0036-9748(84)90513-1.
[54] Robertson IM, Birnbaum HK. An HVEM study of hydrogen effects on the deformation and fracture of nickel. Acta Metall 1986;34:353–66. doi:10.1016/0001-6160(86)90071-4.
[55] Deutges M, Barth HP, Chen Y, Borchers C, Kirchheim R. Hydrogen diffusivities as a measure of relative dislocation densities in palladium and increase of the density by plastic deformation in the presence of dissolved hydrogen. Acta Mater 2015;82:266–74. doi:10.1016/j.actamat.2014.09.013.
[56] Sofronis P, Birnbaum HK. Mechanics of the hydrogendashdislocationdashimpurity interactions—I. Increasing shear modulus. J Mech Phys Solids 1995;43:49–90. doi:10.1016/0022-5096(94)00056-B.
[57] Taketomi S, Matsumoto R, Miyazaki N. Atomistic study of the effect of hydrogen on dislocation emission from a mode II crack tip in alpha iron. Int J Mech Sci 2010;52:334–8. doi:10.1016/j.ijmecsci.2009.09.042.
[58] Matsumoto R, Taketomi S, Matsumoto S, Miyazaki N. Atomistic simulations of hydrogen embrittlement. Int J Hydrogen Energy 2009;34:9576–84. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.09.052.
[59] Tateyama Y, Ohno T. Stability and clusterization of hydrogen-vacancy complexes in α−Fe : An ab initio study. Phys Rev B 2003;67:174105. doi:10.1103/PhysRevB.67.174105.
[60] Hiroi T, Fukai Y, Mori K. The phase diagram and superabundant vacancy formation in Fe–H alloys revisited. J Alloys Compd 2005;404–406:252–5. doi:10.1016/j.jallcom.2005.02.076.
[61] Fukai Y. Formation of superabundant vacancies in M–H alloys and some of its consequences: a review. J Alloys Compd 2003;356–357:263–9. doi:10.1016/S0925-8388(02)01269-0.
[62] Takai K, Shoda H, Suzuki H, Nagumo M. Lattice defects dominating hydrogen-related failure of metals. Acta Mater 2008;56:5158–67. doi:10.1016/j.actamat.2008.06.031.
[63] Li S, Li Y, Lo Y-C, Neeraj T, Srinivasan R, Ding X, et al. The interaction of dislocations and hydrogen-vacancy complexes and its importance for deformation-induced proto nano-voids formation in α-Fe. Int J Plast 2015;74:175–91. doi:10.1016/j.ijplas.2015.05.017.
[64] Chandler MQ, Horstemeyer MF, Baskes MI, Wagner GJ, Gullett PM, Jelinek B. Hydrogen effects on nanovoid nucleation at nickel grain boundaries. Acta Mater 2008;56:619–31. doi:10.1016/j.actamat.2007.10.037.
[65] Lawrence SK, Yagodzinskyy Y, Hänninen H, Korhonen E, Tuomisto F, Harris ZD, et al. Effects of grain size and deformation temperature on hydrogen-enhanced vacancy formation in Ni alloys. Acta Mater 2017;128:218–26. doi:10.1016/j.actamat.2017.02.016.
[66] Koyama M, Onishi Y, Noguchi H. Characteristics of hydrogen-assisted intergranular fatigue crack growth in interstitial-free steel: role of plastic strain localization. Int J Fract 2017;206:123–30. doi:10.1007/s10704-017-0205-3.
[67] Robertson IM, Sofronis P, Nagao A, Martin ML, Wang S, Gross DW, et al. Hydrogen Embrittlement Understood. Metall Mater Trans B 2015;46:1085–103. doi:10.1007/s11663-015-0325-y.
[68] Oriani RA, Josephic PH. Equilibrium aspects of hydrogen-induced cracking of steels. Acta Metall 1974;22:1065–74. doi:10.1016/0001-6160(74)90061-3.
[69] Koyama M, Yamasaki D, Nagashima T, Tasan CC, Tsuzaki K. In situ observations of silver-decoration evolution under hydrogen permeation: Effects of grain boundary misorientation on hydrogen flux in pure iron. Scr Mater 2017;129:48–51. doi:10.1016/j.scriptamat.2016.10.027.
[70] Oudriss A, Creus J, Bouhattate J, Savall C, Peraudeau B, Feaugas X. The diffusion and trapping of hydrogen along the grain boundaries in polycrystalline nickel. Scr Mater 2012;66:37–40. doi:10.1016/j.scriptamat.2011.09.036.
[71] Oudriss A, Le Guernic S, Wang Z, Osman Hoch B, Bouhattate J, Conforto E, et al. Meso-scale anisotropic hydrogen segregation near grain-boundaries in polycrystalline nickel characterized by EBSD/SIMS. Mater Lett 2016;165:217–22. doi:10.1016/j.matlet.2015.12.016.
[72] Seita M, Hanson JP, Gradečak S, Demkowicz MJ. The dual role of coherent twin boundaries in hydrogen embrittlement. Nat Commun 2015;6:6164. doi:10.1038/ncomms7164.
[73] Bechtle S, Kumar M, Somerday BP, Launey ME, Ritchie RO. Grain-boundary engineering markedly reduces susceptibility to intergranular hydrogen embrittlement in metallic materials. Acta Mater 2009;57:4148–57. doi:10.1016/j.actamat.2009.05.012.
[74] Takahashi Y, Kondo H, Asano R, Arai S, Higuchi K, Yamamoto Y, et al. Direct evaluation of grain boundary hydrogen embrittlement: A micro-mechanical approach. Mater Sci Eng A 2016;661:211–6. doi:10.1016/j.msea.2016.03.035.
[75] Rath BB, Bernstein IM. The relation between grain-boundary orientation and intergranular cracking. Metall Trans 1971;2:2845–51. doi:10.1007/BF02813262.
[76] Grinberg NM. The effect of vacuum on fatigue crack growth. Int J Fatigue 1982;4:83–95. doi:10.1016/0142-1123(82)90064-0.
[77] McEvily AJ, Gonzalez Velazquez JL. Fatigue crack tip deformation. Metall Trans A 1992;23:2211–21. doi:10.1007/BF02646014.
[78] ITOGA H, WATANABE S, FUKUSHIMA Y, MATSUOKA S, MURAKAMI Y. Fatigue Crack Growth of Aluminum Alloy A6061-T6 in High Pressure Hydrogen Gas and Failure Analysis on 35 MPa Compressed Hydrogen Tanks VH3 for Fuel Cell Vehicles. Trans JAPAN Soc Mech Eng Ser A 2012;78:442–57. doi:10.1299/kikaia.78.442.

[79] Ogawa Y, Matsunaga H, Yamabe J, Yoshikawa M, Matsuoka S. Unified evaluation of hydrogen-induced crack growth in fatigue tests and fracture toughness tests of a carbon steel. Int J Fatigue 2017;103:223–33. doi:10.1016/j.ijfatigue.2017.06.006.
[80] Martin ML, Fenske JA, Liu GS, Sofronis P, Robertson IM. On the formation and nature of quasi-cleavage fracture surfaces in hydrogen embrittled steels. Acta Mater 2011;59:1601–6. doi:10.1016/j.actamat.2010.11.024.
[81] MATSUOKA S, TSUTSUMI N, MURAKAMI Y. Effects of Hydrogen on Fatigue Crack Growth and Stretch Zone of 0.08mass%C Low Carbon Steel Pipe. Trans Japan Soc Mech Eng Ser A 2008;74:1528–37. doi:10.1299/kikaia.74.1528.
[82] Ogawa Y, Birenis D, Matsunaga H, Thøgersen A, Prytz Ø, Takakuwa O, et al. Multi-scale observation of hydrogen-induced, localized plastic deformation in fatigue-crack propagation in a pure iron. Scr Mater 2017;140:13–7. doi:10.1016/j.scriptamat.2017.06.037.
[83] Birenis D, Ogawa Y, Matsunaga H, Takakuwa O, Yamabe J, Prytz Ø, et al. Interpretation of hydrogen-assisted fatigue crack propagation in BCC iron based on dislocation structure evolution around the crack wake. Acta Mater 2018;156:245–53. doi:10.1016/j.actamat.2018.06.041.
[84] PIPPAN R, ZELGER C, GACH E, BICHLER C, WEINHANDL H. On the mechanism of fatigue crack propagation in ductile metallic materials. Fatigue Fract Eng Mater Struct 2011;34:1–16. doi:10.1111/j.1460-2695.2010.01484.x.
[85] Elber W. The Significance of Fatigue Crack Closure. Damage Toler. Aircr. Struct., 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959: ASTM International; n.d., p. 230-230–13. doi:10.1520/STP26680S.
[86] Beachem CD. A new model for hydrogen-assisted cracking (hydrogen "embrittlement"). Metall Trans 1972;3:441–55. doi:10.1007/BF02642048.
[87] Chen X, Foecke T, Lii M, Katz Y, Gerberich WW. The role of stress state on hydrogen cracking in Fe-Si single crystals. Eng Fract Mech 1990;35:997–1017. doi:10.1016/0013-7944(90)90128-4.
[88] Troiano AR. The Role of Hydrogen and Other Interstitials in the Mechanical Behavior of Metals. Metallogr Microstruct Anal 2016;5:557–69. doi:10.1007/s13632-016-0319-4.
[89] Kimura A, Kimura H. Hydrogen embrittlement in high purity iron single crystals. Mater Sci Eng 1986;77:75–83. doi:10.1016/0025-5416(86)90355-1.
[90] Wang S, Martin ML, Robertson IM, Sofronis P. Effect of hydrogen environment on the separation of Fe grain boundaries. Acta Mater 2016;107:279–88. doi:10.1016/j.actamat.2016.01.067.
[91] Hajilou T, Deng Y, Rogne BR, Kheradmand N, Barnoush A. In situ electrochemical microcantilever bending test: A new insight into hydrogen enhanced cracking. Scr Mater 2017;132:17–21. doi:10.1016/j.scriptamat.2017.01.019.
[92] Song J, Curtin WA. Atomic mechanism and prediction of hydrogen embrittlement in iron. Nat Mater 2013;12:145–51. doi:10.1038/nmat3479.
[93] Hinotani S, Ohmori Y, Terasaki F. Hydrogen crack initiation and propagation in pure iron single crystal. Mater Sci Technol 1994;10:141–8. doi:10.1179/mst.1994.10.2.141.
[94] Lynch S. Hydrogen embrittlement phenomena and mechanisms. Corros Rev 2012;30:105–23. doi:10.1515/corrrev-2012-0502.
[95] Chen X, Gerberich WW. The kinetics and micromechanics of hydrogen assisted cracking in Fe-3 pct Si single crystals. Metall Trans A 1991;22:59–70. doi:10.1007/BF03350949.
[96] Taketomi S, Matsumoto R, Miyazaki N. Atomistic study of the competitive relationship between edge dislocation motion and hydrogen diffusion in alpha iron. J Mater Res 2011;26:1269–78. doi:10.1557/jmr.2011.106.
[97] Taketomi, S., Imanishi, S., Matsumoto, R., Miyazaki N. Dislocation dynamics analysis of hydrogen embrittlement in alpha iron based on atomistic investigations. 13th Int Conf Fract 2013:16–21.
[98] Matsui H, Kimura H, Kimura A. The effect of hydrogen on the mechanical properties of high purity iron III. The dependence of softening in specimen size and charging current density. Mater Sci Eng 1979;40:227–34. doi:10.1016/0025-5416(79)90193-9.
[99] Moriya S, Matsui H, Kimura H. The effect of hydrogen on the mechanical properties of high purity iron II. Effect of quenched-in hydrogen below room temperature. Mater Sci Eng 1979;40:217–25. doi:10.1016/0025-5416(79)90192-7.
[100] Itakura M, Kaburaki H, Yamaguchi M, Okita T. The effect of hydrogen atoms on the screw dislocation mobility in bcc iron: A first-principles study. Acta Mater 2013;61:6857–67. doi:10.1016/j.actamat.2013.07.064.

第 3 章　準安定オーステナイト系ステンレス鋼の疲労き裂進展特性に及ぼす内部水素と外部水素の影響

3.1 緒言

第 2 章では BCC 材料の代表として純鉄の疲労き裂進展特性に及ぼす水素ガス環境の影響を調査し，従来提唱されていたき裂先端への塑性変形局所化に基づく機構に反して，転位組織の発達を伴わないミクロな脆性き裂伝播が水素ガス中での疲労き裂進展の加速を引き起こす決定メカニズムであることを明らかにした．本章では BCC 構造を有する純鉄に対し，FCC 構造を母相とし，かつき裂の先端で FCC から BCC への相変態を生じる準安定オーステナイト系ステンレス鋼を実験材料として選定した．

オーステナイト系ステンレス鋼はその優れた耐水素脆化特性から，FCV や水素ステーション中の配管やバルブなど，様々な高圧水素ガス用部品の構成材料として多用されている．しかしながらオーステナイトの相安定性が低い場合，これらの材料は塑性変形過程において BCC 鋼に匹敵するレベルでの水素脆性を生じることが知られており，このようなステンレス鋼における水素脆性に関しては，変形中に生じる BCC マルテンサイト相（α’相）が要因であることが古くから報告されてきた[1–7]．マルテンサイト相の生成に関連したステンレス鋼の水素脆化は特に水素環境下での疲労き裂進展過程において問題として取り上げられている[8–13]．これは疲労き裂先端のように極度の塑性ひずみが加わる部分では，たとえオーステナイト安定度が極めて高い材料であっても，少なからずマルテンサイト変態を生じてしまうことに関係している．この数十年間，マルテンサイト変態とステンレス鋼中の水素誘起疲労き裂進展との相互作用については相当数の研究が実施されてきた[8–10,12,14,15]が，同現象がき裂先端における水素の侵入と拡散，転位の運動，結晶構造変化などの複雑なプロセスの重畳を伴うことから，その根本的なメカニズムに関しては未だに確固とした結論が得られていない．

Kenezaki らはオーステナイト安定度の異なる種々のステンレス鋼（SUS304, SUS316 など）の丸棒状試験片に電解水素チャージを施し，試験片表面に導入した人工微小穴からの疲労き裂の伝播挙動を調べている[9]．彼らの実験ではオーステナイト安定度の低下に伴って疲労き裂進展の加速が顕著になり，また低温で予ひずみを与え試験前に α’相を材料中に導入した場合には，オーステナイト安定度の極めて高い SUS316L においてもき裂進展の加速が認められるようになる．このことから Kanezaki らは，FCC 母相に対して高い水素拡散係数を有する α’相がき裂先端への水素の拡散パスとして作用し，破壊プロセスゾーン内への水素の凝集を補助し，脆化を促進する役割があると述べている（Diffusion highway effect）．一方で，水素拡散の促進という α’相の脆化に対する間接的な役割を指摘する声に対し，α’（BCC）相が持つイントリンシックな性質そのものがオーステナイト鋼の水素脆化に対して有害であるとする意見も最近提案されてきた．Zhang らは 30 MPa，200°C の水素ガス中で水素チャージした SUS304 を用いて，塑性変形中における試験片表面のき裂発生挙動を原子間力顕微鏡（AFM）と磁気力顕微鏡（Magnetic force microscope; MFM）を組み合わせて調べ，α’相と母相 γ の界面に沿ってき裂が発生することを報告している[16]．彼らは本来 γ 相内に分布していた水素が相変態によって水素固溶度の小さい α’相内で過飽和となり，α’/γ 界面に集積して微視き裂の発生に寄与するという機構を提案した．また，Koyama らは電解水素チャージしながら引張変形させた Fe-Cr-Ni 基オーステナイト鋼（Fe-19Cr-8Ni-0.14C）中のき裂が α’相内部の{100}面に沿うことを示し，変形誘起 α’相内で過飽和となった水素がへき界面に沿う格子脆化を助長すると述べている[3]．このように脆化に対する α’相の役割 1 つをとっても研究者によって主張は様々であり，統一した見解は得られていない．さらに，多くのオーステナイト鋼の水素脆性破面上では X 線回折等の分析手法を用いて α’相の存在が確かめられている[9,12,15]が，このようにして検出される α’相が破壊後の破面上からの水素脱離によるものとする意見もあり[15]，α’相の存在が脆化に対する前提条件なのかどうかさえ，現段階では明らかとなっていない．

オーステナイト系ステンレス鋼における水素誘起疲労き裂進展への理解を困難にさせている一つの要因は，過去の研究がそれぞれ異なる試験片形状や応力比，試験周波数など統一されていない実験条件の下で行われており，結果の相互比較が容易ではないことであろう．また，これに

加えてもう一つの問題点は，従来行われてきた実験それぞれにおける試験片中への水素の供給状態が異なることである．すなわち，水素を予めチャージした状態で試験を行う内部水素試験が行われている[8–10]一方で，他の研究では水素ガス中試験のような負荷と同時に試験片中に水素が侵入する，いわゆる外部水素試験が用いられている[12,14,15]．通常，オーステナイト系ステンレス鋼のような常温中での水素拡散係数が極めて低い材料[17–19]においては，外部水素環境下で実験を行った場合，水素は実験中に試験片表面から μm オーダーの深さまでしか侵入できない[4]．このことから，引張試験のような静的な材料試験において，特に安定なオーステナイト鋼の場合，外部水素環境中で観測される水素脆化は水素が試験片内部に均一に分布している状態の内部水素試験よりも比較的マイルドになる場合が多い[4]．しかしながら，準安定オーステナイト系ステンレス鋼を用いた疲労き裂進展試験の場合，この通常のトレンドは時として逆転する[8,10,12,20]．例えば，SUS304 の水素ガス中における実験では，水素ガス圧力が極めて低い場合であっても顕著な疲労き裂進展の加速が見られる[12,20]が，その一方で同じ SUS304 に 50 ~ 100 mass ppm 程度の多量水素を予めチャージした場合には，水素未チャージ材よりもき裂進展速度が減速するといった従来傾向と反する結果が報告されている[10]．これらの実験証拠は，オーステナイト系ステンレス鋼の水素環境下での疲労き裂進展特性の評価に際して内部水素試験が危険側の予測を生む可能性があることを意味しており，今後 FCC 系の材料を使用した水素機器を安全利用していく上で，上記のような特異な実験結果を生む要因を明らかにしておかなければならない．

本章では，統一された試験片形状，応力比，試験周波数，温度，応力拡大係数の下で，準安定オーステナイト系ステンレス鋼の疲労き裂進展特に及ぼす内部水素と外部水素それぞれの役割を分離して評価することを試みる．第 2 章と同様に EBSD および ECCI 法を応用して水素環境下で進展させた疲労き裂周辺の変形組織を分析し，特にき裂先端での塑性変形様式とそれに伴う α’ 変態に着目して，同材料中での疲労き裂進展加速をもたらす決定因子について検討した．

3.2 供試材および実験方法

3.2.1 供試材および試験片

供試材として用いたのは，オーステナイト安定度の異なる 2 種の準安定オーステナイト系ステンレス鋼 JIS-SUS304 および JIS-SUS316L である．各母材はそれぞれ厚さ 30 mm および 50 mm の板材であり，SUS304 については 1100˚C にて 3 min，SUS316L については 1200˚C にて 4 min の保持後，水冷により溶体化処理が施されている．大気中にて測定された降伏応力および引張強さの値は SUS304 においてそれぞれ 274 MPa および 628 MPa，SUS316L において 229 MPa および 528 MPa であった．Table 2-1 に両供試材の化学成分と，オーステナイト安定度の指標となる Ni 当量 Ni_{eq} および積層欠陥エネルギー γ_{SF} の値を示した．Ni 当量の計算に関しては，Takaki らが提案した以下の式(3.1)[21]を用いた．

$$Ni_{eq} = Ni + 12.93C + 1.11Mn + 0.72Cr + 0.88Mo - 0.27Si + 7.55N \ [mass\ \%] \quad (3.1)$$

また，積層欠陥エネルギーの値に関しては Schramm と Reed による次式[22]に基づいて算出した．

$$\gamma_{SF} = -53 + 6.2Ni + 0.7Cr + 3.2Mn + 9.3Mo \ [mJ/m^2] \quad (3.2)$$

Fig. 3-1 に，EBSD により観察した両供試材の初期組織の結晶方位マップおよび相分布マップを示す．SUS304 の初期組織は面積率にして約 1%の BCC 相（初期 α’相と δ フェライトとの合計値）を含んでいる．また，それ以外のオーステナイト部の結晶粒径は 20 ~ 50 μm 程度であり，粒内には多数の焼鈍双晶界面が含まれている．一方，SUS316L の組織中には BCC 相の存在はほとんど認められず，オーステナイトの結晶粒径は SUS304 よりも大きく 50 ~ 100 μm 程度であった．

これらの溶体化処理板材の L-T 方向から，Fig. 3-2 に示すような板厚 10.0 mm，板幅 50.8 mm の CT 試験片を採取し，疲労き裂進展試験に用いた．また，試験片の表面にはエメリー研磨とその後のダイヤモンドペーストを用いたバフ研磨により鏡面仕上げを施した．

Table 2-1 Chemical compositions (mass %) of the austenitic stainless steels used in this study together with the nickel equivalent, Ni_{eq} (mass %) values and stacking fault energy, γ_{SF} (mJ/m^2).

Material	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Ni_{eq}	γ_{SF}
SUS304	0.06	0.42	0.84	0.030	0.002	8.09	18.16	-	22.8	12.6
SUS316L	0.018	0.50	0.84	0.021	0.000	12.09	17.45	2.05	25.7	55.9

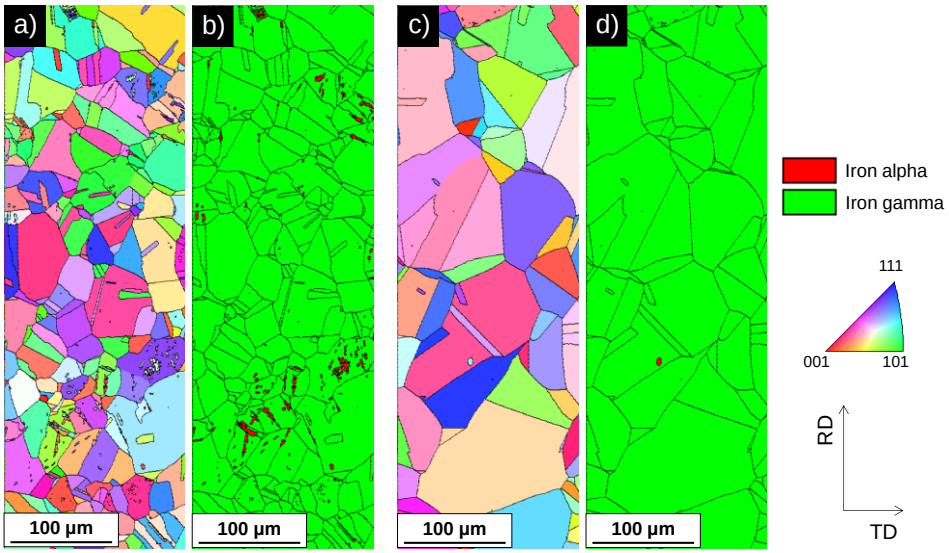


Fig. 3-1 Initial microstructure of the metastable austenitic stainless steels (a)(b) SUS304 and (c)(d) SUS316L used in this study analyzed via EBSD. (a)(c) and (b)(d) are the crystal orientation maps and phase maps respectively. The abbreviation RD denotes rolling direction of the plate material, whereas TD denotes transverse direction.

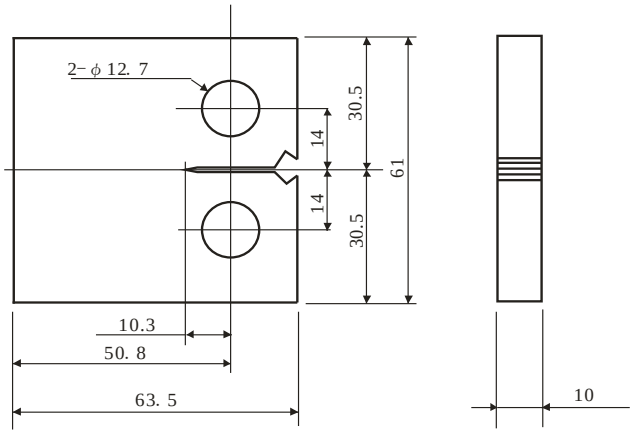


Fig. 3-2 Shape and dimensions of the compact tension (CT) specimen for the fatigue crack growth tests. The specimens were extracted from the L-T orientation of the solution-annealed plates.

3.2.2 水素チャージ方法

疲労き裂進展特性に及ぼす内部水素の影響を調べるため，一部の試験片には疲労き裂進展試験実施に先立ち，100 MPa，270˚C の水素ガス中に 780 時間曝露することによる水素チャージを施した．この水素チャージ条件は，厚さ 10.0 mm の CT 試験片中に一様な分布で水素が固溶するように決定したものである．一般的に，低水素濃度 C_H の半無限体の表面を高水素濃度 C_S に保った場合，時間 t 経過後の水素濃度分布は材料表面から内部への距離 x を関数とし，フィックの第 2 法則に基づいて以下のように記述される．

$$C_H = C_S\left\{1-\mathrm{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)\right\} \tag{3.3}$$

ここで，erf は誤差関数であり，D は材料中の水素の拡散係数である．また，水素拡散係数 D は振動数因子 D_0，拡散の活性化エネルギーQ，気体定数 R，絶対温度 T を用いて以下のアレニウス型の式で表される．

$$D = D_0\exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \tag{3.4}$$

本研究での内部水素試験において試験片中の水素が飽和していることを確認するため，水素ガス曝露中における試験片表面からの水素侵入を半無限体表面からの侵入であると仮定し，式(3.3)および(3.4)を使って上記の水素チャージ条件における試験片内部の水素の分布を近似的に求めた．Mine と Kimoto は SUS304 や SUS316L を含む数種のオーステナイト系ステンレス鋼のディスク状試験片に 10 MPa 水素ガス中（温度 110～235˚C）で水素をチャージし，水素の侵入深さから拡散の活性化エネルギーQ = 63.1 kJ/mol，振動数因子 $D_0 = 1.21\times10^{-5}$ m^2/s という値を求めている[17]．ここでは水素濃度分布の算出にあたり，これらの値を用いて式(3.4)から温度 270˚C における水素拡散係数を求めた．また気体定数については R = 8.314 J/K·mol とした．Fig. 3-3 に，温度 270˚C にて 780 時間の水素チャージを行った際の試験片表面から内部にかけての水素濃度分布を示す．同図において，縦軸は試験片中の水素濃度を表面における飽和水素濃度を用いて正規化してある．この水素濃度分布を基に，水素濃度が表面における飽和水素濃度 C_S の 50%になる水素の侵入深さ $x_{1/2}$ を求めたところ，$x_{1/2}$ = 5.38 mm と算出され，試験片の板厚の 50%を上回っていることが確認された．実際の高圧水素ガス中における水素チャージでは試験片の両側面から水素が侵入することを考慮すると，上記の水素チャージ条件は試験片中に一様な水素濃度分布を得るのに十分であることが結論される．

水素チャージ後には水素の脱離を防止するため，試験片を直ちに–85˚C の冷凍庫中に投入し，試験開始まで保管した．

3.2.3 疲労き裂進展試験

第 2 章と同様に，ASTM 規格 E647[23]に準拠した疲労き裂進展試験を，大気中と 0.7 MPa および 90 MPa の水素ガス中にて行った．すべての実験において応力比は R = 0.1，周波数は f = 1 Hz で統一し，試験温度は室温とした．また，試験中は除荷弾性コンプライアンス法により随時き裂長さを測定しながら，ΔK の値が 30 MPa·m$^{1/2}$ で一定となるように荷重を連続的に漸減させる制御方法を用いた（ΔK 一定試験）．オーステナイト系ステンレス鋼の疲労き裂進展特性に及ぼす水素の影響を調べた従来研究[12,20]では，ΔK > 10 MPa·m$^{1/2}$ の領域で有意なき裂進展加速が認められることが明らかとなっており，本研究で設定した ΔK 値はき裂進展の加速現象を観測するのに適切な値であると考えられる．その他の実験条件や K 値，き裂長さの算出方法，小規模降伏条件等については 2.2.2 節にて説明したものと同様である．各試験片には実験に先立ち，大気中にて ΔK = 25 MPa·m$^{1/2}$，R = 0.1，f = 10 Hz の条件下で疲労予き裂を導入した．また，実験中の疲労き裂進展速度 da/dN は，試験開始時から終了時までにおけるき裂進展速度の平均値として算出した．

3.2.4 試験片中の飽和水素濃度の予測

内部水素試験および外部水素試験それぞれにおける材料中の水素濃度を定量的に比較するため，ここでは各試験条件下において，外環境と平衡する材料中の飽和水素濃度を理論式に基づいて算出した．水素ガス環境から材料内部へと水素が浸入する場合，平衡水素濃度 C_S は一般的な

ジーベルツの法則に基づいて以下のように記述される．

$$C_S = K_S\sqrt{f} \tag{3.5}$$

ここで，K_S は材料中への水素の固溶度であり，f は水素の散逸能（フガシティ）である．また，フガシティ f は以下のように表される．

$$f = p\exp\left(\frac{pb}{RT}\right) \tag{3.6}$$

上式において，p は水素ガスの圧力であり，また定数 b は San Marchi らによって $b = 1.584\times10^{-5}$ m^3/mol と報告されている[18]．一方で水素固溶度 K_S については，振動数因子 K_0（水素拡散の振動数因子とは異なるため注意）と，水素の固溶エンタルピーΔH_S を用いて以下のような形で記述される．

$$K_S = K_0\exp\left(-\frac{\Delta H_S}{RT}\right) \tag{3.7}$$

Mine と Kimoto は，種々の温度で高圧水素ガスチャージを施した SUS304 と SUS316L 中の水素濃度のデータから，温度 110～235°C の範囲における各材料の K_S と ΔH_S の値を次に示す Table 2-2 のように決定している[17]．本研究ではこれらの文献値を外挿し，式(3.5)~(3.7)に基づいて 3.2.2 節で述べた水素チャージ条件下での飽和水素量，ならびに外部水素試験の場合における材料表面の平衡水素濃度を算出した．

Table 2-2 Material constants for calculating hydrogen solubility and diffusivity of austenitic stainless steels SUS304 and SUS316L obtained by Mine and Kimoto [17].

	K_0 [mol H_2/(m^3・$MPa^{1/2}$)]	ΔH_S [kJ/mol]
SUS304	52.8	2.34
SUS316L	49.6	2.58

Table 2-3 Estimated thermal equilibrium hydrogen concentrations (mass ppm) in SUS304 and SUS316L stainless steels under internal and external hydrogen test conditions used in this study.

	H-charged	0.7 MPa H_2	90 MPa H_2
SUS304	94.5	4.4	65.8
SUS316L	83.7	3.7	55.8

Table 2-3 に，上記の近似計算によって求められる各試験条件下での予測水素濃度をまとめて示す．両材料ともに，水素濃度は 0.7 および 90 MPa 水素ガス中（室温：300 K）での外部水素試験においてそれぞれおおよそ 4 および 60 mass ppm，また 100 MPa，270°C の水素ガスチャージでは 90 mass ppm 程度と推定された．き裂の進展を考える際に重要となるのは言うまでもなくき裂先端の水素濃度であるが，ここで水素チャージ材の水素濃度が試験片中に一様に固溶している水素量を表しているのに対し，外部水素の場合の予測水素濃度はあくまでもき裂先端から水素が侵入すると仮定した場合の局所的な水素濃度の予測値であることに注意されたい．また，上記の近似計算ではそのようなき裂先端領域がオーステナイト相のまま変態しないと仮定していることにも注意が必要である．後にも示すように，今回用いる 2 種の材料では疲労き裂の先端で少なからず α’相への変態が生じ，α’相の水素固溶度は γ 相に対して極めて小さいことが知られている[24]．このことから，実際の 0.7 および 90 MPa 水素ガス中での疲労き裂進展試験中におけるき裂先端の水素濃度は，Table 2-3 に示す予測値よりもはるかに小さいものと推定される．

3.2.5 昇温脱離分析による水素量測定

水素チャージを施した試験片中の水素濃度が 3.2.4 節で予測した水素濃度と相違ないことを確認するため，疲労き裂進展試験後の水素チャージ試験片の角部から 10×10×10 mm の小片をファインカッターにより切り出し，ガスクロマトグラフィ方式の昇温脱離分析（Thermal desorption analysis; TDA）により残留水素量の測定を行った．TDA 分析における測定温度範囲は 25～800˚C とし，昇温速度は 100˚C/h とした．また，Murakami らも指摘しているように多くのオーステナイト系ステンレス鋼ではその製造過程において数 ppm 程度の非拡散性水素が材料中に残留し，極低周波数域での実験においてはこれらの非拡散性水素が疲労き裂進展速度に対して無視できない影響を与えることがある[8]．ここでは水素チャージにより侵入した水素と材料中に予め含まれている水素とを分離するため，水素未チャージ試験片についても上記と同じ手法にて水素量測定を行った．

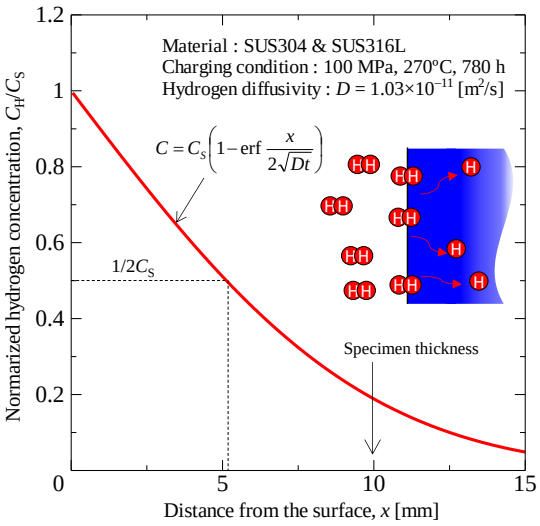


Fig. 3-3 Hydrogen penetration profile from the surface of semi-infinite plate for SUS304 and SUS316L stainless steels after exposure to 100 MPa hydrogen gas at 270˚C for 780 h.

3.2.6 観察および分析手法

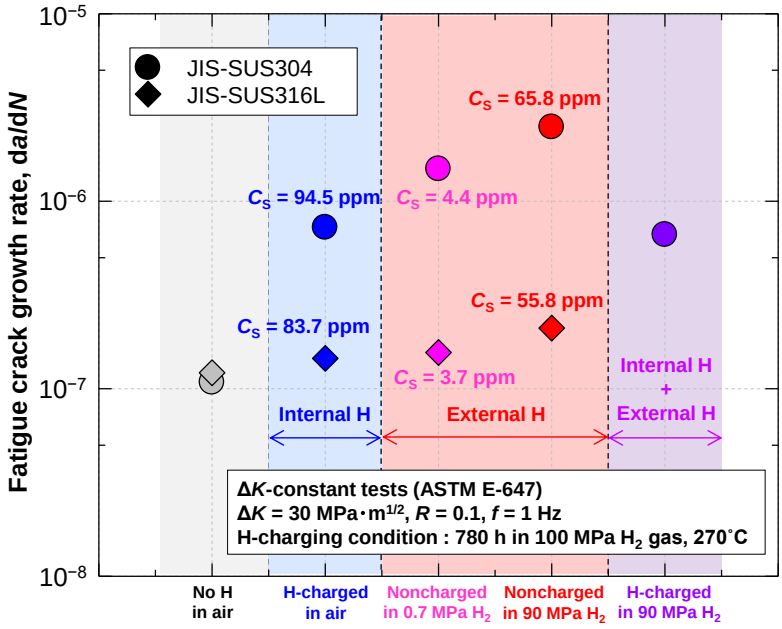
◆き裂側面および破面の観察

試験後の試験片に対し，まずは試験片表面のき裂周辺に生じたすべり線の観察を，光学顕微鏡により行った．同観察に際しては，光学顕微鏡に備え付けられている微分干渉（Differential interference contrast; DIC）観察モードを用いた．また，各試験環境下における疲労破面の観察をタングステンフィラメント型の SEM（Hitachi SU1510）により行った．SEM 観察の際の電子線加速電圧は 15 kV とした．

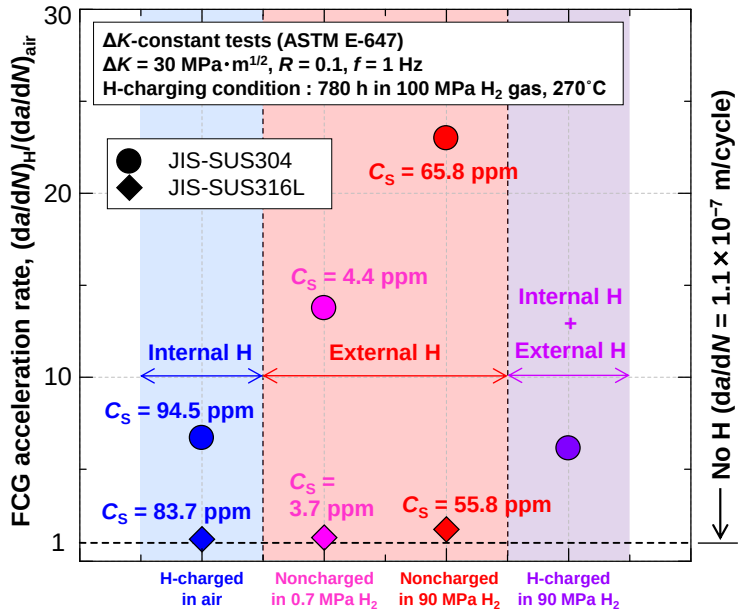
◆EBSD および ECCI によるき裂先端変形組織解析

第 2 章で述べた純鉄の場合と同様にして，疲労き裂進展試験後に試験片を板厚中央部に沿って切断・研磨の後，き裂進展経路周辺の相変態挙動や変形組織を EBSD と ECCI 法を用いて分析した．観察面には前章と同様，コロイダルシリカ懸濁液による最終仕上げを施した．また，サンプルの研磨はき裂の周辺部をファインカッターにより切り出し，熱硬化性樹脂（140˚C）に埋め込んだ状態で実施した．

EBSD および ECCI 観察は熱電解放出型の FE-SEM（JEOL JSM-7001FKM および Zeiss Ultra 55）により行った．EBSD 観察の際の加速電圧は 15 kV，ビームステップサイズは観察倍率に応じて 0.03～0.25 μm とした．また，ECCI 観察の際の加速電圧は 15～20 kV である．



(a) Fatigue crack growth rate measured in each environmental condition



(b) Fatigue crack growth acceleration rate in hydrogenating environments relative to the specimen tested in air with non-charged condition

Fig. 3-4 Results of the Δ*K*-constant fatigue crack growth tests of SUS304 and SUS316L austenitic stainless steels with internal and/or external hydrogen.

3.3 実験結果および考察

3.3.1 マクロな疲労き裂進展速度に及ぼす内部水素と外部水素の影響

各材料の水素ガス中および水素チャージ材における疲労き裂進展試験の結果を Fig. 3-4 に示す．Fig. 3-4 (a)は各試験環境下において測定された疲労き裂進展速度を，また Fig. 3-4 (b)は大気中（水素未チャージ材）に対する水素ガス中または水素チャージ材の疲労き裂進展加速率を縦軸にとったグラフである．同図中には参考として，3.2.4 節で推定した平衡水素濃度も併せて示した．従来研究でも報告されている[9]ように，オーステナイト安定度の高い SUS316L においては，いずれの水素環境下においても有意なき裂進展速度の増加は確認されない．その一方で，オーステナイト安定度が比較的低い SUS304 においては，内部水素試験と外部水素試験の両方において，顕著な疲労き裂進展の加速が認められた．特に外部水素の場合において，SUS304 中の疲労き裂進展加速率は大気中（水素未チャージ材）に対し，0.7 MPa および 90 MPa 水素ガス中でそれぞれ約 14 倍および 23 倍である．このような水素ガス圧力に依存したき裂進展加速率の違いは，き裂先端に侵入した水素量の差によってもたらされたものと考えられる．しかしながらここで最も注目すべき結果は，水素チャージ材におけるき裂進展加速率が，大気中に対して約 7 倍という外部水素の場合よりも大幅に低い値を示していることである．3.2.4 節の侵入水素量予測では 90 mass ppm 程度の水素を含むとされていた水素チャージ材であるが，そのき裂進展速度はき裂先端の局所的水素濃度が遥かに小さく，4 mass ppm 程度と予測されていた 0.7 MPa 水素ガス中における値の 50%程度という特異な結果となった．

3.3.2 水素チャージおよび未チャージ試験片中の残留水素量

試験後の水素チャージ試験片および未チャージ試験片に対し，残留水素量測定を行った際の水素放出プロファイルを Fig. 3-5 に示す．測定用サンプルのサイズに対して測定時の昇温速度が速いことから，25～800°C の温度範囲において脱離できなかった水素がサンプル中に残留したことがこれらの放出プロファイルから伺える．しかしながら，800°C までの昇温において SUS304 では 97 mass ppm，SUS316L では 90 mass ppm の水素が検出されており，少なくとも水素チャージによって各材料とも Table 2-3 で示した予測結果と同レベルの量の水素が試験片中に侵入していたことが確認された．また，これに対し水素未チャージ試験片中の水素量は SUS304 において 1.8 mass ppm，SUS316L において 5.1 mass ppm であり，水素チャージによって試験片中の水素量は大幅に増大した．

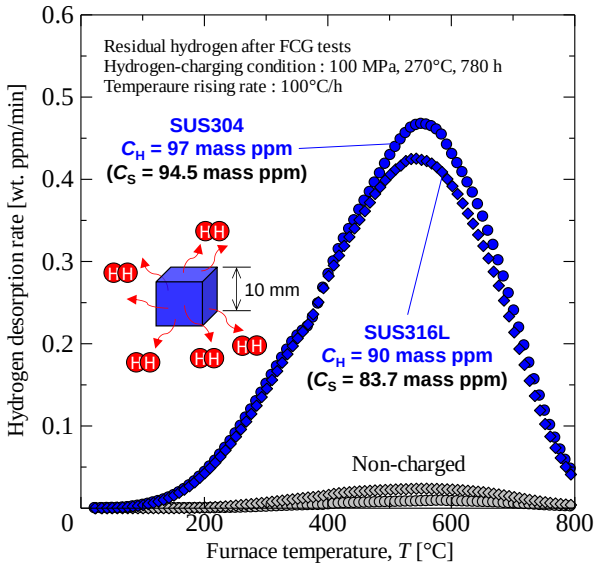


Fig. 3-5 Hydrogen desorption profiles from non-charged and hydrogen pre-charged specimens of SUS304 and SUS316L stainless steels after fatigue crack growth tests measured via thermal desorption analysis.

3.3.3 内部水素と外部水素による破面形態の変化

Fig. 3-6 および Fig. 3-7 に，SUS304 と SUS316L それぞれにおいて各試験環境下で観察された疲労破面の SEM 像を示す．両材料ともに大気中（水素未チャージ材）における破面形態は，Fig. 3-6 (a)(d)および Fig. 3-7 (a)(d)に示すように延性的な粒内破面であり，その上には明瞭な延性ストライエーションの存在が確認された．

一方で Fig. 3-6 (b)(e)に示すように，SUS304 における水素ガス中の破面ではそのような延性ストライエーションはほとんど観察されなくなり，マルテンサイト相のラス構造に起因すると思われるような，凹凸の激しい複雑な形状を伴った擬へき開破面が認められるようになった．Nagao らは炭素量 0.4%の高強度焼戻しマルテンサイト鋼に高圧水素ガス曝露による水素チャージを施して 4 点曲げ試験を行い，破面上に Fig. 3-6 (e)と類似した複雑な擬へき開パターンを見出している[25]．彼らはこの擬へき開破面直下の転位組織観察を TEM により行い，擬へき開破面がミクロにはマルテンサイトラスの晶壁面, すなわち{110}に沿うことを明らかにしている. また，Shibata らは炭素量 0.1 ~ 0.4%の種々のマルテンサイト鋼内の擬へき開き裂の伝播経路を EBSD と ECCI を用いて観察し，き裂がラスの内部でラス界面以外の{110}面に沿って進展することを示している[26]. これらの先行研究の結果は, いずれもマルテンサイト組織内の水素脆性き裂伝播に対してマルテンサイトのラス構造が重要な意味を持つことを示唆しており，塑性変形によってラス状の α’相を生成する SUS304 のような材料においても，類似の機構で水素脆性き裂の伝播が生じていることが予測される．これに対し水素チャージ材では，水素ガス中で見られたような擬へき開破面に加え，Fig. 3-6 (c)中に黄色矢印で示すような，平坦なファセット状の破面が部分的に混在しているのが確認された．類似のファセット破面の形成は 0.2 MPa 水素ガス中で SUS316 の疲労き裂進展試験を行った Tsay らの研究[27]，ならびに 0.1 MPa 水素ガス中で SUS301 と 302 を用いて実験を行った Schuster と Altstetter の研究[15]でも報告されており，彼らはこの特異な破面を焼鈍双晶（Σ3）界面に沿う割れに起因するものであると述べている．Fig. 3-6 (f)に示すように，これらのファセット上にはストライエーションのようにも見える縞状模様が明瞭に観察された．Murakami らはこのファセット上のストライエーションの形状に着目し，水素チャージ材中の疲労き裂進展メカニズムを議論している[10]．しかしながら，Fig. 3-6 (c)からも分かるようにこれらのファセットが破面全体に占める割合は擬へき開破面に比べて小さく，この事実はファセットの形成以上に擬へき開破面の形成が，本研究の場合に見られた疲労き裂進展の加速に寄与していることを示唆するものである．また，内部水素試験と外部水素試験の両方において類似の特徴を持った擬へき開破面が観察されるという結果は，疲労き裂進展の加速をもたらす本質的なメカニズムが 2 つの環境下において同一であることを示している．

SUS316L においては SUS304 の場合ほど顕著ではないが，外部水素試験と内部水素試験の両方において，延性ストライエーションに混在して部分的に類似の擬へき開破面の形成が認められた（Fig. 3-7 (b)(c)および(e)(f)）．このような擬へき開破面の形成頻度の低さは，SUS316L の疲労き裂進展速度に水素の影響がほとんど見られないという実験事実を明確に反映している．さらに, 水素チャージ材では焼鈍双晶に沿うと思われるファセットが SUS304 よりも高い割合で見受けられた（Fig. 3-7 (c)）が，その一方で SUS316L ではマクロな疲労き裂進展の加速が確認されないという実験事実は，ファセット形成がき裂進展の加速に対して支配的ではないという上記の議論を支持するものである．また，ここでは 0.7 MPa 水素ガス中における破面の観察は行っていないが，いずれの材料に関しても，その様相は基本的に 90 MPa 水素ガス中における破面と大差のないものであると予測される．

3.3.4 試験片側面におけるすべり線様相の変化

Kanezaki らは水素チャージを施した SUS304, SUS316 および SUS316L の丸棒状試験片表面に直径 100 μm の人工微小穴を導入し，$R = -1$ の引張圧縮疲労試験を行った際に微小穴から発生した疲労き裂の進展挙動を観察している[9]．彼らによれば，未チャージ材に対する水素チャージ材の疲労き裂進展速度は SUS316L，SUS316，SUS304 の順に大きくなり，また有意なき裂進展加速が認められる際には，試験片の表面に現れる塑性変形痕（すべり線）がき裂の近傍へと局所化する．Kanezaki らと Murakami らはこれらの結果から以下のようなき裂進展メカニズムを考案した[8,9]．すなわち，SUS304 などの相安定性の低いオーステナイト系ステンレス鋼では，き裂周辺の

塑性ひずみによって導入されたマルテンサイト相を優先的な拡散パスとして水素がき裂先端へと凝集（Diffusion highway effect）し，き裂先端近傍でのミクロな延性破壊が助長されることによりき裂進展が加速する．一方でき裂先端でマルテンサイト相が形成されにくい SUS316L においては，破壊プロセスゾーンへの水素の集積が極めて遅いことから，SUS304 のような比較的速い周波数域でのき裂進展加速は生じない．彼らが考案した上記の理論は，基本的に松岡らが炭素鋼の疲労き裂進展加速モデルとして提案している HESFCG モデル[28,29]と本質的には等価であり，Tabata や Birnbaum らが提案した，局所変形助長説（HELP）[30,31]に立脚するものである．

上記の Kanezaki らの観察結果は，長さが数 100 μm と短く，き裂先端の塑性域寸法がき裂長さに対して比較的大きい，いわゆる大規模降伏下で進展するき裂に関するものである[9]．これに対し，本研究のような小規模降伏下で進展する長さ数 mm～数 10 mm の長いき裂に対し，同様の現象が生じ得ることを確かめた研究例は見当たらない．そこで本節では，Kanezaki らの報告と本研究との整合性を確かめる目的で，CT 試験片側面におけるき裂周辺の様相を光学顕微鏡により観察した．Fig. 3-8 および Fig. 3-9 に，SUS304 と SUS316L それぞれにおいて，各試験環境下で進展させた疲労き裂周辺の光学顕微鏡像を示す．SUS304 に関して，き裂進展加速率の比較的小さい水素チャージ材や 0.7 MPa 水素ガス中では，大気中（水素未チャージ材）におけるき裂周辺の様相に対してさほど有意な差は認められない．一方，最もき裂進展加速率の大きかった 90 MPa 水素ガス中においては，大気中に比べてき裂の形状が鋭くなり，き裂周辺のすべり痕が僅かに減少する傾向が見られた．しかしながら，いずれにせよこれらのき裂周辺の塑性変形状態の差は，Kanezaki らの観察結果にて報告されている現象と比較すれば有意差であるとは言えない．また，SUS316L においては SUS304 におけるものよりもプラナーなすべり帯がき裂周辺の広い範囲に観察されるが，SUS304 と同様に試験環境間での有意差は確認されなかった．

3.3.5 EBSD によるき裂周辺の変形挙動および相変態挙動の分析

◆低倍率観察

3.3.3 節における破面観察の結果から，SUS304 と SUS316L のいずれにおいても，水素環境下ではラス状の変形誘起マルテンサイト組織に起因した破壊がき裂進展の加速に対して重要な役割を果たすことが示唆されている．本節では，これらのマルテンサイト起因のき裂伝播とそれに付随するマクロな疲労き裂進展加速現象に対してより詳細な検討を加えるため，第 2 章の純鉄の場合と同様，CT 試験片を板厚中央部に沿って切断し，板厚中央部のき裂進展経路周辺を EBSD により分析した．Fig. 3-10 に，各試験環境下における SUS304 の疲労き裂周辺の結晶方位マップならびに相分布マップを示す．なお，これらの EBSD 観察におけるビームステップサイズは 0.25 μm とした．水素チャージを施していない場合の大気中のき裂周辺（Fig. 3-10 (e)）では，き裂面から 10 ~ 20 μm オーダーの広い範囲に変形誘起 α’相が分布していることが見て取れる．その一方で，0.7 MPa および 90 MPa 水素ガス中で進展させたき裂の周辺（Fig. 3-10 (f)(g)）では，き裂面から数 μm 程度の範囲でしか α’相の存在は認められなかった．ここで，水素ガス中や水素チャージ材においてはき裂からやや離れた位置にも α’相が分布していることが確認できるが，これらの α’相は Fig. 3-1 (b)にも示したように，材料内に初期から存在していたものであると推察される．水素ガス中におけるき裂の伝播経路は主に α’相の内部であったが，部分的に α’相と母相 γ の界面を伝播する挙動も見受けられ，き裂の伝播経路に一貫性は見られなかった．水素チャージ材では Fig. 3-10 (d)中に指し示すように，部分的に焼鈍双晶界面に沿うき裂伝播が認められた．このような双晶界面での破壊は，破面上に見られたファセット状の特徴（Fig. 3-6 (c)）を反映しているものと考えられる．また，SEM による破面観察の際にはあまり確認されなかったが，類似の双晶に沿うき裂伝播は水素ガス中の場合にも同様に生じていることが Fig. 3-10 (b)から明らかとなった．

上述のように水素環境下でき裂周辺のマルテンサイト変態域が縮小することは，SUS316 の破面直下に対して X 線回折による分析を行った Tsay らの研究でも報告されている[27]．また，Murakami らは本研究と同じようにき裂断面の EBSD 分析から水素ガス中でマルテンサイト変態域が縮小することを示し，これを水素によるき裂先端への塑性変形局所化（HELP）の証拠として Kanezaki らが提案したき裂進展加速機構を支持している[10]．しかしながら，このような試験環境間でのき裂先端における α’変態域の大小を議論する際には，き裂進展速度の差によって，

き裂先端を取り囲む材料に対して負荷される塑性ひずみの繰返し数（累積塑性ひずみ）が変化していることにも注意を払う必要があろう．すなわち，き裂進展速度が 10^{-6} m/cycle オーダーの 90 MPa 水素ガス中ではき裂が数 μm の距離を 1 回の負荷サイクルで通過してしまうのに対し，10^{-7} m/cycle オーダーのき裂進展速度を持つ大気中においては，同じ距離をき裂が進展する間に数 10 サイクルの塑性ひずみが繰り返されていることになる．Gross らは Ni 基超合金 Haynes 230 の疲労き裂先端周辺から FIB により薄膜サンプルを採取し，き裂先端からの距離とミクロな転位組織との対応を TEM 観察により調べている[32]．彼らによれば，き裂先端からやや離れた塑性域の内部では初めにプラナーな転位配列が形成され，その後き裂先端が接近するにつれて転位密度が上昇し，最終的にき裂の極近傍では繰返しの強変形によりナノスケールに微細化されたサブグレイン状の組織が見られるようになる．この観察事実は，き裂先端での変形組織の発達が 1 サイクルの負荷過程ではなく，初めに形成された巨視的な塑性域の内部をき裂が伝播していく際の繰返し変形過程に強く依存することを強調している．つまり，Fig. 3-10 (e)で示した大気中のき裂周りでは一定量の繰返し塑性ひずみによってき裂面から広い領域にかけて変形誘起 α’相が拡大するのに対し，水素ガス中のようにき裂進展速度が速い場合には十分な塑性変形の発達を伴う前にき裂が早期的に伝播したことが，α’変態域が縮小したもう一つの要因として挙げられる．Chen らは SUS301 や SUS304L において，水素ガス中でき裂先端に生じる α’変態域が縮小することを EBSD 観察により確かめ，本研究での指摘と同様に α’相に沿う早期的なき裂伝播が原因であると述べている[12]．ここで改めて 0.7 MPa 水素ガス中（Fig. 3-10 (f)）と 90 MPa 水素ガス中でのき裂（Fig. 3-10 (g)）を比較すると，90 MPa 水素ガス中において 0.7 MPa 水素ガス中よりもやや α’相の局所化が顕著であることが見て取れる．このような結果は，上記 2 つのいずれの議論に基づいても説明することができる．すなわち，90 MPa 水素ガス中の方が塑性変形の局所化の程度が大きく，その分き裂進展加速が顕著になったと解釈することもできれば，90 MPa 水素ガス中の方がき裂進展速度が速いがために，結果として α’相の形成範囲が縮小したと見ることもできよう．しかしながら，ここで考慮に入れるべきなのは Fig. 3-10 (h)に示している水素チャージ材の結果である．Fig. 3-10 (f)~(h)を相互に比較すれば分かるように，水素チャージ材における α’変態域はマクロなき裂進展加速が比較的緩やかであるという事実に反して，水素ガス中と同等かそれ以上にき裂近傍へと局所化した．Fig. 3-10 (h)の結果が意味するのは，水素チャージ試験片中では何らかの別の因子が要因となり，α’相の局所化がもたらされているということである．

Fig. 3-11 に，SUS316L に対して同様の観察を行った結果を示す．SUS316L では Ni 当量が SUS304 と比べて大きく，オーステナイト相が安定であることから，α’変態域は水素環境でない場合（Fig. 3-11 (e)）においてもき裂の周辺のみに限定されている．また，水素環境下では内部水素，外部水素いずれの場合においても，僅かではあるが α’相は大気中と比べてき裂の近傍へと局所化し，程度の差こそあれ，全体的な傾向は SUS304 の場合と同様であった．

Murakami らは Kanezaki らと同様に人工微小穴を導入した SUS304 と SUS316L の丸棒試験片に 20 ~ 100 mass ppm 程度の水素をチャージし，含有水素量が多い場合には未チャージ材よりも疲労き裂進展速度が低下する傾向を示すとともに，本研究と同じようにき裂周辺の α’変態域が縮小することを報告している[10]．彼らはこの特異な実験結果を以下のように解釈した．すなわち，基本的に水素は HELP 機構に則って転位運動を助長する働きを持つが，材料中に多量に導入された場合には他の溶質原子と同様に転位を固着し，材料を硬化させる作用があるものと考えられる．き裂先端極近傍の破壊プロセスゾーン内では高い局所応力によって転位が固着を外され HELP による局所的な軟化が生じるが，その外側の領域では水素による固溶強化が働いて塑性変形を抑制し，塑性域の拡大が阻害される．このようにしてもたらされた塑性域の拡大抑制効果（材料そのものの硬化）により，多量の水素をチャージした試験片中では疲労き裂進展速度が遅くなり，また α’変態は局所的な軟化が生じている破壊プロセスゾーン内に限定される．彼らは多量水素による硬化の証拠を得るために水素チャージ後のビッカース硬さを測定し，水素量が 100 mass ppm 程度の際には約 10%の硬さの上昇が見られることを示している．またこれ以外にも，特に FCC 系の合金においては，水素固溶による引張試験中の降伏点や流動応力の上昇は多くの材料に共通する一般的傾向として認識されている[33–35]．Fig. 3-10 (h)で示した本研究での水素チャージ材における α’変態域縮小の原因の一つとして考えられるのは，Murakami らが指摘したような転位の固着による塑性変形そのものの抑制であろう．しかしながら，そのような材料

の硬化とマクロな疲労き裂進展速度との対応を考える際に不可解なのは，SUS316L の水素チャージ材における結果である．Murakami らが行った硬さ測定では SUS316L においても SUS304 と同レベルでの硬化が確認されているが，本研究では 90 mass ppm 程度の水素をチャージした SUS316L において，未チャージ材との疲労き裂進展速度の差は誤差のレベルでしか検出されなかった．仮に Murakami らが主張したような水素による硬化とそれに伴う α’変態域の縮小が水素チャージ材での疲労き裂進展速度低下の要因であるならば，本研究での SUS316L 水素チャージ試験片中のき裂進展速度は，未チャージ試験片中の速度よりも遅くならなければならない．以上のような結果の不整合を考える際には，対象としている疲労き裂が Murakami らや Kanezaki らの研究のように数 100 μm 程度の短いき裂であるのか，あるいは数 mm～数 10 mm の長いき裂なのかが主な論点となる．微小き裂の進展特性や進展下限界値が材料硬さの影響を顕著に受ける[36]一方，一般的認識として，パリス則が成立するような長いき裂の中間 ΔK 域の進展速度を支配するのは材料の弾性率であり，硬さ（降伏応力）でなはい[37]．つまり，たとえ微小き裂の進展速度低下が水素による硬化現象を基に説明できたとしても，同一の議論を長いき裂の進展速度が変化することの説明には適用できない．また，彼らの実験は $R=-1$ の下で行われたものであり，本研究における実験と応力比が異なることにも注意すべきである．

以上のような一連の議論から，本研究では SUS304 において水素環境下の α’変態域がき裂近傍に局所化する現象や，内部水素試験における疲労き裂進展速度が外部水素試験よりも低い値を示す現象の理由を以下のように考える．まず前提として，オーステナイト系ステンレス鋼における水素環境下での疲労き裂進展加速を引き起こす決定因子はき裂先端での α’相の存在であり，この α’相に関連した脆化は局所的な水素拡散速度の増加によるものではなく，α’相のイントリンシックな耐水素性の乏しさによるものであることを強調しておく．Narita と Birnbaum は 10^4 Pa の水素ガスを導入できる環境セルを備えた超高圧電子顕微鏡（HVEM）中で SUS304 の水素脆性き裂の伝播挙動を観察し，き裂の前縁で形成された α’相中をき裂が伝播していくという事実から，α’相の存在が脆化に対する必要条件であることを結論している[38]．少なくともこのような仮定に基づかなければ，従来研究や本研究で見られたようなオーステナイト安定度が低いステンレス鋼ほどき裂進展加速が顕著になる傾向[9,15,27]や，本研究における水素チャージ材の結果を合理的に説明することはできない．先述のように，予め多量の水素を含むオーステナイト相が α’相へと変態した場合には，α’相中に熱力学的平衡濃度を遥かに超える水素濃度が一時的に達成される[16]．すなわち 90 ppm 程度の水素をチャージした試験片において，き裂先端の水素濃度は破壊過程を通して常に飽和状態にあると考えられ，故に脆化に際して外部水素環境あるいは水素量が少ない水素チャージ材におけるようなき裂先端への水素の侵入と拡散のプロセスをほとんど必要としない．したがって，仮に α’相を通した水素の高速拡散が脆化の決定因子であるならば，内部水素試験において外部水素試験よりも低いき裂進展速度が観測されるという実験事実は極めて不可解である．また，Kanezaki らは低温で予ひずみを与え初期 α’相を導入した試験片でき裂進展加速が顕在化することを理由に α’相に沿う水素高速拡散説を裏付けている[9]が，この考え方は水素の拡散を補助するはずの α’相が HELP 機構によりき裂近傍に局所化するという彼らの考え方と矛盾しているようにも思われる．むしろ，水素環境下では潜在的に耐水素性に乏しい α’相が，生成された直後に早期的に破壊し，き裂が高速伝播した結果 α’変態域が縮小したと考える方が，本研究および従来研究で報告されている実験事実を矛盾なく解釈できる．少なくとも，本研究では Fig. 3-10 (e)~(h)に示したように，α’相の局所化とき裂進展加速量の間に一定の関係は見出せなかった．これらのことを踏まえた上で，本研究での内部水素試験における特異な現象を説明できる唯一の仮説は，多量の水素を固溶させたことによって脆化の根源である α’相が形成されにくくなった，言い換えればオーステナイトの相安定性が向上したというものである．固溶水素による α’変態の抑制効果を説明する 1 つの考え方は Murakami らが主張したように固溶強化に伴う塑性変形そのものの抑制[10]であるが，以下の節ではこれとは異なる考え方に基づき，オーステナイトの相安定性向上について詳述する．すなわち，材料の硬化によるき裂進展速度の低下が期待できない長いき裂において内部水素によるき裂進展加速が外部水素の場合よりもマイルドであったのは，α’相の早期的破壊というネガティブな効果と，その脆化の根源自体の生成が抑制されるというポジティブな効果が相殺したことによって生じたというのが本研究での主張である．

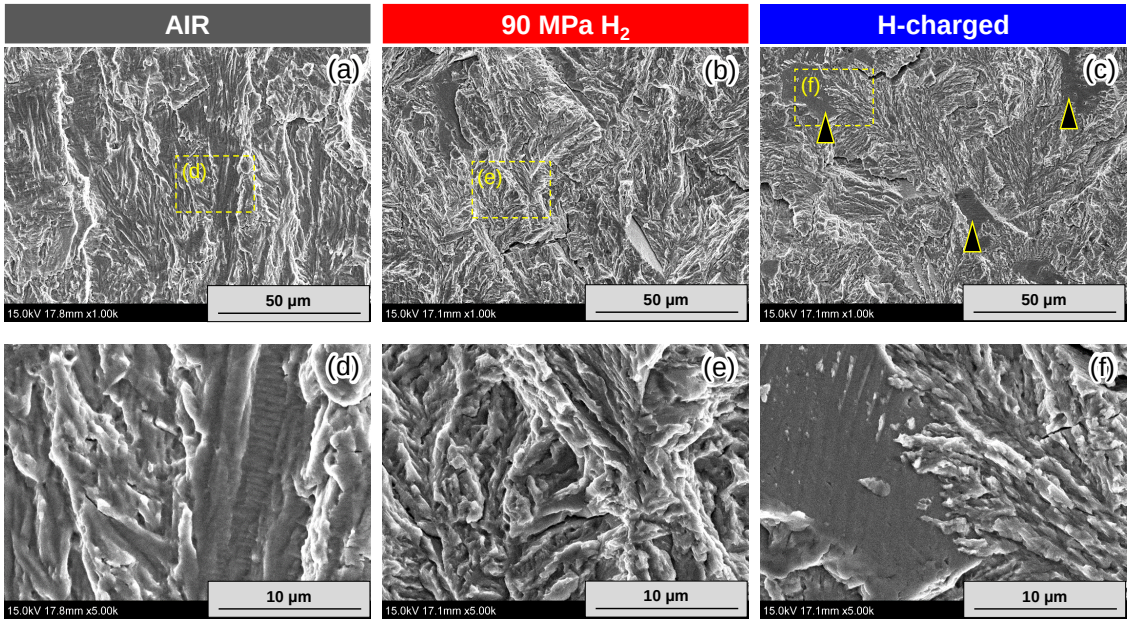


Fig. 3-6 SEM micrographs of the fracture surfaces of SUS304 stainless steel tested (a)(d) in air without hydrogen pre-charging, (b)(e) in 90 MPa hydrogen gas without hydrogen pre-charging and (c)(f) in air with hydrogen pre-charging. (d), (e) and (f) are the magnification of the regions surrounded by yellow rectangles in (a), (b) and (c), respectively. The crack growth directions are from bottom to top.

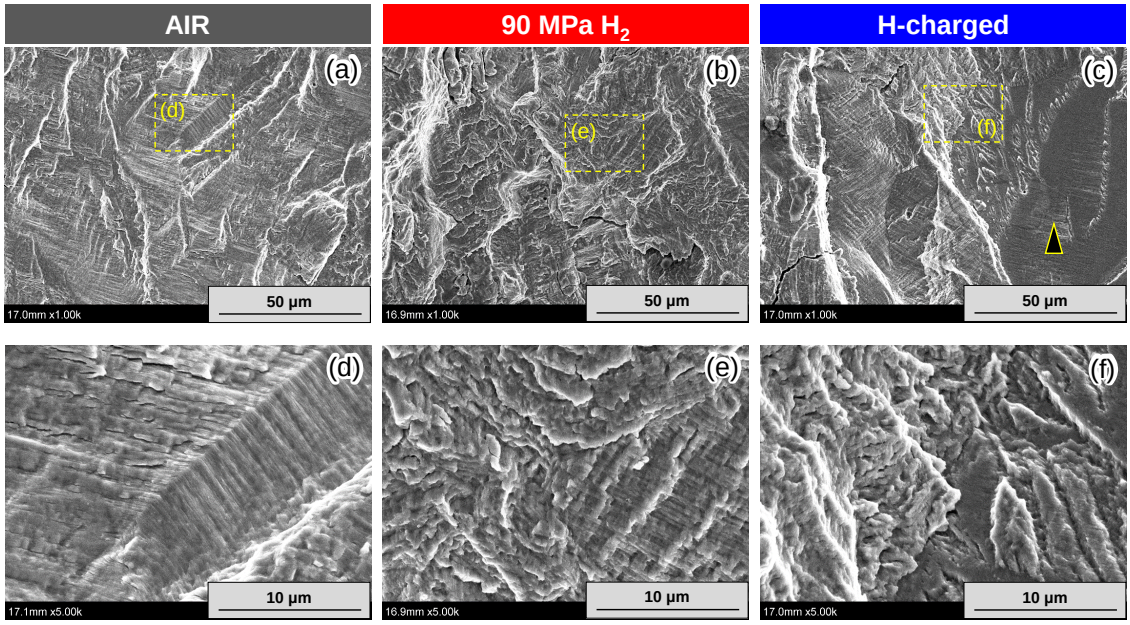


Fig. 3-7 SEM micrographs of the fracture surfaces of SUS316L stainless steel tested (a)(d) in air without hydrogen pre-charging, (b)(e) in 90 MPa hydrogen gas without hydrogen pre-charging and (c)(f) in air with hydrogen pre-charging. (d), (e) and (f) are the magnification of the regions surrounded by yellow rectangles in (a), (b) and (c), respectively. The crack growth directions are from bottom to top.

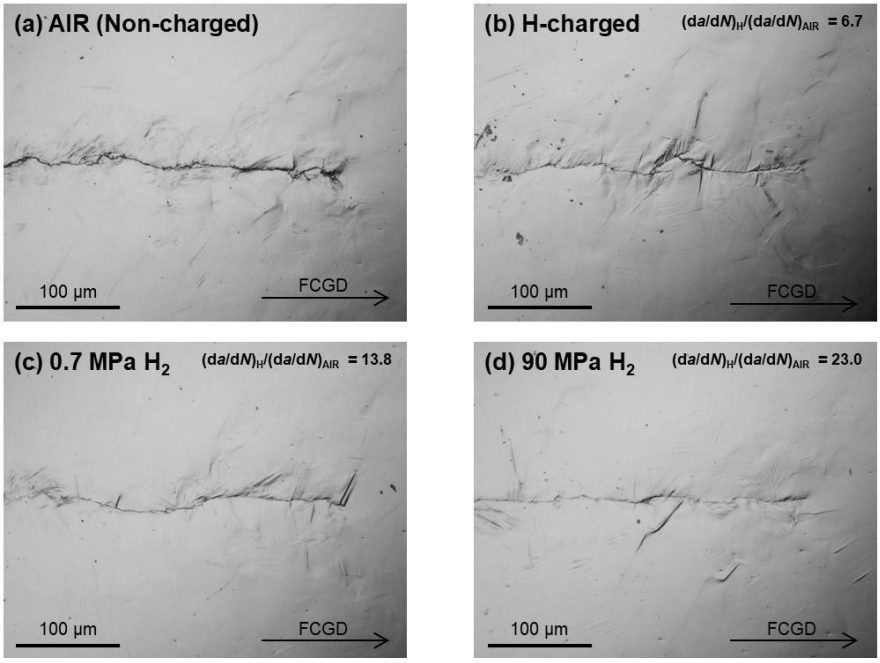


Fig. 3-8 Optical micrographs of the fatigue crack wakes on the side surfaces of CT specimens of SUS304 stainless steel in each testing environment. The abbreviation FCGD denotes fatigue crack growth direction.

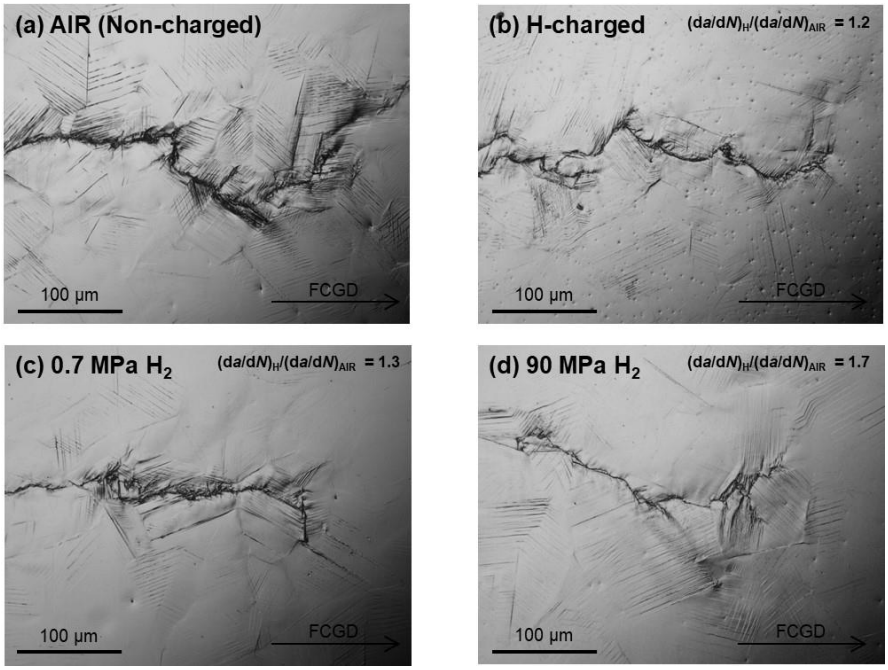


Fig. 3-9 Optical micrographs of the fatigue crack wakes on the side surfaces of CT specimens of SUS316L stainless steel in each testing environment. The abbreviation FCGD denotes fatigue crack growth direction.

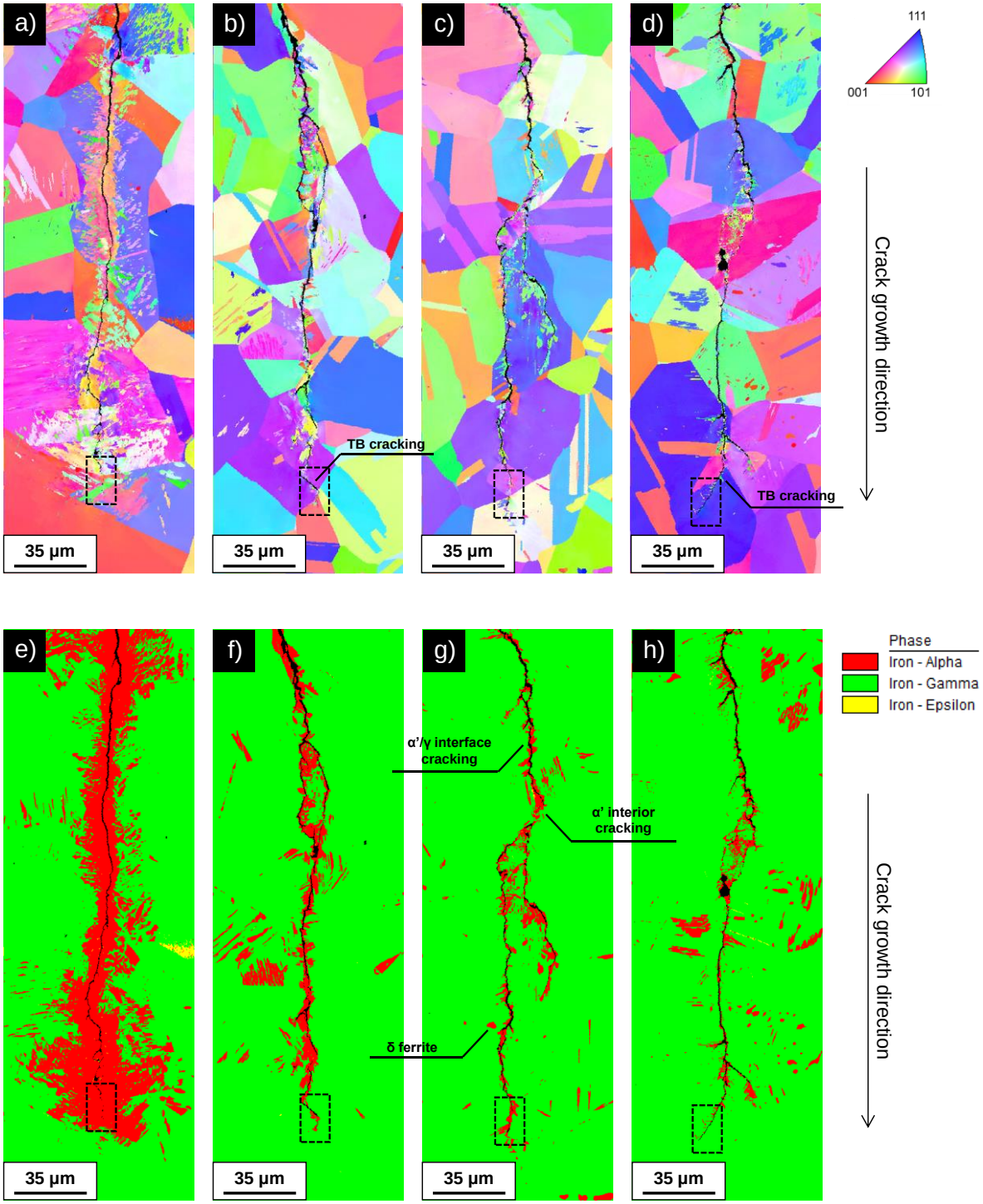


Fig. 3-10 Mid-thickness fracture paths of SUS304 stainless steel tested (a)(e) in air without hydrogen pre-charging, (b)(f) in 0.7 MPa hydrogen gas without hydrogen pre-charging, (c)(g) in 90 MPa hydrogen gas without hydrogen pre-charging, and (d)(h) in air with hydrogen pre-charging analyzed via EBSD. (a)~(d) present the crystallographic orientation maps, whereas (e)~(h) show the phase maps. The abbreviation TB denotes annealing twin boundary.

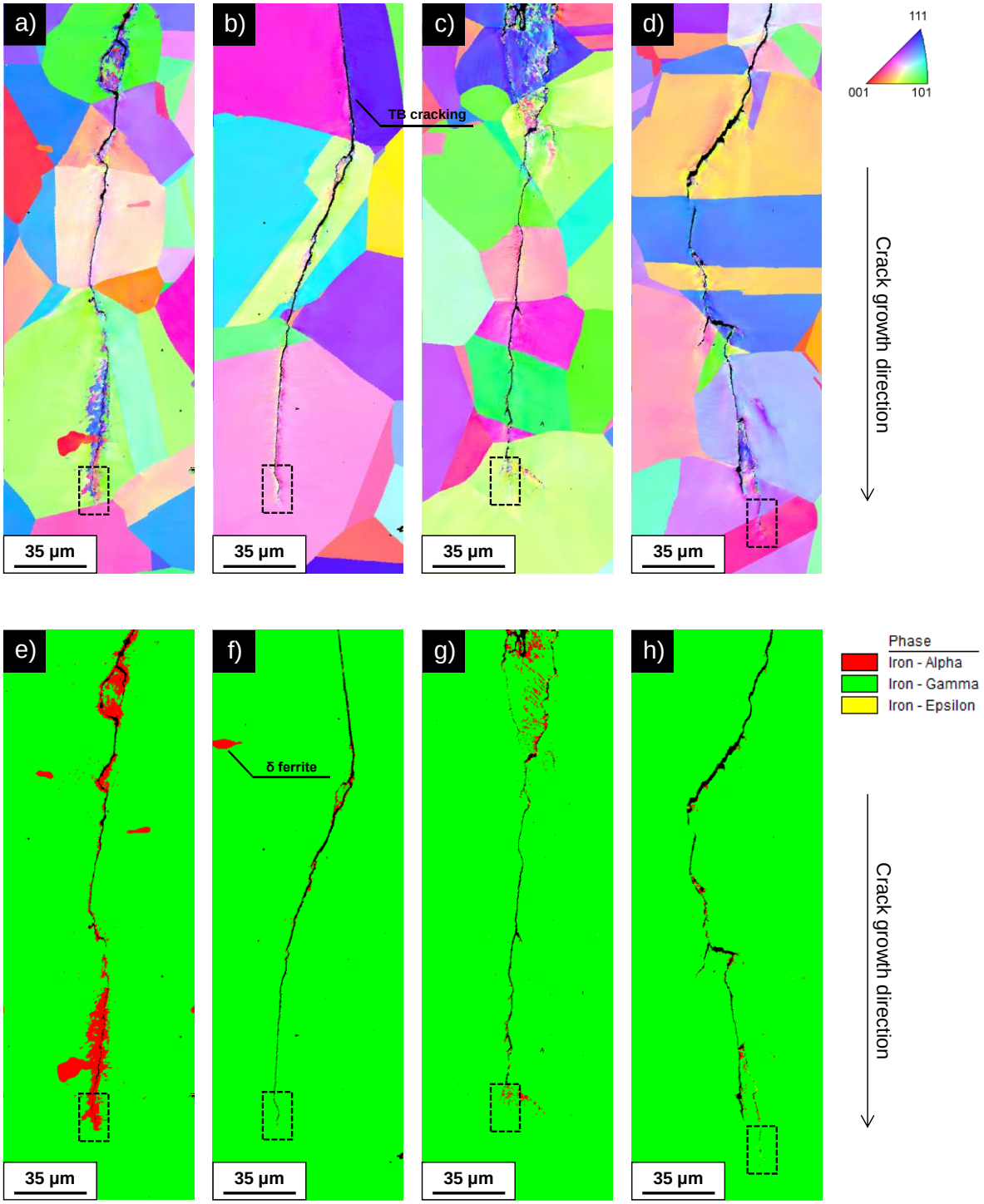


Fig. 3-11 Mid-thickness fracture paths of SUS316L stainless steel tested (a)(e) in air without hydrogen pre-charging, (b)(f) in 0.7 MPa hydrogen gas without hydrogen pre-charging, (c)(g) in 90 MPa hydrogen gas without hydrogen pre-charging, and (d)(h) in air with hydrogen pre-charging analyzed via EBSD. (a)~(d) present the crystallographic orientation maps, whereas (e)~(h) show the phase maps. The abbreviation TB denotes annealing twin boundary.

◆高倍率観察

内部水素試験におけるき裂周辺の α’変態域の縮小に関してより詳細な検討を加えるため，Fig. 3-10 および Fig. 3-11 で示した SUS304 と SUS316L におけるき裂の先端領域に着目し，EBSD による高分解能観察を実施した．

Fig. 3-12 に，SUS304 における各試験環境中での疲労き裂先端の拡大像を示す．これらの EBSD 観察におけるビームステップサイズは 30 nm であり，観察個所は Fig. 3-10 中に黒色の破線により示した．また，Fig. 3-12 (a)~(h)に示す結晶方位マップと相分布マップに加え，Fig. 3-12 (i)~(l)には同じ領域に対応する IQ（Image quality）マップを，各種結晶粒界をトレースしたラインと併せて示している．同図中において，青色のラインは 10 ~ 60˚の結晶方位差を持つノーマルな粒界，黄色のラインは Kurdjumov-Sachs（K-S）の方位関係（$(111)_{\gamma}//(011)_{\alpha'}, [10\bar{1}]_{\gamma}//[11\bar{1}]_{\alpha'}$）を満たす γ 相と α’相の界面，また赤色のラインは焼鈍双晶界面や，変形双晶と母相との界面に対応する方位差 60˚の Σ3 粒界を表している．大気中におけるき裂周辺では複数のバリアント（兄弟晶）を持ったラス状の α’マルテンサイト組織が形成されており，観察対象領域のほぼ全域が α’相で覆われている．一方で，低倍率観察でも既に確認されているように，水素ガス中のき裂周辺でも複数のバリアントを持ったラス状マルテンサイトが観察されるが，その形成領域はき裂の極近傍へと局所化した．また，90 MPa 水素ガス中のき裂周辺に着目すると，α’形成域の外側には IQ マップ上でプラナーな変形帯が発達しているのが見て取れる（Fig. 3-12 (k)中黒色矢印部）．これらの変形帯は母相 γ との K-S 方位関係を満たしており，相分布マップ（Fig. 3-12 (g)）上の対応する部分では BCC 相の反応が見られた．すなわち，水素ガス中のき裂周辺で観察されるこれらの変形帯は，板状の α’相である．これに対して水素チャージ材のき裂先端周辺では，α’相は水素ガス中以上にき裂面へと局所化していることが確認され（Fig. 3-12 (h)），き裂を取り囲んでいる γ 相中には水素ガス中よりも密なプラナー変形帯の発達が認められる（Fig. 3-12 (l)）．水素ガス中のき裂周りで観察される変形帯が α’相で構成されている一方で，水素チャージ材における変形帯には Σ3 界面の反応が見られ，故にこれらは変形双晶であることが結論される．さらに，水素ガス中では複数のすべり系が活動して変形帯を構成しているのに対し，水素チャージ材では塑性変形が特定のすべり系に固執しているようにも見受けられた．上述のような変形双晶に起因した変形帯の形成は 0.7 MPa 水素ガス中のき裂周辺（Fig. 3-12 (j)）においても部分的に認められたが，その形成頻度は水素チャージ材において明らかに増大した．ここで，SUS304 等の準安定オーステナイト系ステンレス鋼においては，変形中に BCC 構造を持つ α’相への変態に加えて，HCP 結晶である ε マルテンサイト相への変態が生じることがよく知られている[39,40]が，Fig. 3-12 に示す観察では ε 相の存在はほとんど検出されない．これは，本研究での観察用サンプルが熱硬化性樹脂（140˚C）に埋め込まれており，樹脂溶融時の温度が ε 相から γ 相への逆変態温度[41]に近かったために，埋込の過程で一部の ε 相が消滅してしまったことが原因ではないかと考えられる．

SUS316L のき裂先端部（Fig. 3-13）においても，全体的な傾向としては SUS304 におけるものと全く同様である．Fig. 3-13 (a)(e)に示す大気中のき裂周辺ではき裂面から 2 ~ 3 μm の範囲に α’相が発達しており，その外部には多数の α’相の核の点在的な生成が見られた．このような点在的な α’核の生成は，0.7 MPa 水素ガス中（Fig. 3-13 (f)）や 90 MPa 水素ガス中（Fig. 3-13 (g)）のき裂周りでも同様に観察される．また，水素チャージ材（Fig. 3-13 (h)）ではき裂の周辺に α’相はほとんど認められず，SUS304 の場合と同様に変形双晶による密なプラナー変形帯の存在が確認された（Fig. 3-13 (l)）．以上の観察結果が意味するのは，水素を予めチャージして疲労き裂進展試験を行った場合，γ 相中に多量に固溶している水素は材料の変形モードに影響を与え，結果として形成される変形組織に著しい変化を与えるということである．以下では EBSD 観察で捉えきれないようなより細かな変形組織を可視化するため，特に大気中のき裂（水素未チャージ材）と水素チャージ材におけるき裂周辺にフォーカスし，Fig. 3-12 (a)(d)および Fig. 3-13 (a)(d)と同一視野に対応する領域に対し ECCI による観察を実施した．

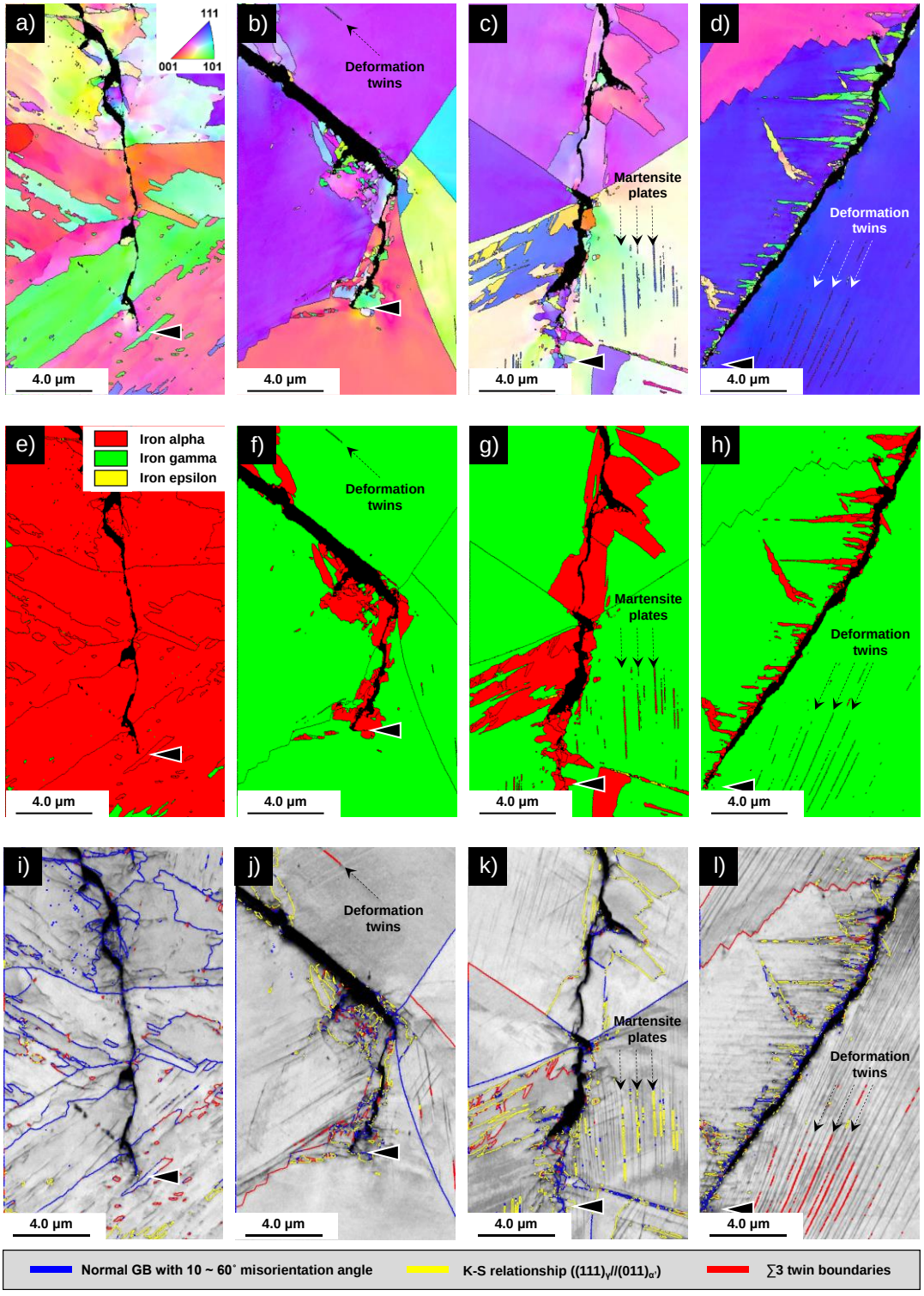


Fig. 3-12 Magnified views of the regions surrounding the crack tips of SUS304 stainless steel tested (a)(e)(i) in air without hydrogen pre-charging, (b)(f)(j) in 0.7 MPa hydrogen gas without hydrogen pre-charging, (c)(g)(k) in 90 MPa hydrogen gas without hydrogen pre-charging, and (d)(h)(l) in air with hydrogen pre-charging. (a)~(d), (e)~(h) and (i)~(l) are the crystallographic orientation maps, phase maps and image quality maps respectively. The corresponding areas are marked with black dashed rectangles in Fig. 3-10.

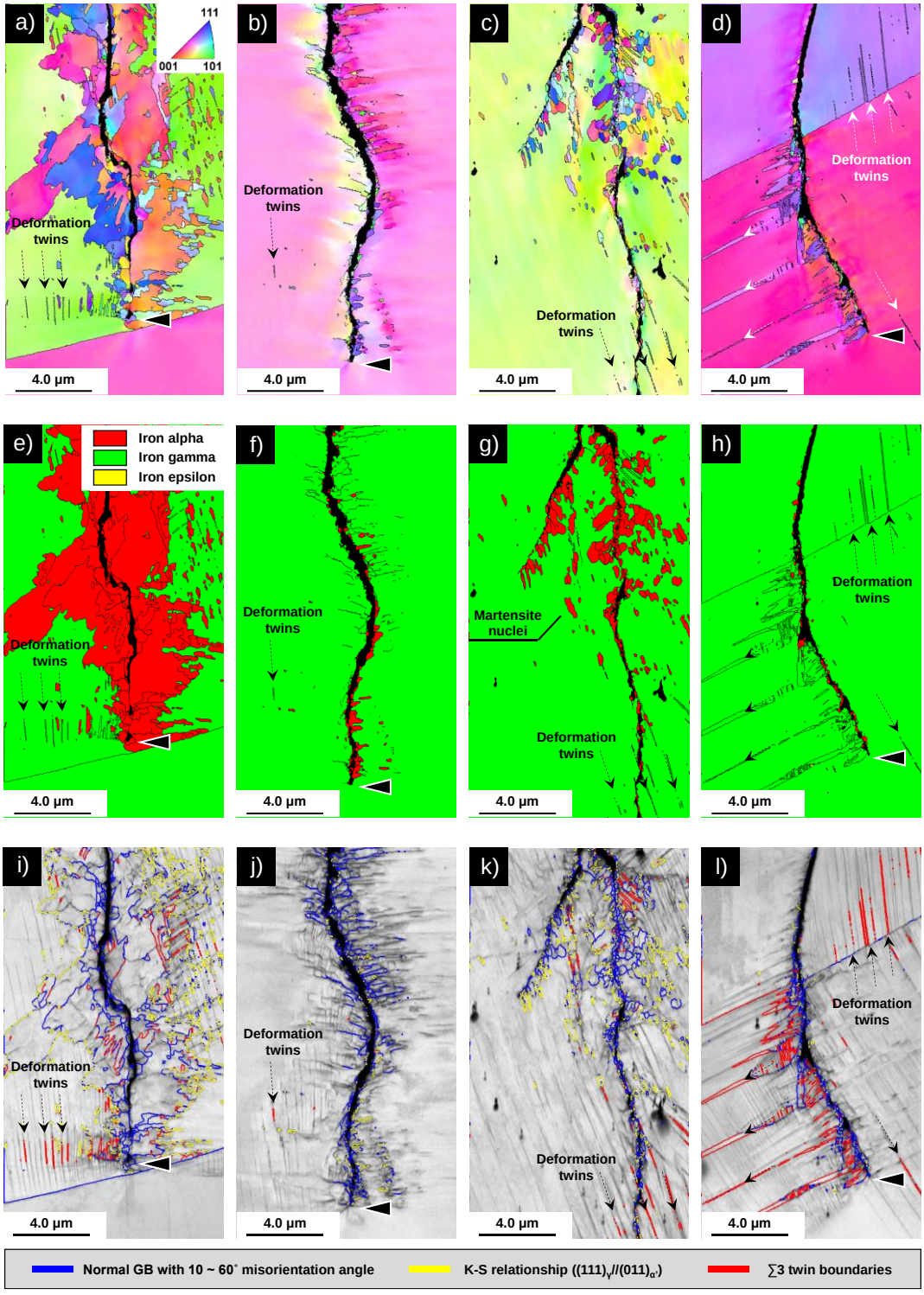


Fig. 3-13 Magnified views of the regions surrounding the crack tips of SUS316L stainless steel tested (a)(e)(i) in air without hydrogen pre-charging, (b)(f)(j) in 0.7 MPa hydrogen gas without hydrogen pre-charging, (c)(g)(k) in 90 MPa hydrogen gas without hydrogen pre-charging, and (d)(h)(l) in air with hydrogen pre-charging. (a)~(d), (e)~(h) and (i)~(l) are the crystallographic orientation maps, phase maps and image quality maps respectively. The corresponding areas are marked with black dashed rectangles in Fig. 3-11.

3.3.6 ECCI を用いたき裂先端におけるミクロな変形組織の可視化

Fig. 3-14 に，Fig. 3-12 (a)(d)および Fig. 3-13 (a)(d)と同一の領域に対応する ECCI 像を示す．EBSD 観察においても確認されたように，大気中（水素未チャージ材）のき裂周辺ではいずれの材料においても複数のバリアントを持った α’相が発達しており，その外側の領域では変形双晶や転位によるすべり帯などから構成されると思われるプラナーで希薄な変形帯（Shear band）が観察される．これらの希薄な変形帯を EBSD 観察の分解能で捉えることは難しく，故にこれらが変形双晶なのか，あるいは通常の転位運動に伴うすべり帯なのかの判別は本研究の範囲では出来ていない．また，Fig. 3-13 (e)で観察された点在的な α’相の核は，プラナーな変形帯に沿う形で，特に変形帯同士の交差部を起点として生成していることが確認された（Fig. 3-14 (b)）．これに対し，内部水素の導入はき裂先端における変形組織を α’マルテンサイトの形成から，よりプラナーなものへと変化させた．Fig. 3-14 (c)(d)から分かるように，水素チャージ材の変形組織を支配しているのは主に変形双晶から成る分厚い変形帯であり，これらが変形双晶であることは Fig. 3-12 (l)および Fig. 3-13 (l)に示した EBSD 観察の結果からも既に確認済みである．また，Fig. 3-14 (d)からは分厚い変形双晶と交わるような形で，希薄な変形帯が密に形成されていることも読み取れる．これらの水素チャージ材における希薄な変形帯は EBSD 観察で捉えきれないミクロな変形双晶であると推定され，内部水素が明らかに変形双晶の生成を助長していることがこれらの観察結果から伺える．さらにここでもう一つ言及すべきこととして，Fig. 3-14 (b)で観察されていた変形帯交差部での点在的な α’核の生成は，水素チャージ材では観察されなくなった．

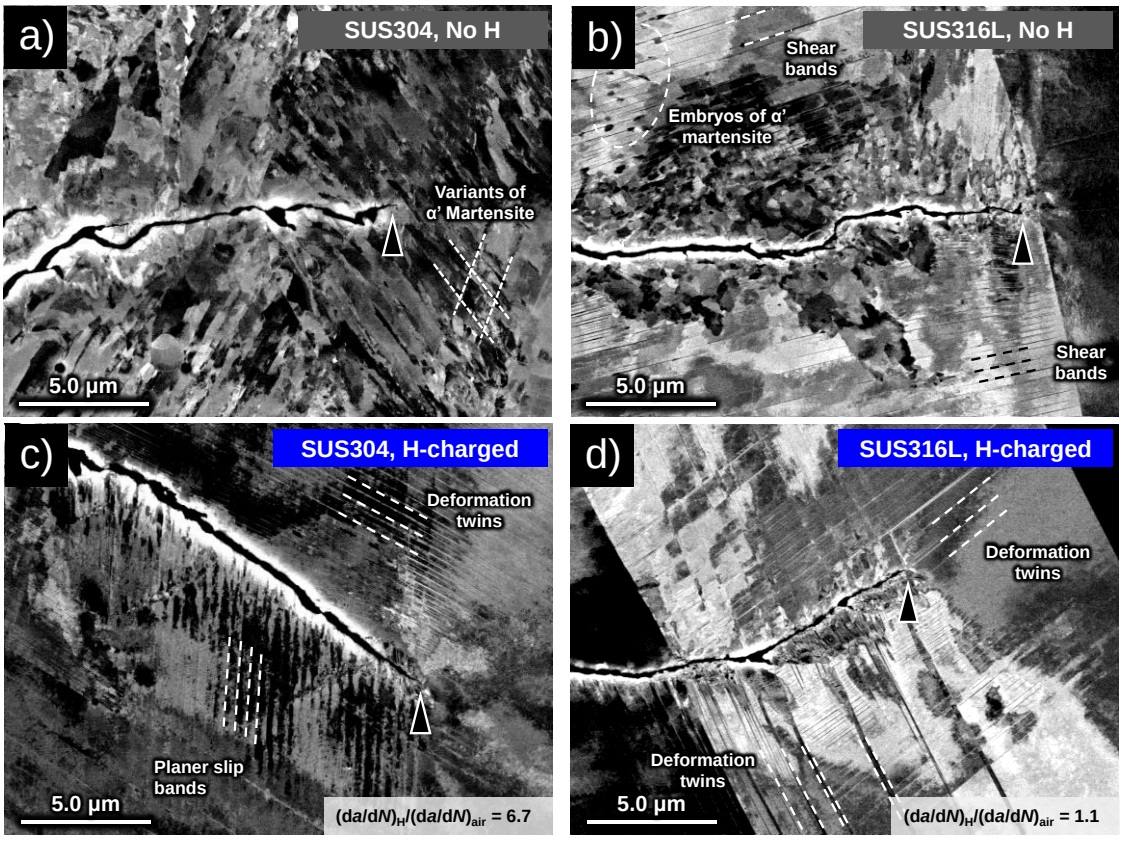


Fig. 3-14 Electron channeling contrast (ECC) images around the fatigue crack tips in (a)(c) SUS304 steel and (b)(d) SUS316L steel under (a)(b) non-charged and (c)(d) hydrogen pre-charged conditions. The crack growth directions are from left to right, and the arrowheads indicate crack tip positions.

3.3.7 内部水素による変形モードの変化とマルテンサイト変態の抑制

以上の EBSD および ECCI 観察の結果から，特に内部水素の場合に関して明らかになったことは既に述べた通り 2 点あった．1 点目は，水素がき裂先端領域でのマルテンサイト変態を抑制すること．また 2 点目は，γ 相中の水素がき裂先端での変形モードを変化させ，変形双晶の生成を助長することである．本節ではこれらの現象に関して，水素が転位運動やその他の FCC 結晶の変形特性に与える影響の観点から考察し，内部水素の場合のき裂進展加速率が外部水素の場合よりも低い値を示す理由を，先行研究における知見を交えながら述べる．

オーステナイト鋼のような FCC 系合金において，塑性変形中の材料特性を決定づけるのは転位の交差すべりの傾向や積層欠陥エネルギー（SFE）であり，これらは対象とする材料におけるマルテンサイト変態の生じ易さにも少なからず影響を与える[42]．オーステナイト鋼の塑性変形過程における α’マルテンサイト変態に関して詳細な検討を行ったのは，Olson と Cohen である[43,44]．彼らが構築したモデルによれば，α’相は通常，板状の ε マルテンサイト，変形双晶または転位すべり帯などの変形帯（Shear band）同士の交差部において核生成し，このことはその後多くの研究者が TEM 観察に基づいて実証している[42,45–47]．本研究においても，変形帯の交差部における α’相の核生成は，Fig. 3-14 (b)に示した ECCI 像中において観察された．また，Murr らは一軸引張試験またはディスクパンチ試験における SUS304 中の変形誘起マルテンサイトの生成・成長挙動を調べ，α’相の拡大が単一核の成長ではなく，変形帯交差部で点在的に生成した核同士の結合によって生じることを明らかにしている[45]．これらの結果はいずれも，変形中により多くのすべり系が活動し，核生成サイトの役割を果たす変形帯交差部の数が増えることが，α’相の拡大に対して重要であることを示している．これに対し Das らは，SUS304LN の低サイクル疲労試験において単一の変形帯からの α’相の生成を確認している[47]が，このような報告は変形帯交差部での生成を指摘するものと比べると圧倒的に少ない．

一方で FCC 結晶中に水素を導入した場合，固溶水素が転位の運動や積層欠陥，双晶の生成に影響を与え，塑性変形のプラナー化と不均一化をもたらすことは良く知られた事実である[48–53]．このような変形のプラナー化の一因は，水素が転位の刃状成分を安定化させ，転位の交差すべりを抑制することであると考えられてきた[48,54,55]．すなわち，水素はらせん転位よりも静水圧応力場を持つ刃状転位の方へ優先的に偏析し，HELP 機構に基づいて転位間または転位と溶質原子間の短範囲応力場をシールドして転位の易動度を上昇させる[31]．一方，交差すべりが可能なのは純粋ならせん転位のみであることから，刃状転位とらせん転位のエネルギー差によって転位運動は主すべり面上へと固執する．Ferreira らは TEM 内の環境セルにて純アルミニウム中の転位運動をその場観察し，水素導入によって交差すべりが抑制されることを直接的に実証している[54]．またこれに加え，水素は材料中の積層欠陥部へと偏析（鈴木効果）し，結果として SFE の低下を引き起こす．水素による SFE の低下は Rudee と Huggins が純銅に関して報告[56]して以来，疑いのない事実として受け入れられてきたが，塑性変形中におけるこの効果は ε マルテンサイトあるいは双晶変形の促進という形で現れてくる[49–51,57]．水素によって ε 相や変形双晶の生成が促進されることに関しては，第 1 章でも述べたように Teus ら[51]，Astafurova ら[49]，Kireeva ら[50]などによる実験的報告がある．多くの場合，塑性変形過程における ε マルテンサイトや変形双晶の生成は拡張転位の運動に伴う積層欠陥生成と関連したもの[40,58,59]であり，特殊な場合（ステアロッド転位の形成）を除いて拡張転位が収縮なしに交差すべりできないことから，水素による SFE の低下は上述の刃状転位成分の安定化と重畳して，変形のプラナー化をより一層促進することが推定される．

以上述べた水素による変形様式の変化は，Fig. 3-14 (c)(d)に示した ECCI 像においても，プラナーな変形組織の形成や変形双晶の増加という形で明瞭に現れていた．これらの変化がもたらす特定のすべり面への塑性変形の固執には，既に数人の研究者が指摘している[24,60]ように，α’相の核生成サイトとなる変形帯交差部の数を減少させ，見かけ上のオーステナイト安定度の向上（α’変態の抑制）をもたらす効果があるものと考えられる（水素誘起 γ 相安定化）．Fig. 3-15 には塑性変形のプラナー化に起因した，水素チャージ試験片における α’変態の抑制効果を模式的に示した．このような固溶水素の効果を指摘したのは，Mine らと Macadre らである[24,60]．Mine らは 20 mass ppm 程度の水素をチャージした SUS304 と SUS316L のディスク状試験片に対して高圧ねじり（HPT）加工による強ひずみを与え，水素チャージ試験片における α’相の分率が未チャー

ジ試験片に対して SUS304 では約 90%から 70%へ，SUS316L では約 50%から 10%へと減少することを報告している[24]．本研究では観察できなかったが，彼らの報告では水素チャージによって HPT 加工後の ε マルテンサイトの量が明らかに増加することも示されており，この結果は水素が SFE を低下させ，変形双晶の生成を誘発するという本研究の結果とも定性的には整合する．また，SUS304 等の材料においては変形中のひずみ速度の増加に伴って変形双晶の生成割合が増加することが知られており[40]，Mine らの実験におけるひずみ速度が低速である一方，本研究では $f = 1$ Hz という比較的速い負荷速度の下で実験が行われていることも，き裂先端に多量の変形双晶が観察される要因の一つであると考えられる．Macadre らは最近，10 ~ 100 MPa，270˚C の水素ガス中で水素チャージした Fe-16Cr-10Ni オーステナイト鋼に対して 10 ~ 30%の冷間圧延を施し，水素量，塑性ひずみおよび α’相の生成量との関係を X 線回折，飽和磁化測定ならびに EBSD 観察を用いて定量的に調べている[60]．彼らの結果によれば，水素量が 20 ~ 40 mass ppm の場合における α’変態の抑制効果は極めて小さいものであるが，水素量が 70 mass ppm 程度になるとその効果が顕著に現れる．また，水素を導入していない試験片ではランダムなバリアントを持ったマルテンサイトが形成されるのに対し，水素をチャージした場合には特定のバリアントが優先的に発達するようになる．一方で，Olson と Cohen によれば，塑性変形中の α’相の体積分率 $f^{\alpha'}$ と塑性ひずみ量 ε は，α，β，n を定数として以下の関係式で対応付けられる[44]．

$$f^{\alpha'} = 1 - \exp\left\{-\beta\left[1 - \exp\left(-\alpha\varepsilon\right)\right]^{n}\right\} \tag{3.8}$$

ここで，α は変形中の変形帯の形成のし易さに関連した定数であり，α’の核生成サイトとなる変形帯交差部の生成頻度を反映する．また，β は変形帯交差部における α’核生成の化学的駆動力に関係した定数である．Macadre らは自身らの実験データから水素チャージ試験片における α と β の値を算出し，α が水素の影響を受けて顕著に低下する一方，β への影響は小さいことを示している[60]．以上の実験証拠を基に，Mine らと Macadre らは，水素による α’変態の抑制は γ 相の熱力学的相安定性の変化によるものではなく，水素による変形モードの変化が主要因であるという自らの理論を裏付けている．

このように水素によるマルテンサイト変態の抑制効果を示唆する知見が従来から得られている一方，それが材料のマクロな水素脆化特性とどのようにして結び付けられるかに関しては未だに定説が得られているとは言えない．その中で本研究では，内部水素試験と外部水素試験を組み合わせた実験により，上述の効果が水素環境下における準安定オーステナイト系ステンレス鋼の疲労き裂進展特性に対して極めてポジティブな効果を発揮することを明らかにした．

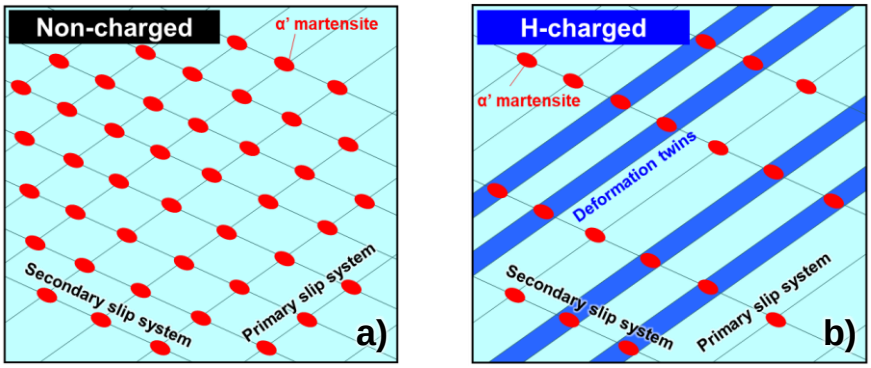


Fig. 3-15 Schematic illustrations of the α’ nuclei formation at the intersections of two slip systems in austenite phase. Numerous α’ nucleus are generated in (a) non-charged material due to the activation of multiple slip systems, whereas dissolved hydrogen suppresses the activity of secondary slip systems based on HELP effect as well as enhances deformation twinning by reducing SFE, resulting in the reduction of the number of α’ nucleus in (b) hydrogen-charged material.

3.3.8 内部・外部水素試験におけるき裂先端への水素侵入，相変態および破壊プロセス

前節で述べた内部水素による α'変態の抑制効果を議論する際に残る疑問点としては，そのような効果が外部水素環境の場合において得られていないことである．3.2.4 節の近似計算でも示したように，特に 90 MPa 水素ガス中においてはき裂先端の γ 相中に固溶する平衡水素濃度は 60 mass ppm 程度であると推定され，上述の Macadre らの報告[60]から考えても，90 mass ppm の水素を含有する水素チャージ試験片と比較しても遜色のない α'変態の抑制が十分に期待される．しかしながら，Fig. 3-4 にも示したように，90 MPa 水素ガス中におけるき裂進展速度は，本研究にて実験を行った試験環境の中で，SUS304，SUS316L ともに最大であった．この矛盾点を説明するためには，内部水素および外部水素それぞれの場合における，き裂先端での水素侵入，相変態，破壊という 3 つのプロセスの順序を考える必要がある．

前出の Mine と Kimoto による文献値も含め，SUS304 や SUS316L 等のオーステナイト鋼中の室温中での水素拡散係数は 10^{-16} ~ 10^{-15} m^2/s のオーダーであるとされている[17,18,61,62]．これを基に計算すると，周波数 1 Hz の負荷速度の下で 1 サイクルの疲労負荷中において，き裂先端の γ 相中への水素の侵入深さは 10^{-8} ~ 10^{-7} m のオーダーとなる（計算方法については 3.2.2 節を参照）．一方で本研究において，外部水素環境下で測定されているき裂進展速度は 10^{-6} m/cycle のオーダーであり，外部水素試験の場合には γ 相中への水素の侵入よりもき裂の進展の方が圧倒的に速い．これらのことから考えて，外部水素試験においては，き裂先端での α'変態の方が水素侵入に対して先行し，水素は高い拡散係数を持つ α'相を通して材料中へと侵入するとみなすのが妥当であろう．言い換えれば，外部水素試験におけるき裂先端部では，α'相の内部のみに水素が存在していることになり，このような状態では当然，先述のような水素による α'変態の抑制効果は期待できない．これに対し，試験前に一様な水素濃度分布を持つ内部水素試験の場合には，繰り返し述べているように γ 相中の多量水素が見かけ上のオーステナイト安定度を向上させる．この作用により，内部水素試験においては 1 サイクル当たりの脆化の単位となるき裂先端の α'相のサイズそのものが減少し，結果的に外部水素の場合よりもき裂進展速度が低下したものと考えられる．Fig. 3-16 には，以上の内部水素と外部水素の場合における水素侵入，相変態，き裂進展のプロセスを模式的に示した．

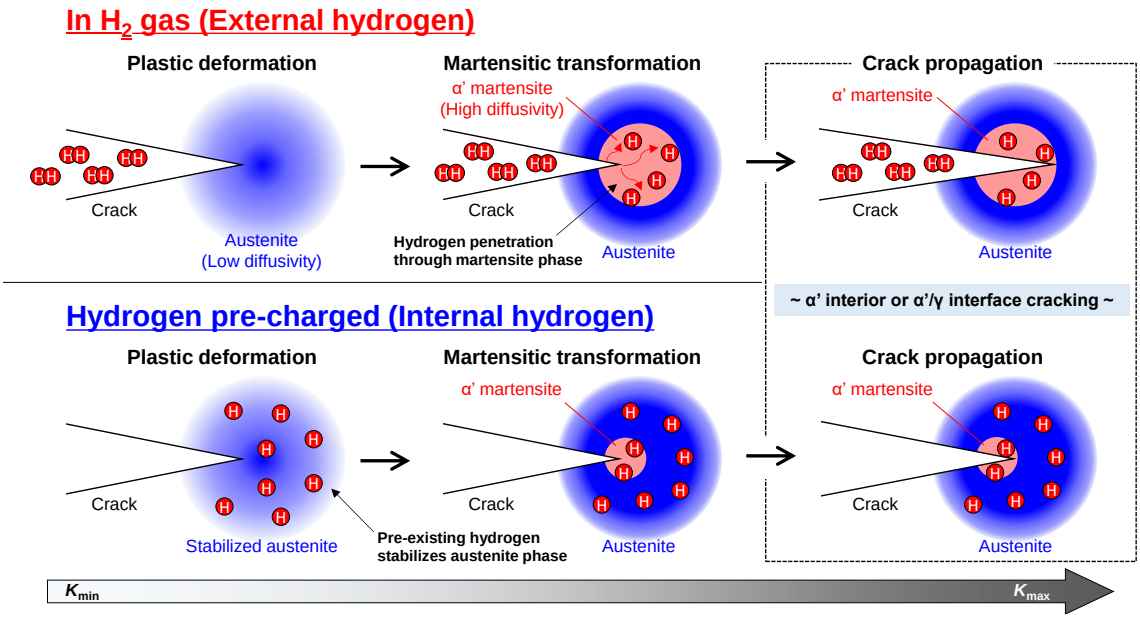


Fig. 3-16 Schematic illustrations of the phase transformation, hydrogen penetration and fracture processes in the fatigue crack tip zone in the presence of internal and external hydrogen.

3.3.9 外部水素環境における水素誘起 γ 相安定化の有効性

Fig. 3-16 で考案した仮説の妥当性を検証するため，本章の最後に以下のような実験を実施した．すなわち，水素チャージを施した試験片を水素ガス環境中で試験する，内部水素と外部水素を混合させた実験である．仮に前節で述べたように相変態と水素侵入との順序がき裂進展加速率の決定因子であるならば，当然予め水素をチャージした試験片の場合，γ 相安定化の効果によって外部水素環境下でも純粋な外部水素のみの場合と比較して低いき裂進展速度を示すはずである．本実験における水素チャージ条件は，3.2.2 節で述べたものと同様である．また，試験環境は 90 MPa 水素ガス中とし，それ以外の実験条件については他の実験と同一とした．

Fig. 3-4 中に，この検証実験の結果を紫色のプロットで示している．図からも容易に読み取れるように，内部水素と外部水素を混合させた試験片中のき裂進展速度は，見事に内部水素のみの場合と同程度の値を示した．この結果は，内部水素による γ 相の安定化が水素ガス環境中においてもその効果を発揮することを示しており，3.3.8 節で述べた水素侵入プロセスとき裂先端での破壊に関する議論の妥当性を証明している．

3.3.10 き裂先端における組織の微細化とマルテンサイト相の破壊

以上の議論から，準安定オーステナイト系ステンレス鋼中の水素誘起疲労き裂進展にはき裂先端の α’相の存在が前提条件であり，き裂進展加速率は，オーステナイト安定度により決まるき裂先端 α’相のサイズに依存することを明らかにした．しかしながら，そのように α’相そのものが潜在的に水素に対して鋭敏である本質的な理由については，残念ながら本研究の範囲では明らかにできていない．Fig. 3-17 には，Fig. 3-14 (d)で示した SUS316L 水素チャージ材におけるき裂先端を拡大した ECCI 像を示した．き裂周辺にプラナーな変形組織が拡がる一方で，き裂の極近傍では強変形によって細粒化されたナノスケールの組織が形成されていることが伺える．このような変形組織の複雑さから，SUS304 や SUS316L 中では第 2 章の純鉄のように，EBSD 観察に基づいて破面の結晶学的方位や破壊の微視的メカニズムを特定することは不可能であった．類似の疲労き裂先端における細粒組織の形成は, Gross らや Martin らによっても指摘がある[32,63]．しかしながらその一方で，Fig. 3-6 (e)で示した SUS304 の水素ガス中の破面では，明らかに α’相のラス組織に起因すると思われる特徴が観察されている．先にも述べたように，ラス状のマルテンサイトの水素誘起破壊に関しては{100}および{110}での割れが報告されている[3,25,26]が，微細組織を伴う疲労き裂先端における α’相中では，そのような主すべり面{110}やへき開面{100}に沿う BCC 結晶特有の破壊が，よりミクロな単位で生じているものと推定され，そのようなミクロな破壊機構の特定は今後の研究における課題である．なお，第 2 章では触れなかったが，{110}面に沿う破壊は，純鉄の水素誘起割れにおいても頻繁に観察される破壊様式として認識されている[64–66]．

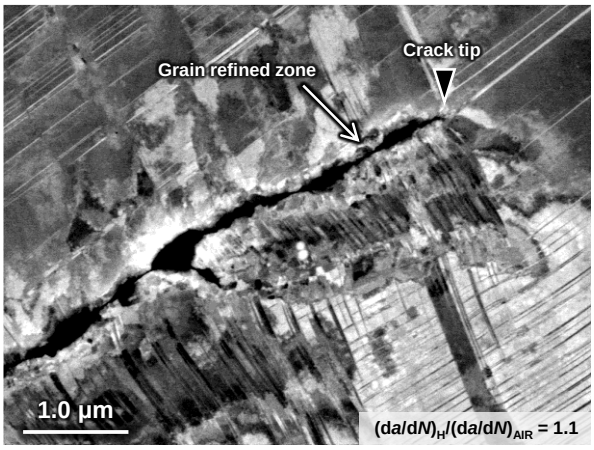


Fig. 3-17 Magnified ECCI image of the fatigue crack tip region in hydrogen pre-charged SUS316L stainless steel. The overview image is shown in Fig. 3-14 (d).

3.4 結言

本章では，2 種類の準安定オーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 および SUS316L の疲労き裂進展試験を 0.7 および 90 MPa の水素ガス中（外部水素），ならびに 90 mass ppm 程度の水素を一様にチャージした状態（内部水素）で行い，水素環境下での疲労き裂進展加速に対する α’マルテンサイト変態の役割について検討した．また，内部水素と外部水素それぞれによるマクロなき裂進展加速率に関して，γ 相の安定性に及ぼす水素の影響の観点から考察した．得られた結論を以下に示す．

1. オーステナイト安定度の低い SUS304 においては，すべての水素環境下で顕著なき裂進展の加速が認められ，特に外部水素環境の場合には水素ガス圧力の増大とともにき裂進展加速率も増大した．一方，SUS316L では外部水素，内部水素の場合ともに有意なき裂進展加速は確認されなかった．

2. いずれの材料においても，水素環境下では α’相のラス構造に起因すると思われる擬へき開破面が観察され，その形成頻度はき裂進展加速率の大きい SUS304 において特に顕著であった．内部水素と外部水素の場合における破面形態に大きな相違は見られず，このことは両環境下においてき裂進展の加速をもたらす破壊機構が等しいことを示唆している．

3. 外部水素環境の場合，き裂周辺の α’変態域は大気中のき裂周辺と比較してき裂の近傍へと局所化した．このような α’相の局在化は，従来提唱されているように局所的な塑性変形が助長されたことによるものではなく，α’に沿う早期的なき裂伝播によってき裂先端で繰り返される塑性ひずみのサイクル（累積塑性ひずみ）が減少したことによって生じたものである．

4. 内部水素試験におけるき裂進展加速率は，約 90 mass ppm という高い固溶水素量に反して，外部水素の場合よりも低い値を示した．この特異な結果は，γ 相中の水素がプラナーな塑性変形を助長し，α’相の核生成サイトとなる変形帯交差部の数を減少させることに起因する．

5. 準安定オーステナイト系ステンレス鋼中の水素誘起疲労き裂進展加速に対しては，き裂先端での α’変態の生じ易さ，すなわちオーステナイト安定度が最重要因子となる．また，α’相に関連したき裂進展の加速は局所的な水素拡散係数の増加によるものではなく，α’相自身のイントリンシックな耐水素性の乏しさに起因するものであると考えられる．

6. 予め水素をチャージした試験片を水素ガス中で試験した場合，き裂進展加速率は水素ガス（外部水素）のみの場合よりも低下する．すなわち，内部水素による γ 相安定化の効果は，外部水素が重畳した場合であっても有効に作用する．

第 3 章の参考文献

[1] Zhang L, Wen M, Imade M, Fukuyama S, Yokogawa K. Effect of nickel equivalent on hydrogen gas embrittlement of austenitic stainless steels based on type 316 at low temperatures. Acta Mater 2008;56:3414–21. doi:10.1016/j.actamat.2008.03.022.

[2] Zhang L, Li Z, Zheng J, Zhao Y, Xu P, Zhou C, et al. Effect of strain-induced martensite on hydrogen embrittlement of austenitic stainless steels investigated by combined tension and hydrogen release methods. Int J Hydrogen Energy 2013;38:8208–14. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.01.198.

[3] Koyama M, Ogawa T, Yan D, Matsumoto Y, Tasan CC, Takai K, et al. Hydrogen desorption and cracking associated with martensitic transformation in Fe-Cr-Ni-Based austenitic steels with different carbon contents. Int J Hydrogen Energy 2017;42:26423–35. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.08.209.

[4] Takakuwa O, Yamabe J, Matsunaga H, Furuya Y, Matsuoka S. Comprehensive Understanding of Ductility Loss Mechanisms in Various Steels with External and Internal Hydrogen. Metall Mater Trans A Phys Metall Mater Sci 2017;48:5717–32. doi:10.1007/s11661-017-4323-3.

[5] San Marchi C, Somerday BP, Tang X, Schiroky GH. Effects of alloy composition and strain hardening on tensile fracture of hydrogen-precharged type 316 stainless steels. Int J Hydrogen Energy 2008. doi:10.1016/j.ijhydene.2007.10.046.

[6] Perng TP, Altstetter CJ. Comparison of hydrogen gas embrittlement of austenitic and ferritic stainless steels. Metall Trans A 1987;18:123–34. doi:10.1007/BF02646229.

[7] Rozenak P, Eliezer D. Phase changes related to hydrogen-induced cracking in austenitic stainless steel. Acta Metall 1987;35:2329–40. doi:10.1016/0001-6160(87)90081-2.

[8] Murakami Y, Kanezaki T, Mine Y, Matsuoka S. Hydrogen Embrittlement Mechanism in Fatigue of Austenitic Stainless Steels. Metall Mater Trans A 2008;39:1327–39. doi:10.1007/s11661-008-9506-5.

[9] KANEZAKI T, NARAZAKI C, MINE Y, MATSUOKA S, MURAKAMI Y. Effects of hydrogen on fatigue crack growth behavior of austenitic stainless steels. Int J Hydrogen Energy 2008;33:2604–19. doi:10.1016/j.ijhydene.2008.02.067.

[10] Murakami Y, Kanezaki T, Mine Y. Hydrogen Effect against Hydrogen Embrittlement. Metall Mater Trans A 2010;41:2548–62. doi:10.1007/s11661-010-0275-6.

[11] Matsunaga H, Noda H. Visualization of Hydrogen Diffusion in a Hydrogen-Enhanced Fatigue Crack Growth in Type 304 Stainless Steel. Metall Mater Trans A 2011;42:2696–705. doi:10.1007/s11661-011-0661-8.

[12] Chen TC, Chen ST, Tsay LW. The role of induced α′-martensite on the hydrogen-assisted fatigue crack growth of austenitic stainless steels. Int J Hydrogen Energy 2014;39:10293–302. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.04.144.

[13] Tsay LW, Young MC, Chen C. Fatigue crack growth behavior of laser-processed 304 stainless steel in air and gaseous hydrogen. Corros Sci 2003;45:1985–97. doi:10.1016/S0010-938X(03)00036-2.

[14] FUKUYAMA S, YOKOGAWA K, ARAKI M. Fracture toughness and fatigue crack growth of SUS 304 stainless steel in high pressure hydrogen at room temperature. J Soc Mater Sci Japan 1987;36:506–12. doi:10.2472/jsms.36.506.

[15] Schuster G, Altstetter C. Fatigue of stainless steel in hydrogen. Metall Trans A 1983;14:2085–90. doi:10.1007/BF02662375.

[16] Zhang L, An B, Fukuyama S, Iijima T, Yokogawa K. Characterization of hydrogen-induced crack initiation in metastable austenitic stainless steels during deformation. J Appl Phys 2010;108:063526. doi:10.1063/1.3477321.

[17] Mine Y, Kimoto T. Hydrogen uptake in austenitic stainless steels by exposure to gaseous hydrogen and its effect on tensile deformation. Corros Sci 2011;53:2619–29. doi:10.1016/j.corsci.2011.04.022.

[18] San Marchi C, Somerday B, Robinson S. Permeability, solubility and diffusivity of hydrogen isotopes in stainless steels at high gas pressures. Int J Hydrogen Energy 2007;32:100–16. doi:10.1016/j.ijhydene.2006.05.008.

[19] Yamabe J, Takakuwa O, Matsunaga H, Itoga H, Matsuoka S. Hydrogen diffusivity and tensile-ductility loss of solution-treated austenitic stainless steels with external and internal hydrogen. Int J Hydrogen Energy 2017;42:13289–99. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.04.055.

[20] Matsunaga H, Takakuwa O, Yamabe J, Matsuoka S. Hydrogen-enhanced fatigue crack growth in steels and its frequency dependence. Philos Trans R Soc A Math Phys Eng Sci 2017;375:20160412. doi:10.1098/rsta.2016.0412.

[21] Takaki S, Nanba S, Imakawa K, Macadre A, Yamabe J, Matsunaga H, et al. Determination of hydrogen compatibility for solution-treated austenitic stainless steels based on a newly proposed nickel-equivalent equation. Int J Hydrogen Energy 2016;41:15095–100. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.06.193.

[22] Schramm RE, Reed RP. Stacking fault energies of seven commercial austenitic stainless steels. Metall Trans A 1975;6:1345–51. doi:10.1007/BF02641927.

[23] ASTM. E647-08-1. Standard test method for measurement of fatigue crack growth rates. West Conshohocken: ASTM International; 2010.

[24] Mine Y, Horita Z, Murakami Y. Effect of hydrogen on martensite formation in austenitic stainless steels in high-pressure torsion. Acta Mater 2009;57:2993–3002. doi:10.1016/j.actamat.2009.03.006.

[25] Nagao A, Smith CD, Dadfarnia M, Sofronis P, Robertson IM. The role of hydrogen in hydrogen

embrittlement fracture of lath martensitic steel. Acta Mater 2012;60:5182–9. doi:10.1016/j.actamat.2012.06.040.
[26] Shibata A, Momotani Y, Murata T, Matsuoka T, Tsuboi M, Tsuji N. Microstructural and crystallographic features of hydrogen-related fracture in lath martensitic steels. Mater Sci Technol 2017;33:1524–32. doi:10.1080/02670836.2017.1312210.
[27] Tsay LW, Yu SC, Huang R-T. Effect of austenite instability on the hydrogen-enhanced crack growth of austenitic stainless steels. Corros Sci 2007;49:2973–84. doi:10.1016/j.corsci.2007.01.008.
[28] MATSUOKA S, TSUTSUMI N, MURAKAMI Y. Effects of Hydrogen on Fatigue Crack Growth and Stretch Zone of 0.08mass%C Low Carbon Steel Pipe. Trans Japan Soc Mech Eng Ser A 2008;74:1528–37. doi:10.1299/kikaia.74.1528.
[29] YOSHIKAWA M, MATSUO T, TSUTSUMI N, MATSUNAGA H, MATSUOKA S. Effects of hydrogen gas pressure and test frequency on fatigue crack growth properties of low carbon steel in 0.1-90 MPa hydrogen gas. Trans JSME (in Japanese) 2014;80:SMM0254-SMM0254. doi:10.1299/transjsme.2014smm0254.
[30] Tabata T, Birnbaum HK. Direct observations of hydrogen enhanced crack propagation in iron. Scr Metall 1984;18:231–6. doi:10.1016/0036-9748(84)90513-1.
[31] Birnbaum HK, Sofronis P. Hydrogen-enhanced localized plasticity—a mechanism for hydrogen-related fracture. Mater Sci Eng A 1994;176:191–202. doi:10.1016/0921-5093(94)90975-X.
[32] Gross DW, Nygren K, Pataky GJ, Kacher J, Sehitoglu H, Robertson IM. The evolved microstructure ahead of an arrested fatigue crack in Haynes 230. Acta Mater 2013;61:5768–78. doi:10.1016/j.actamat.2013.06.020.
[33] Asano S, Otsuka R. The lattice hardening due to dissolved hydrogen in iron and steel. Scr Metall 1976;10:1015–20. doi:10.1016/0036-9748(76)90119-8.
[34] Boniszewski T, Smith G. The influence of hydrogen on the plastic deformation ductility, and fracture of nickel in tension. Acta Metall 1963;11:165–78. doi:10.1016/0001-6160(63)90209-8.
[35] Abraham DP, Altstetter CJ. The effect of hydrogen on the yield and flow stress of an austenitic stainless steel. Metall Mater Trans A 1995;26:2849–58. doi:10.1007/BF02669643.
[36] KONDO Y, SAKAE C, KUBOTA M, KUDOU T. The Effect of Mean Stress and Hardness on the Fatigue Limit of Material with Small Defect. Trans Japan Soc Mech Eng Ser A 2002;68:1185–91. doi:10.1299/kikaia.68.1185.
[37] PEARSON S. Fatigue Crack Propagation in Metals. Nature 1966;211:1077–8. doi:10.1038/2111077a0.
[38] Narita N, Birnbaum HK. On the role of phase transitions in the hydrogen embrittlement of stainless steels. Scr Metall 1980;14:1355–8. doi:10.1016/0036-9748(80)90194-5.
[39] Gey N, Petit B, Humbert M. Electron backscattered diffraction study of ε/α′ martensitic variants induced by plastic deformation in 304 stainless steel. Metall Mater Trans A 2005;36:3291–9. doi:10.1007/s11661-005-0003-9.
[40] Shen YF, Li XX, Sun X, Wang YD, Zuo L. Twinning and martensite in a 304 austenitic stainless steel. Mater Sci Eng A 2012;552:514–22. doi:10.1016/j.msea.2012.05.080.
[41] Singh J. Influence of deformation on the transformation of austenitic stainless steels. J Mater Sci 1985;20:3157–66. doi:10.1007/BF00545181.
[42] Lehnhoff GR, Findley KO. The Martensitic Transformation and Strain-Hardening Behavior of Austenitic Steels During Fatigue and Tensile Loading. JOM 2014;66:756–64. doi:10.1007/s11837-014-0909-z.
[43] Olson GB, Cohen M. A mechanism for the strain-induced nucleation of martensitic transformations. J Less Common Met 1972;28:107–18. doi:10.1016/0022-5088(72)90173-7.
[44] Olson GB, Cohen M. Kinetics of strain-induced martensitic nucleation. Metall Trans A 1975;6:791–5. doi:10.1007/BF02672301.
[45] Murr LE, Staudhammer KP, Hecker SS. Effects of Strain State and Strain Rate on Deformation-Induced Transformation in 304 Stainless Steel: Part II. Microstructural Study. Metall Trans A 1982;13:627–35. doi:10.1007/BF02644428.
[46] Shrinivas V, Varma SK, Murr LE. Deformation-induced martensitic characteristics in 304 and 316 stainless steels during room-temperature rolling. Metall Mater Trans A 1995;26:661–71. doi:10.1007/BF02663916.
[47] Das A, Sivaprasad S, Chakraborti PC, Tarafder S. Morphologies and characteristics of deformation induced martensite during low cycle fatigue behaviour of austenitic stainless steel. Mater Sci Eng A 2011;528:7909–14. doi:10.1016/j.msea.2011.07.011.
[48] Robertson IM. The effect of hydrogen on dislocation dynamics. Eng Fract Mech 2001;68:671–92. doi:10.1016/S0013-7944(01)00011-X.
[49] Astafurova EG, Zakharova GG, Maier HJ. Hydrogen-induced twinning in ⟨001⟩ Hadfield steel single crystals. Scr Mater 2010;63:1189–92. doi:10.1016/j.scriptamat.2010.08.029.
[50] Kireeva I V., Chumlyakov YI, Tverskov A V., Maier H. Effect of hydrogen on orientation dependence of critical shear stress and mechanism of straining in single crystals of stable stainless steel. Tech Phys Lett 2011;37:522–5. doi:10.1134/S1063785011060071.
[51] Teus SM, Shyvanyuk VN, Gavriljuk VG. Hydrogen-induced γ→ε transformation and the role of ε-martensite in hydrogen embrittlement of austenitic steels. Mater Sci Eng A 2008;497:290–4.

doi:10.1016/j.msea.2008.07.003.
[52] Aubert I, Olive J-M, Saintier N. The effect of internal hydrogen on surface slip localisation on polycrystalline AISI 316L stainless steel. Mater Sci Eng A 2010;527:5858–66. doi:10.1016/j.msea.2010.05.062.
[53] Abraham DP, Altstetter CJ. Hydrogen-enhanced localization of plasticity in an austenitic stainless steel. Metall Mater Trans A 1995;26:2859–71. doi:10.1007/BF02669644.
[54] Ferreira PJ, Robertson IM, Birnbaum HK. Hydrogen effects on the character of dislocations in high-purity aluminum. Acta Mater 1999;47:2991–8. doi:10.1016/S1359-6454(99)00156-1.
[55] Magnin T, Bosch C, Wolski K, Delafosse D. Cyclic plastic deformation behaviour of Ni single crystals oriented for single slip as a function of hydrogen content. Mater Sci Eng A 2001;314:7–11. doi:10.1016/S0921-5093(00)01920-1.
[56] Rudee ML, Huggins RA. The Effect of Hydrogen on the Stacking Fault Probability in Copper. Phys Status Solidi 1964;4:K101–3. doi:10.1002/pssb.19640040325.
[57] Yamada K, Koyama M, Kaneko T, Tsuzaki K. Positive and negative effects of hydrogen on tensile behavior in polycrystalline Fe–30Mn–(6 −x)Si–xAl austenitic alloys. Scr Mater 2015;105:54–7. doi:10.1016/j.scriptamat.2015.05.007.
[58] Olson GB, Cohen M. A general mechanism of martensitic nucleation: Part I. General concepts and the FCC → HCP transformation. Metall Trans A 1976;7:1897–904. doi:10.1007/BF02659822.
[59] Byun TS. On the stress dependence of partial dislocation separation and deformation microstructure in austenitic stainless steels. Acta Mater 2003;51:3063–71. doi:10.1016/S1359-6454(03)00117-4.
[60] Macadre A, Tsuchiyama T, Takaki S. Hydrogen-induced increase in phase stability in metastable austenite of various grain sizes under strain. J Mater Sci 2017;52:3419–28. doi:10.1007/s10853-016-0630-0.
[61] Xiukui S, Jian X, Yiyi L. Hydrogen permeation behaviour in austenitic stainless steels. Mater Sci Eng A 1989;114:179–87. doi:10.1016/0921-5093(89)90857-5.
[62] Sakamoto Y, Katayama H. The Electrochemical Determination of Diffusivity and Solubility of Hydrogen in an Austenitic Type 304 Steel. J Japan Inst Met 1982;46:805–14. doi:10.2320/jinstmet1952.46.8_805.
[63] Martin ML, Sofronis P, Robertson IM, Awane T, Murakami Y. A microstructural based understanding of hydrogen-enhanced fatigue of stainless steels. Int J Fatigue 2013;57:28–36. doi:10.1016/j.ijfatigue.2012.08.009.
[64] Nakasato F, Bernstein IM. Crystallographic and fractographic studies of hydrogen- induced cracking in purified iron and iron- silicon alloys. Metall Trans A 1978;9:1317–26. doi:10.1007/BF02652256.
[65] KOTERAZAWA K, UCHIDA H, YAMADA I. Hydrogen induced cracking and hydrogen embrittlement of (001) oriented iron single crystal. J Soc Mater Sci Japan 1986;35:1043–8. doi:10.2472/jsms.35.1043.
[66] Bernstein IM. Hydrogen-Induced Cracking in Iron: Morphology and Crack Path Dependence. Metall Trans 1970;1:3143–50. doi:10.1007/BF03038430.

第 4 章　析出強化型 Ni 基超合金 Alloy718 の引張特性と疲労き裂進展特性に及ぼす内部水素と外部水素の影響

4.1 緒言

第 2 章～第 3 章において研究対象とした純鉄や準安定オーステナイト系ステンレス鋼では，へき開破壊を伴うフェライト（BCC）結晶中の脆性き裂伝播や，き裂先端で生じた変形誘起マルテンサイト相（BCC）に起因した破壊が，水素環境下における疲労き裂進展加速の決定因子であった．これらのことから改めて結論されるのは，水素環境下での疲労き裂進展過程において耐水素脆化特性を担保するためには，き裂先端での安定な FCC 相の存在が前提条件になるということである．この結論は，オーステナイト系ステンレス鋼中の疲労き裂進展特性に関する過去の知見[1,2]に合致するとともに，FCC 合金における引張試験中の耐水素脆化特性と FCC 相安定性との関係性を調べた多くの先行研究における傾向[3–5]とも整合する．一方で FCC 相安定性の高い材料を実部材として用いる場合の問題点は，その強度の低さにある．実際に，現行 FCV 用の高圧水素部材として日本自動車研究所（JARI）により使用が認可されている SUS316L[6,7]においては，材料コストに反して強度が低いために，部材の肉厚増加による機器全体のコスト増大が問題とされている．本章では FCC 母相の特性を損なわず，簡易的に材料を強化できる手法として析出強化処理に着目し，安定な FCC 母相と析出強化による高い強度を併せ持つ Ni 基超合金，Alloy 718 を供試材として選定した．

Fig. 4-1 は，炭素鋼，低合金鋼，オーステナイト系ステンレス鋼，鉄基超合金，Ni 基超合金を含む様々な金属材料の水素ガス中および水素チャージ材引張試験における相対絞り RRA の文献値を，材料中の Ni 含有量の関数として整理したグラフである[4,8–10]．この場合，Ni 含有量は対象とする材料の FCC 相安定性を定性的に反映している．特にオーステナイト系ステンレス鋼や Ni 合金に関しては，Ni 量 8 ~ 15%を境に変形誘起マルテンサイト変態の抑制に伴って RRA 値の急激な回復が見られ，Ni 量が 15%を超える固溶体合金（ST）においては水素環境下での延性低下をほとんど示さなくなる. しかしながらここで注目すべきは, そのような Ni 含有量の大きな FCC 合金であっても，析出強化処理（PH）を施すことによって顕著な延性低下を示すようになるという実験事実である．このような析出強化型 FCC 合金中の水素脆性は第 3 章で対象とした相変態による水素脆性とは異なる，FCC 相中の変形特性の変化に起因するものであると考えられており，これまでに鉄基超合金 A286[4,11–13]や，本章での研究対象である Ni 基超合金 Alloy 718（Inconel 718）[11,14–17]を中心として，その脆化メカニズムに関する研究が実施されてきた．詳細は後述するが，これらの先行研究の多くが，析出物の存在による FCC 母相内部での転位運動のプラナー化と，水素による塑性変形局所化の重畳作用を，析出強化型合金における耐水素性悪化の要因として挙げている．

析出強化型 Ni 基超合金の疲労き裂進展特性に及ぼす水素の影響を調べた先行研究としては，第 1 章の末でも紹介したように Frandsen や Wei[18]，Walter と Chandler[19]および福山ら[20]による研究などが挙げられる．しかしながら，これらの研究はいずれもマクロな材料特性や破面形態の変化を報告しているのみに過ぎず, その詳細なメカニズムについてまでは言及していない. また，引張特性を対象とした研究にも該当することであるが，第 3 章で述べたステンレス鋼の場合と同様に，従来研究における水素の供給条件（水素ガス中，高圧水素ガスチャージ，電解水素チャージなど）が統一されておらず, 材料中の水素濃度や分布が不明なまま耐水素性が評価されていることも，問題点の一つである．実際に水素環境下での Ni 基超合金の引張試験においては，粒界破壊[15,21]，すべり面破壊[14,22]，双晶界面に沿う破壊[23]，母相と析出物界面での破壊[21,24]など多種多様な破壊形態が報告されており，それぞれの破壊形態に対して異なるメカニズムが提案されている．しかしながら，実験条件や水素の存在状態の違いと，微視的な破壊形態および破壊機構との関連について，現時点で詳細は明らかではない．

また一方で，Ni 基超合金の水素脆性破壊を議論する際にしばしば論題として取り上げられるのは，析出相の違いによる水素脆化感受性の変化である[15,17,25]．特に，Alloy 718 では主要強化相である γ”相と γ’相に加え，熱間加工時または溶体化処理中，主に結晶粒界に沿って第 3 の析出相である δ 相（Ni_3Nb）が生成する[26,27]．Liu らは電解水素チャージした Alloy 718 の平滑材およ

び切欠き材の引張試験において，結晶粒界に δ 相が析出した場合に脆化感受性が最大となることを示しており[16,25]，また Galliano らは詳細な破面観察から，δ 相と母相 γ との界面が水素脆性破壊の起点となることを報告している[21]．これらの結果は，δ 相を含有する Alloy 718 では水素脆性破壊が δ 相と母相との界面剥離に律速されることを意味しており，故に δ 相を含む材料を用いた場合には，析出強化された FCC 母相中の水素誘起疲労き裂進展メカニズムの解明という本章の目的を満たせなくなってしまうことが懸念される．

これらの点を考慮し，本研究では δ 析出相を含む，および含まない 2 種の Alloy 718 を用意し，はじめに予備実験として水素ガス中（外部水素）および水素を一様に分布させた水素チャージ材（内部水素）の引張試験から，これら 2 種の合金における水素脆性破壊と δ 相との関係性，ならびにそれに及ぼす水素濃度や水素の存在状態の影響を調査した．以上の引張試験で得られた知見を基に実験条件を検討し，前章と同様に内部水素と外部水素の場合における疲労き裂進展試験を用いて，マクロな疲労き裂進展特性に及ぼす水素の影響と微視的破壊形態との対応を明らかにした．また，き裂進展の加速をもたらす支配因子や，破壊に対する析出物の役割，および従来報告されている析出強化型合金における引張破壊メカニズムと，疲労き裂進展加速現象との関係性について，EBSD と ECCI を用いた疲労き裂先端の微視組織観察により検討を行った．

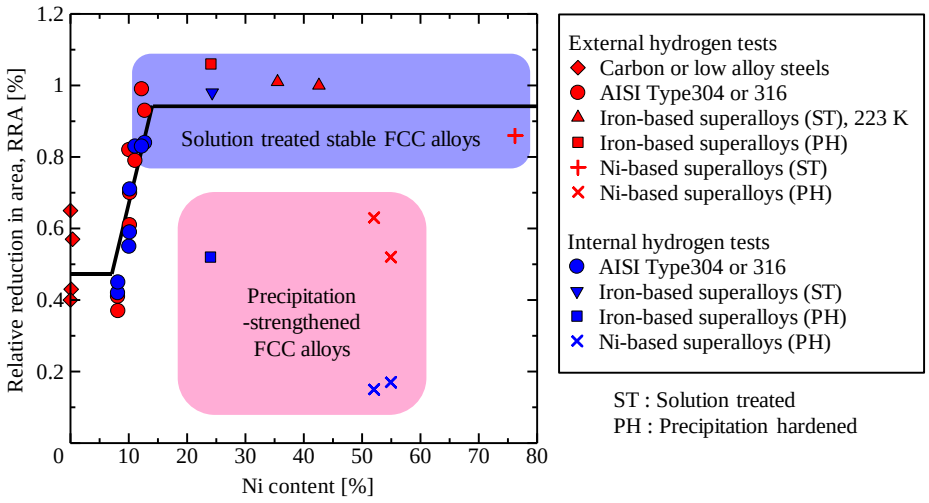


Fig. 4-1 Relationship between Ni content and relative reduction in area (RRA) of various ferritic and austenitic alloys constructed from the data in the literatures [4,8–10].

4.2 析出物の生成機構と析出強化のメカニズム

本章において析出強化型合金の引張特性や疲労き裂進展特性を論じるに先立ち，ここではまず合金中における析出物の生成過程や，析出物による強度上昇の機構について基礎的な事項[28]を述べる．

析出強化処理とは，熱処理によって固溶体合金中から微細な第 2 相粒子が材料中に分散し，これらの粒子が運動転位の障害となって材料が強化される機構のことを指す．このような強化機構は，1900 年代初頭に Al-Mg および Al-Zn 系の合金において発見され，以後多くの実用材料において簡便に強度向上を図れる手法として広く応用されてきた．析出強化型合金における第 2 相粒子の生成過程は，簡潔に述べると，母相中に過飽和に固溶している溶質原子が一定温度での保持によって互いに凝集して析出物の核を形成し，それらの核が時間の経過とともに成長していくプロセスで構成される．すなわち，析出物を生成させるためには初めの手順として溶質原子が過飽和に固溶した材料（過飽和固溶体）を作り出す必要があり，そのために溶質元素の固溶限以

上の温度で材料を保持した後に，溶質原子の拡散が生じないように固溶限以下の温度まで急冷する処理が施される．このような熱処理を溶体化処理（Solution treatment）という．溶体化処理によって母相中に過飽和に固溶した溶質原子はエネルギー的に不安定な状態にあり，材料中を拡散できる固溶限以下の温度で保持（時効処理；Aging）することにより，徐々に凝集，または母相原子や他の溶質原子と化合物を形成して析出物の生成をもたらす．これらの析出物の形態は多くの合金において時効時間の増加または時効温度の変更に伴って変遷し，数 10～数 100 原子が集合して一様に分散した初期状態から，徐々にその形状や結晶構造を変え，最終的に熱力学的に安定な相へと変態する．この形態変化の過程における中間相は準安定相と呼ばれ，一方で形態変化が終了した安定な相は平衡相と呼ばれる．準安定相や平衡相の形状は，析出物そのものの結晶構造や，母相と析出物の格子定数の差，母相と析出物間の結合力などによって決定される．これらの準安定相や平衡相は母相と一定の方位関係にある場合（整合析出物）とそうでない場合（非整合析出物）があり，一般的には時効時間の増加とともに整合状態から非整合状態へと変遷していく．また，平衡相が生じている状態でさらに時効時間を増加させると析出物は系全体のエネルギーを低下させるため粗大化し（オストワルド成長），これに伴い析出物の密度は低下し，析出物同士の間隔は増大する．

析出物の存在による材料の強度上昇は，微細に分散している析出物が母相中を運動している転位をピン止めすることにより引き起こされる．また，これに加えて析出物が整合析出物である場合には，母相と析出物間の格子定数の差により生じる整合ひずみと，この整合ひずみがもたらす長範囲の内部応力場も，転位の運動抵抗として有効に作用する．析出物による転位のピン止め効果の有効性は析出物の大きさや硬さ，母相との整合性，析出物間の間隔によって決定され，実用合金ではこれらの状態を最適化し，最大の強度が得られる状態へと時効温度や時効時間を制御する場合が多い．一方で，析出物が転位をピン止めしている変形の初期状態からさらに変形を進めていくと，転位線が析出物による障害を克服して運動していく場合がある．Fig. 4-2 に，転位が析出物を克服していく過程としてよく知られている 2 つのモデルを示した．Fig. 4-2 (a)に示しているモデルは，転位線がすべり面上に位置する析出物そのものをせん断し，通過していく機構でありカッティング機構と呼ばれている．また，Fig. 4-2 (b)に示すモデルは転位線が析出物の間に弧を描いて張り出し，最終的に析出物の周囲に転位ループを残して通過していく機構であり，バイパス機構または立案者の名をとってオロワン機構と呼ばれる．析出物が母相と整合でありその間隔が狭い場合にはカッティング機構が支配的となって変形が進むが，非整合である場合や間隔が広い場合にはオロワン機構による変形が支配的となる場合が多い．これらのうち，特にカッティング機構については析出物の構造が破壊されるために後続の転位が同一すべり面上を運動しやすくなり，特定のすべり面へと変形が固執しやすくなる．故に，後に述べるように変形中の転位運動のプラナリティを議論する際には，上記のうちどちらの機構が主体となって変形が進行するかが重要となる．

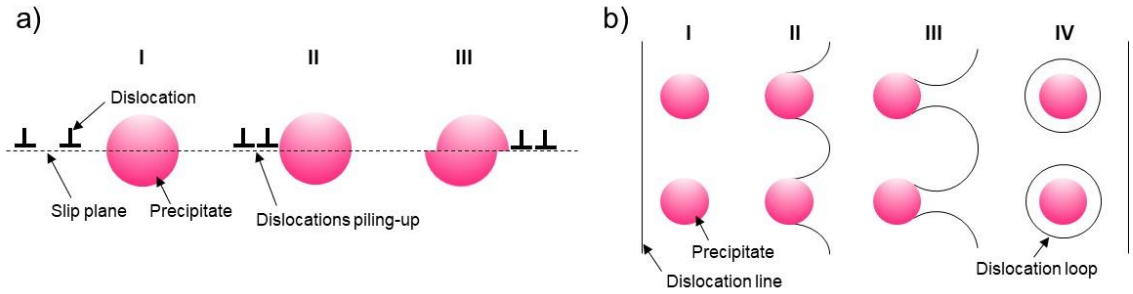


Fig. 4-2 Schematic illustrations of the dislocation-precipitate interactions during plastic deformation: (a) Cutting model and (b) Orowan’s by-passing model.

4.3 供試材および実験方法

4.3.1 供試材および Alloy718 における析出過程

◆供試材

供試材として用いたのは,化学成分および熱処理条件の異なる 3 種の Alloy 718（UNS-N07718）である．Table 4-1 に，これらの 3 種の供試材（A～C）の化学成分を示す．これらの母材はいずれも異なる形状を有し，また異なる溶体化処理および時効条件によって製造されていることから，故に得られる微視組織や材料特性も相互に異なっている．Table 4-2 には，各種母材の形状，熱処理条件を，Table 4-3 には大気中において測定された母材 A と C の引張強さと絞りの値をまとめた．これらの各種母材における最大の違いは溶体化処理の温度であり，母材 A における溶体化処理が 955˚C で施されているのに対し，母材 B と C では 1065˚C である．この溶体化処理温度の違いは，以下の小節で述べるように，材料中の析出相の形態や結晶粒径を決定する上で極めて重要な意味を持つ．以後便宜上，母材 A を LST（低温溶体化処理）材と呼称し，一方で相互に熱処理条件が等価な母材 B と C はまとめて HST（高温溶体化処理）材と呼ぶこととする．Table 4-3 からも分かるように，HST 材に比べて，LST 材における引張強さは僅かに高い．これは後に述べるように溶体化処理温度の差に起因して，LST 材の結晶粒径が HST 材よりも小さいことに由来していると考えられる．一方，材料の延性パラメータである絞り値に関しては，強度の高い LST 材の方が HST 材よりも優れていた．また，今回は母材 B については引張特性を取得していないが，熱処理条件から考えて，同じ HST 材である母材 C と遜色のない特性を示す材料であることが予測される．

◆Alloy718 における析出相と供試材の微視組織

Alloy 718（または Inconel 718）は最も多用されている Ni 基超合金の 1 つであることから，その時効処理中における析出物の生成過程に関しては非常に多くの先行研究が行われてきた[26,27,29,30]．一般に流通している Alloy 718 の多くにおいては，930～1010˚C の温度範囲で溶体化処理を施し 718˚C にて 8 時間の時効，その後 621˚C まで炉冷して時効時間が合計 18 時間程度になるように保持する 2 段時効処理が施される[27,31]．本研究で用いる LST 材にも該当するこの熱処理条件は，先述のように生成する析出物の種類や形状，分散状態，および材料の結晶粒径を制御し,平滑材引張強さ,切欠き強さ,疲労強度等の機械的特性を最適化するために調整されている．この熱処理温度において，Alloy 718 中には準安定相である γ”相（Ni_3Nb）と γ’相（$Ni_3(Al, Ti)$），および平衡相である δ 相（Ni_3Nb）の 3 種の析出相が生成する[27,29,32]．本合金の主要強化相である γ”相は $D0_{22}$ 結晶構造を有し，母相 γ と $\{100\}_{\gamma''}//\{100\}_{\gamma}$; $[001]_{\gamma''}//<001>_{\gamma}$ の方位関係を持った板状の整合析出物である[29,33]．また，γ”相による強化能ほど顕著ではないが，$L1_2$ 構造を持つ球状の γ’相も，本合金の析出強化に寄与する[34]．これらの 2 つの析出相は，650～900˚C での時効によって結晶粒内に一様に析出する[29,35]．一方，平衡相であり $D0_a$ 構造を持つ δ 相は，準安定相である γ”相が長時間の時効により安定な形態へと変化することにより生じる[30]ほか，結晶粒界を起点として直接的に生成し，隣接する γ”相の溶解を伴いながら粒内へと成長していくものである[26,35]．Alloy 718 における δ 相の析出はポジティブな側面とネガティブな側面の二面性を持っており，δ 相の析出が好ましくない場合には，溶体化処理温度を 1038 ～ 1065˚C の範囲に設定することによって，粒界 δ 相の生成を抑制する熱処理が施される場合がある．δ 相が持つネガティブな側面としては，強化相 γ”と同一の組成を持つため，δ 相の析出により γ”相の析出量が減少し降伏強度が低下することや，δ 相と母相 γ の界面近傍に局所的に γ”相が消失した強度の低い領域，すなわち無析出帯（Precipitation free zone; PFZ）が形成されてしまうことなどが挙げられる[26,27,35]．しかしながらその一方で，粒界に析出した δ 相は結晶粒成長を抑制するためのピンニング粒子であり，合金製造中の熱間加工の段階で δ 相を析出させておくことは，その後の熱処理過程における結晶粒粗大化を防ぎ，微細な結晶粒組織を得る上で有効な手段である[32]．また，粒界における δ 相の存在は，その形態次第では高温クリープ時の粒界破壊を抑制するなどの効果も持っている[26]．一般に δ 相の析出速度は 900˚C 付近において最大となるが，そのソルバス温度は 1005～1015˚C であるとされており[26]，これ以上の温度で溶体化処理を行うことにより粒界 δ 相を最小化させた組織を作り込むことが可能である．なお，このような高温溶体化処理材（本研究の HST 材に該当）の熱処理条件については，Inconel 718 合金の製造元である Special Metals

社のデータシート内[31]に記載があり，1038 ~ 1065˚C の温度範囲にて溶体化処理を行った後に，760˚C および 650˚C にて 2 段時効処理を行うことが規定されている．

Fig. 4-3 および Fig. 4-4 に，本研究で用いた 3 種の母材における微視組織の EBSD 結晶方位マップおよび SEM 反射電子（BSE）像をそれぞれ示す．EBSD 方位マップから分かるように，3 種の供試材はいずれもランダムな方位を持つ結晶粒から構成されているが，LST 材の結晶粒径が 20 ~ 30 μm 程度であるのに対し，HST 材の粒径は 100 μm 以上であり 1 オーダー程度大きい．SEM-BSE 像上（Fig. 4-4）でこれらの母材の組織を見ると，LST 材では板状または針状の δ 相が主に結晶粒界に沿って認められるのに対し，HST 材においてそのような粒界 δ 相の存在は観察されなかった．このような微視組織の違いは，HST 材の溶体化処理温度が δ 相のソルバス温度を超えているため，溶体化処理中に δ 相が消失し，粒界ピンニング粒子が失われて粒成長を生じたことが要因である．一方，本研究で実施した組織観察の分解能では，材料の強化に寄与する結晶粒内の微細な析出相を検出することはできなかった．しかしながら，LST 材および HST 材の時効処理条件と，上記の従来研究内の知見との比較から，いずれの母材においても結晶粒内には数 10 nm サイズの微細な主要強化相 γ”と副強化相 γ’が一様な分布で析出しているものと推定される．また，δ 相の存在は確認されないものの，HST 材の結晶粒界近傍では，圧延方向に対して配列する形で球状の炭化物（Ti および Nb 炭化物）が多数生成している様子が見受けられた．

Table 4-1 Chemical compositions (mass %) of the three types of Alloy 718 used in this study.

Mat.	Heat	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Co	Cu	Al	Ti	Nb	B	Ta	Fe
A	LST	0.04	0.06	0.09	0.01	0.005	53.93	17.89	2.96	0.25	0.07	0.55	0.98	5.41	0.005	0.01	17.5
B	HST	0.03	0.08	0.15	0.008	0.001	53.49	18.51	2.86	0.2	0.15	0.54	0.94	5.02	0.002	0.004	17.64
C		0.048	0.07	0.23	< 0.005	< 0.002	52.5	18.3	3.03	0.52	0.06	0.51	0.98	4.97*	0.004	< 0.05	Bal.

*) Nb + Ta.

Table 4-2 Mechanical and thermal treatments of the materials together with their shapes and dimensions.

Mat.	Heat	Shape	Dimensions (mm)	Thermal treatment		
				Solution annealing	Aging 1	Aging 2
A	LST	Ronund bar	φ20×2000	955˚C, 1 h, WQ*	718˚C, 8 h, FC**	621˚C, 8 h, AC***
B	HST	Plate	1000×500×12.7	1065˚C, 1 h, ArC****	760˚C, 10 h, FC**	650˚C, 10 h, ArC****
C			500×500×22.2	1065˚C, 1 h, ArC****	760˚C, 10 h, FC**	650˚C, 10 h, ArC****

*) Water quenching, **) Furnace cooling, ***) Air cooling, ****) Ar gas cooling.

Table 4-3 Tensile properties of the materials and expected precipitation phases after the thermal treatments shown in Table 4-2.

Mat.	Heat	Tensile strength (MPa)	Reduction in area (%)	Expected precipitation morphlogy	
				Grain interior	Grain boundary
A	LST	1402	43	γ'' + γ'	δ
B	HST	-	-		-
C		1375	33		-

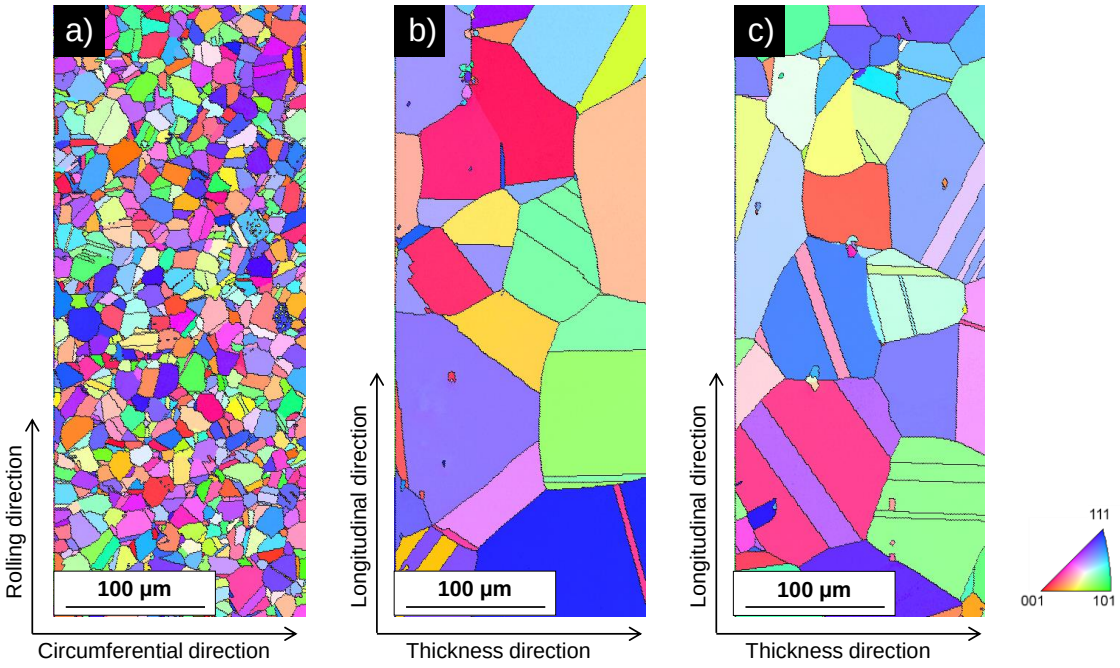


Fig. 4-3 EBSD crystal orientation maps of the initial microstructures of the three types of Alloy 718 used in this study. (a), (b) and (c) correspond to material A (LST), B (HST) and C (HST), respectively.

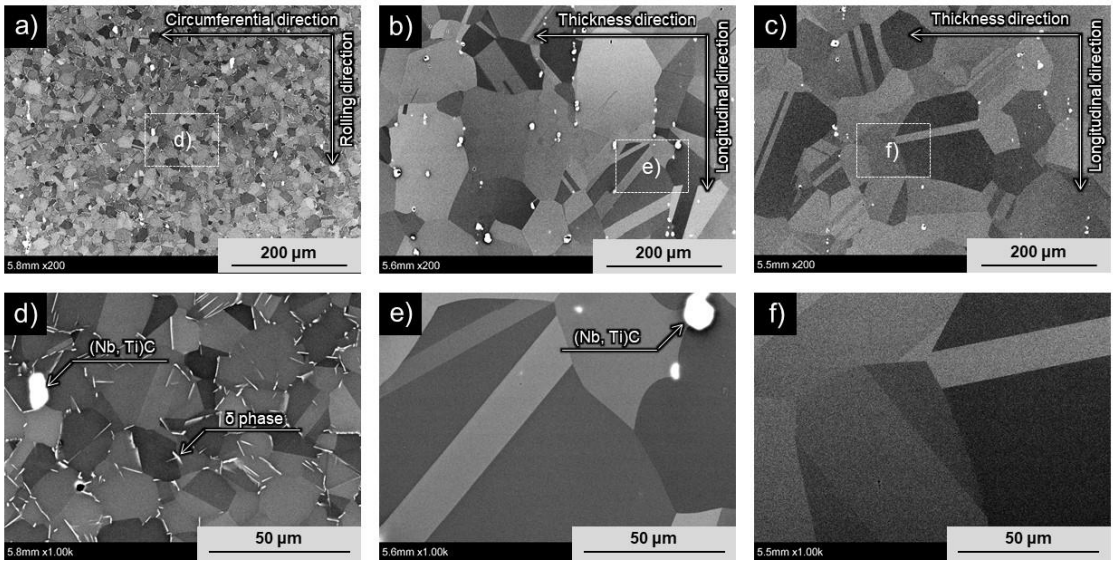


Fig. 4-4 SEM-back scattered electron (BSE) images of the initial microstructures of the three types of Alloy 718 used in this study. (a)(d), (b)(e) and (c)(f) correspond to material A (LST), B (HST) and C (HST), respectively.

4.3.2 SSRT 試験

LST 材（母材 A）および HST 材（母材 C）のそれぞれから試験片を採取し，大気中と水素ガス中において低ひずみ速度引張（Slow strain rate tensile; SSRT）試験を実施した．Fig. 4-5 (a)に，SSRT 試験片の形状と寸法を示す．これらの試験片は試験片の軸方向が母材の長手方向と一致するように採取したものであり，試験片平行部にはエメリー紙とダイヤモンドペーストを用いたバフ研磨による鏡面仕上げを施した．大気中 SSRT 試験にはオートグラフを，また水素ガス中試験については水素ガスチャンバー付きの油圧サーボ疲労試験機を用い，試験における水素ガス圧力は 0.7，12 および 95 MPa の 3 通りとした．試験温度は室温であり，試験容器内に導入した水素ガスの純度は 99.999%（5N）である．また，全ての SSRT 試験における試験機のクロスヘッドスピードは 0.002 mm/s とした．この引張速度は，Fig. 4-5 (a)に示す試験片において約 7×10^{-5}/s の初期ひずみ速度に対応する．一般的な引張試験では試験片平行部に導入した標線間に伸び計を取り付け，公称ひずみの算出に用いるが，特に高圧水素ガス中での材料試験の場合，通常のひずみゲージを利用した伸び計ではひずみゲージのドリフトの問題から精確な伸びの測定ができない[36]．そこで本研究では，大気中で行う実験も含め，SSRT 試験中の試験片伸びの評価はすべて試験機のストローク変位の値を用いて行った．

SSRT 特性への内部水素の影響を調べるため，一部の試験片には 270˚C の水素ガス中に 200 時間曝露することによる水素チャージを施した．水素ガス透過法を利用し，析出強化処理済みの Alloy 718 中の水素拡散係数を測定した Robertson らの研究によれば，水素拡散係数のアレニウス式は以下のように与えられる[21,37]．

$$D = 6.8\times10^{-7}\exp\left(\frac{-49.5\times10^{3}}{RT}\right) \tag{4.1}$$

ここで，R は気体定数，T は絶対温度である．3.2.2 節と同様の近似計算に基づけば，270˚C にて 200 時間の曝露により，試験片の平行部には一様な水素濃度分布が達成されることとなる．水素ガス圧力を変化させた外部水素試験と併せて，材料中の内部水素濃度の変化が SSRT 特性に及ぼす影響を調査するために，本研究ではチャージ時の水素ガス圧力を 0.7，11 および 100 MPa の 3 通りとした．水素チャージ終了から SSRT 試験開始までの間は，試験片からの水素脱離を防ぐために，これらの試験片を–85˚C の冷凍庫中に保管した．また，SSRT 試験後には試験片平行部の破面から十分に離れた位置から厚さ約 5 mm の円柱状チップを切出し，試験後の残留水素量をガスクロマトグラフィー方式の TDA により，昇温速度 100˚C/h の条件にて測定した．

4.3.3 疲労き裂進展試験

本章における疲労き裂進展試験は，δ 相を含有せずかつ粗大な結晶粒組織を有する HST 材（母材 B）のみについて実施した．この理由は後述する．Fig. 4-5 (b)に，疲労き裂進展試験用の CT 試験片の形状と寸法を示す．これらの試験片は母材の長手方向とき裂進展方向が直角になる，かつ試験片の板厚方向が母材の板厚方向と一致するように採取されたものである．疲労き裂進展試験において，外部水素試験としては 95 MPa の水素ガス環境（室温）を用い，また内部水素試験としては 100 MPa，270˚C の水素ガス中に 500 ~ 800 時間曝露した試験片を用いた．

ASTM 規格 E647[38]に基づき，まずはき裂進展速度と応力拡大係数の関係を調べるため，荷重振幅一定試験（ΔP 一定試験）を大気中，水素ガス中および水素チャージ下のそれぞれにおいて実施した．試験における応力比は $R = 0.1$ とし，また周波数は大気中において $f = 5$ Hz，水素環境下では $f = 1$ Hz とした．一方で第 1 章でも述べたように，水素環境下において Alloy 718 では試験周波数の低下に伴うき裂進展加速率が増大する現象，いわゆる時間依存型き裂進展が見られることが従来から報告されている[20]．本研究ではそのような時間依存型破壊のメカニズムを明らかにするため，ΔK を一定に制御し，試験周波数のみを変化させる試験（ΔK 一定試験）を上記の ΔP 一定試験と同一の環境下で実施した．ΔK 一定試験における ΔK 値は 30 および 50 MPa·m$^{1/2}$ とし，周波数範囲は 0.001 ~ 1 Hz とした．

4.3.4 破面観察およびき裂進展経路の電子顕微鏡分析

SSRT 試験後の試験片および疲労き裂進展試験に用いた CT 試験片について，SEM による破面観察を実施し，内部水素と外部水素が本合金の微視的破壊形態に及ぼす影響，ならびに引張試験

と疲労き裂進展試験における破壊機構の相違や類似性について調査した．また，Δ*K* 一定試験後の試験片については，第 2 章および第 3 章の手法と同様にして板厚中央部に沿って試験片を切断し，結晶学的なき裂進展経路やミクロな変形組織解析を EBSD と ECCI 観察を用いて行った．これらの観察時の電子線加速電圧は 15 kV とした．

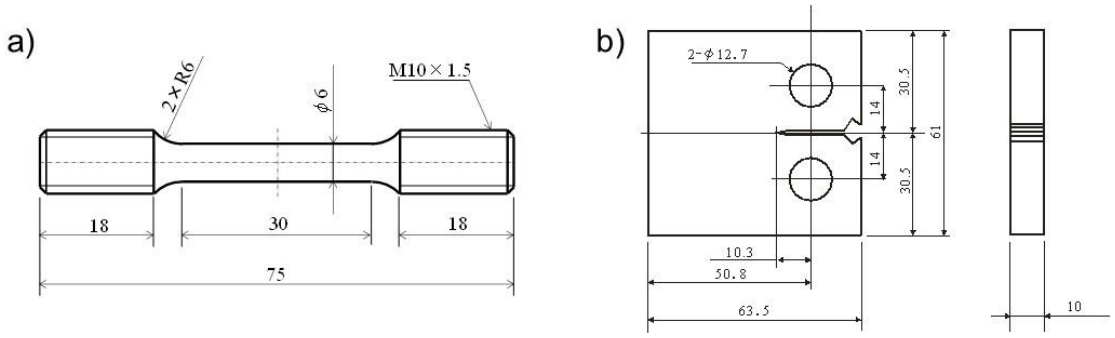


Fig. 4-5 Shapes and dimensions of the specimens for (a) SSRT test and (b) fatigue crack growth test.

4.4 実験結果および考察

4.4.1 外部水素 SSRT 試験における延性低下挙動

Fig. 4-6 に，LST 材と HST 材の大気中および 0.7～95 MPa 水素ガス中 SSRT 試験における公称応力と試験機ストローク変位の関係（応力ストローク線図）を示す．いずれの材料においても，大気中での破断ストローク変位は 7 mm 前後であったが，水素ガス中では水素圧力の増加に伴って顕著な破断伸びの低下が確認された．また同図中には，大気中に対する水素ガス中での引張強さの比である相対引張強さ（Relative tensile strength; RTS）および絞りの比である相対絞り（Relative reduction in area; RRA）の値を併せて示している．LST 材，HST 材ともに，引張強さに関しては 95 MPa 水素ガス中の場合のみにおいて 5%程度の低下が見られ，水素が与える影響は比較的小さい．その一方で，絞りについては破断伸びの低下からも予測されるように，水素圧力の増加に伴って顕著な低下が認められた．

3.2.4 節で示したように，一定温度下において外部水素環境から材料中へと侵入できる飽和水素濃度 C_S は，水素のフガシティ f の平方根に比例する．Fig. 4-7 には，本章で実施した SSRT 試験時の各水素ガス圧力下における水素のフガシティを式(3.6)によって求め，その平方根の関数として LST 材と HST 材で測定された絞りの絶対値および RRA 値を整理したグラフを示す．先述のように大気中では HST 材よりも高い絞りを示す LST 材であるが，水素ガス中においては LST 材よりもむしろ HST 材の方がやや優れた延性を示しており，またその傾向は 12 MPa 水素ガス中において最も顕著になった（Fig. 4-7 (a)）．一方で，延性低下量の指標である RRA を用いて整理した場合には，大気中における LST 材の絞りが HST 材よりも優れる分，LST 材と HST 材との差が顕在化した（Fig. 4-7 (b)）．Liu らは本研究と同様に δ 相の有無を変化させた Alloy 718 を $NaHSO_4$ と $KHSO_4$ の混合溶液中で電解水素チャージ（電流密度 500 A/m^2）して引張試験を行い，絞りの絶対値および RRA ともに δ 相を含まない材料の方が優れた特性を示すことを報告している[25]．本研究でも上述のように δ 相を含まない場合にやや延性低下が低減される傾向は認められたものの，Liu らの報告にあるような有意な耐水素性の変化は認められなかった．また，水素による延性低下は水素量（フガシティ）に対して線形ではなく，0.7 MPa 水素ガス中と 12 MPa 水素ガス中とでの差は大きいが，12 MPa と 95 MPa 水素ガス中での変化量は小さくなり，水素量の増加に対して延性低下量は飽和する傾向を示した．

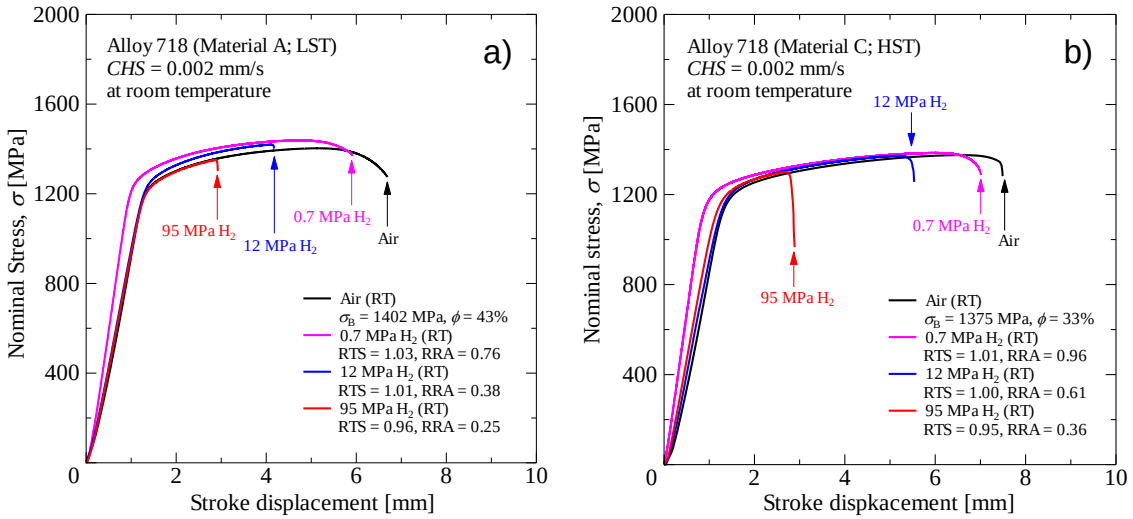


Fig. 4-6 Stress-stroke displacement curves of (a) material A (LST) and (b) material C (HST) in laboratory air and 0.7, 12 and 95 MPa hydrogen gas at room temperature. The values of relative tensile strength (RTS) and relative reduction in area (RRA) are indicated together.

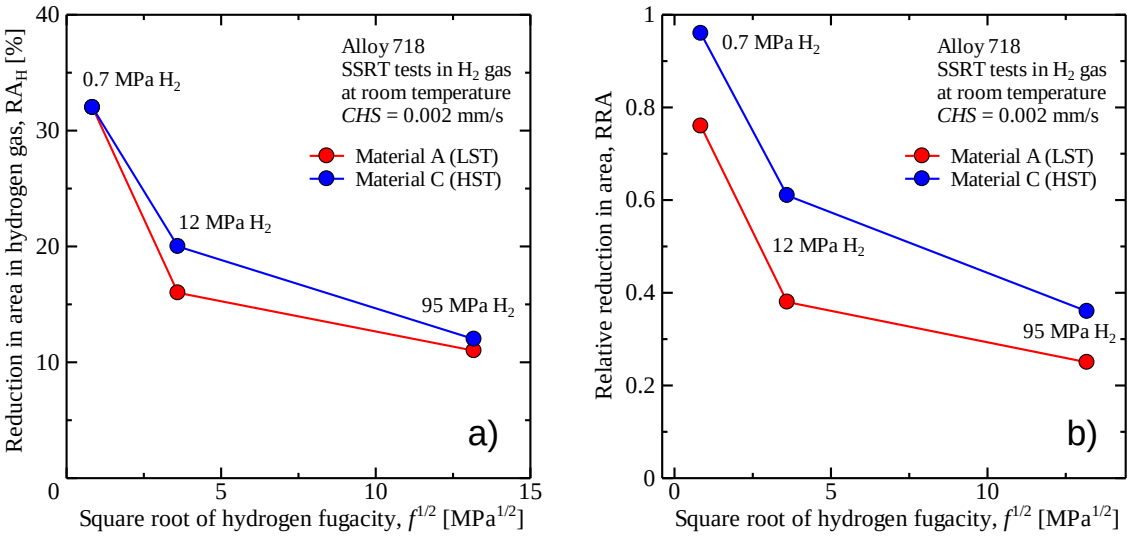


Fig. 4-7 (a) Reduction in area and (b) RRA values of material A (LST) and C (HST) in hydrogen gas as a function of square root of the fugacity of hydrogen gas.

4.4.2 外部水素による破面様式の変化

◆δ析出相を含む場合（LST 材）

Fig. 4-8 に，大気中および 0.7 ~ 95 MPa 水素ガス中における LST 材の引張破断部全体の SEM 像を示す．Fig. 4-8 (a)(e)から明らかなように，大気中における破壊様式は破面外周部にせん断縁（シアーリップ）の形成を伴った典型的なカップアンドコーン型である．一方，水素ガス中ではいずれの圧力下においても試験片表面部から水素脆性き裂が内部へ向かって伝播したと思われる痕跡（H-affected zone）が確認され，それ以外の部分に関しては大気中と同じようにシアーリップを伴う，カップアンドコーン型と表面き裂の進展による破壊が混在したような破面様式となった．また，Fig. 4-8 (b)~(d)に白色の破線で囲んで示すように，H-affected zone の大きさは水素ガス圧力の増加とともに拡大する傾向を見せ，同領域の拡大に伴い巨視的破面形状は大気中とは異なる，マクロに見てせん断型の様相（Slant）へと変化した．

Fig. 4-9 は大気中における破面の中央部近傍，および水素ガス中の破面上での H-affected zone 内部を拡大して撮影した SEM 像である．大気中においてはマクロなカップアンドコーン型の破壊様式からも予測されるように，ミクロな破壊形態は典型的なディンプルパターンである．これらのディンプルは粗大な炭化物を核として生成し（Fig. 4-9 (e)），また炭化物起点の直径の大きなディンプル間を微細なディンプルが繋いでいる様子が観察された（Fig. 4-9 (a)）．これに対し水素ガス中では，水素の影響をほとんど受けていないと考えられる破面中央部では大気中と類似のディンプルが確認されたものの，H-affected zone 内部では大気中とは全く異なる脆性的な破面様相が認められた（Fig. 4-9 (b)~(d)）．これらの脆性的破面上には Fig. 4-9 (f)~(h)に示すように，粒界破面や擬へき開破面等の典型的な水素脆性破面とは異なる，特有の模様を伴った特徴が認められる．これと酷似した破面の形成は，本研究で用いた HST 材と類似の熱処理後に 960°C，48 時間の過時効でδ相を粗大化させた Alloy 718 に対し水素チャージを施して引張試験を行った，Galliano らによる報告がある[21]．彼らの研究では，エネルギー分散型 X 線分析（Energy dispersive X-ray; EDX）による破面上の元素分析が実施されており，上述の特徴的な模様に対応して Nb の信号が多く検出されることから，この破面がδ相と母相γの界面剥離によるものであることが示されている．

析出相δと母相γの界面に沿う水素脆性き裂の発生機構を議論する際には，δ相およびその周囲の母相内部での水素の存在状態を検討することが必要となろう．Robertson は水素透過試験の結果を基に Alloy 718 中への水素固溶度と析出状態との関係を調べ，特に室温付近ではδ相やγ”相の析出が水素固溶度を溶体化処理材の 1/4 程度にまで低下させることを示している[37]．彼らは析出物の生成による水素固溶度低下を，母相中に固溶している Nb，Ti が析出物に取り込まれたことに起因すると結論した．Alloy 718 において結晶粒界に沿うδ相が析出している場合，その周囲には Nb 欠乏層である PFZ が形成されることが知られている[35]．すなわち，上記の Robertson らの結果はδ相を取り囲む PFZ 内部の水素固溶度が周囲の母相に対して小さいことを意味しており，δ/γ 界面に沿う優先的な水素脆性き裂の発生を説明するためには，δ相近傍へと水素を凝集させる何らかの要因，さらには PFZ 内部と周囲の母相との変形特性の違いについて考えなければならない．最近，Tarzimoghadam らは Ni と Nb の 2 元系合金からγ相とδ相を 2 相分離させたモデル材料を作成し，各相中における水素の固溶量や拡散速度を TDA や銀デコレーション法を用いて調べることにより，δ/γ 界面における水素脆性き裂の発生メカニズムを以下のように考察している[39]．すなわち，δ相中では水素の固溶度がγ相と比べて小さいことに加え水素の拡散も遅いことから，材料中へと侵入した水素はδ相とγ相の非整合界面へとトラップされ，格子脆化（HEDE）による界面き裂を発生させる．同論文内の TDA 分析ではδ/γ 界面における水素のトラップエネルギーは 50 kJ/mol 程度の高い値であることが見積もられており，特に周囲に PFZ のような水素固溶度の低い領域が存在する場合，水素は結合エネルギーの大きいδ/γ 界面へとさらに優先的に集積することが予測される．また，後に彼女らは Alloy 718 中の水素脆性き裂の発生挙動に対するδ相の役割についても検討しており，析出物が存在しない軟化域である PFZ 内での優先的な塑性変形が界面近傍へのひずみ集中を促進し，δ/γ 界面での破壊を補佐する役割を担うことを指摘している[15]．本研究で用いている LST 材についても，δ相の析出形態に上述の研究[15,21]で用いている材料との大きな相違はなく，程度の差こそあれ同様のプロセスによってδ/γ 界面での剥離が促進された可能性が高い．本研究で見られた RRA や破面上に占める H-affected

zone 面積の水素ガス圧力依存性は，材料中に侵入した水素量が増加したことによって上述の界面格子脆化が生じやすくなったことによるものと考えられるが，少なくとも本研究で実施した LST 材の外部水素試験における破面形態はすべて同様であり，水素濃度に依存したミクロな破壊機構の変化などは認められなかった．

◆δ析出相を含まない場合（HST 材）

Fig. 4-10 に，各試験環境下における HST 材の巨視的破面の SEM 像を示す．LST 材とはやや異なり，HST 材の大気中における破面はカップアンドコーン型ではなく，中央部に垂直破壊領域とその両側にシアーリップを伴った，マクロに見てせん断型の破壊を呈した．一方，水素ガス中では巨視的な破面の形状に大気中との大きな差は見られないものの，LST 材と同様にして試験片の表面部近傍に水素の影響を受けた破壊領域（H-affected zone）が観察され，水素圧力の増大に伴って破面全体に占めるその割合は増加した．

Fig. 4-11 は，HST 材の大気中における破面中央部近傍，および水素ガス中における H-affected zone 内部を拡大して観察した SEM 像である．HST 材でも LST 材と同様に，大気中では炭化物を核としたディンプル破壊が認められた（Fig. 4-11 (a)）が，LST 材では見られない特徴として Fig. 4-11 (e)に示すような平坦なファセット状の面に微細なディンプルを伴った破壊様式が観察された．類似の破壊形態は水素チャージした鉄基超合金 A286[13]や，次章で述べるベリリウム銅合金においても認められており，粒界近傍への転位堆積によるひずみの局所化と，それに付随した粒界に沿う微小ボイドの形成が要因であると考えられている．一方で水素ガス中の H-affected zone 内部ではそれらの破壊様式に代わって，Fig. 4-11 (b)~(d)からも分かるように脆性的な粒界破面が認められる．Fig. 4-11 (f)に示すように，水素ガス圧力が比較的低い場合（0.7 MPa），これらの粒界破面は大気中に類似のディンプルと混在する形で形成されていたが，水素ガス圧力が高くなる（12，95 MPa）と H-affected zone 内部でのディンプルは消失して粒界破面は顕在化し，特に 95 MPa 水素ガス中では破面に対して垂直な二次割れが多数認められるようになった．Alloy 718 における水素起因の粒界破壊は，1040˚C での溶体化処理後に 790˚C，7 時間の時効を施した材料を用いた Demetriou らの研究で報告されている[40]．また，福山らは δ 相を含まない Alloy 718 において，19.7 MPa 水素ガス中での引張試験で同様に粒界破面が形成されることを示しており[41]，本研究の HST 材における水素脆性破面の様式は，これらの先行研究の結果とも整合する．以上のように，Alloy 718 では熱処理条件の調整で δ 相を消失させることによって，粒界破壊という δ 相に依存しない水素脆性破壊様式が観察されるようになる．一方でそのような破壊形態の相違に対し，Fig. 4-7 (a)にも示したように水素ガス中での延性という観点から LST 材と HST 材との間に大差はなく，また破面上の脆性破壊域が水素ガス圧力の増大に伴って拡大するという傾向も同一であった．このように微視的な破壊機構が著しく異なるにも関わらず，マクロな材料特性が相互に一致するという矛盾の要因は，現時点では明らかにできていない．1 つの可能性として考えられるのは，LST 材と HST 材における結晶粒径の違いによる水素脆化感受性の変化である．粗大な結晶粒を有する材料において水素脆化感受性が増大することは BCC，FCC 金属に関わらず従来から報告されており[42,43]，最近 Macadre らはそのような傾向に対して，粗粒材では細粒材よりも結晶粒界へのひずみ集中が生じやすくなることを原因として指摘している[44]．すなわち，HST 材では Alloy 718 における水素脆性支配要因の一つである δ 相が取り除かれたことにより延性の回復が期待される一方で，結晶粒の粗大化によるネガティブな側面が発現し，これらがバランスした結果，水素ガス中において LST 材と同等の材料特性が得られたものと推定される．

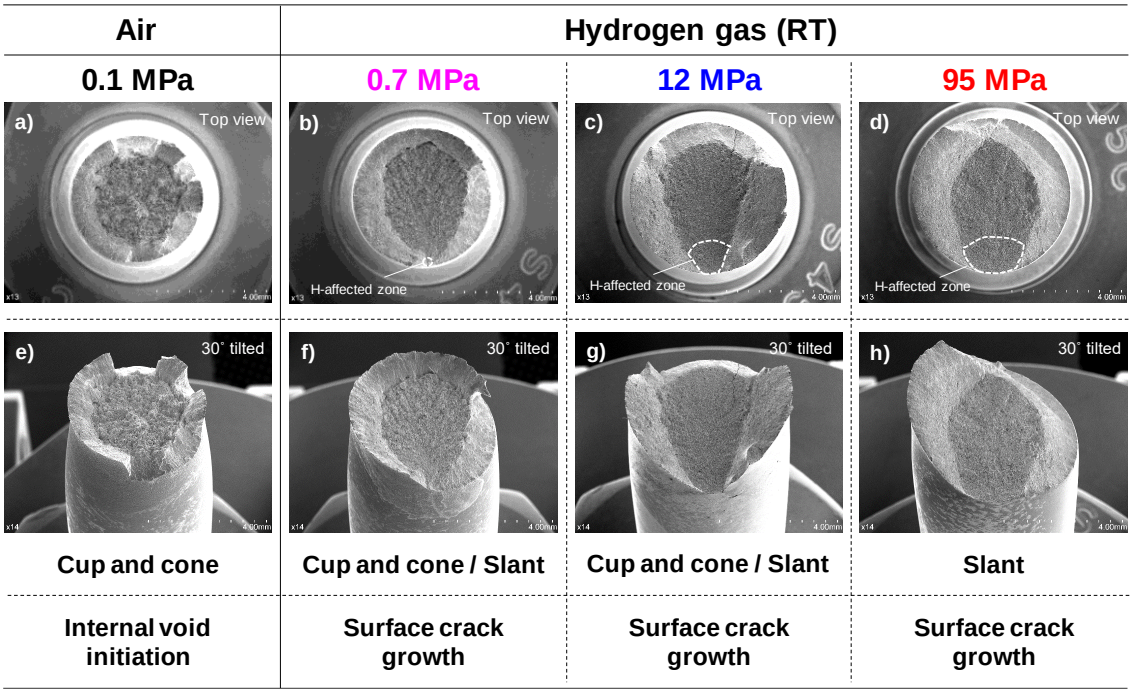


Fig. 4-8 SEM images of the macroscopic tensile fracture surfaces of material A (LST) in (a)(e) air, (b)(f) 0.7 MPa hydrogen gas, (c)(g) 12 MPa hydrogen gas and (d)(h) 95 MPa hydrogen gas at room temperature.

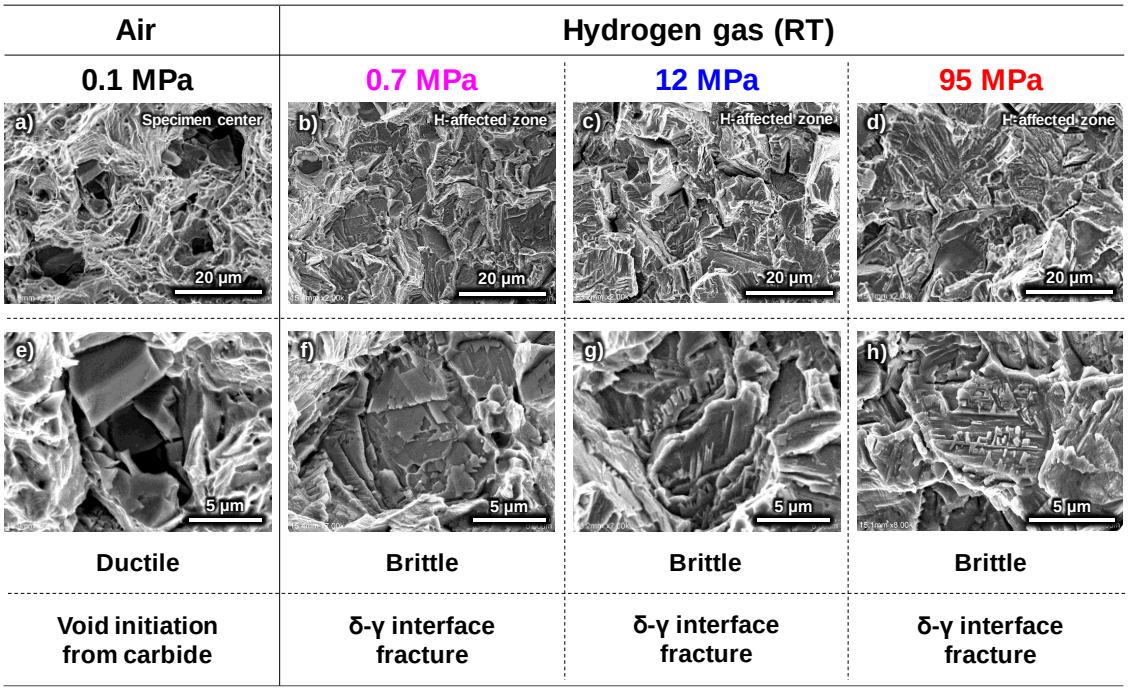


Fig. 4-9 SEM images of the microscopic tensile fracture morphologies of material A (LST) in (a)(e) air, (b)(f) 0.7 MPa hydrogen gas, (c)(g) 12 MPa hydrogen gas and (d)(h) 95 MPa hydrogen gas at room temperature. (a) and (e) correspond to the central region of the fracture surface, whereas (b)~(d) and (f)~(h) correspond to the H-affected zones near specimen surfaces, which are indicated in Fig. 4-8 (b)~(d).

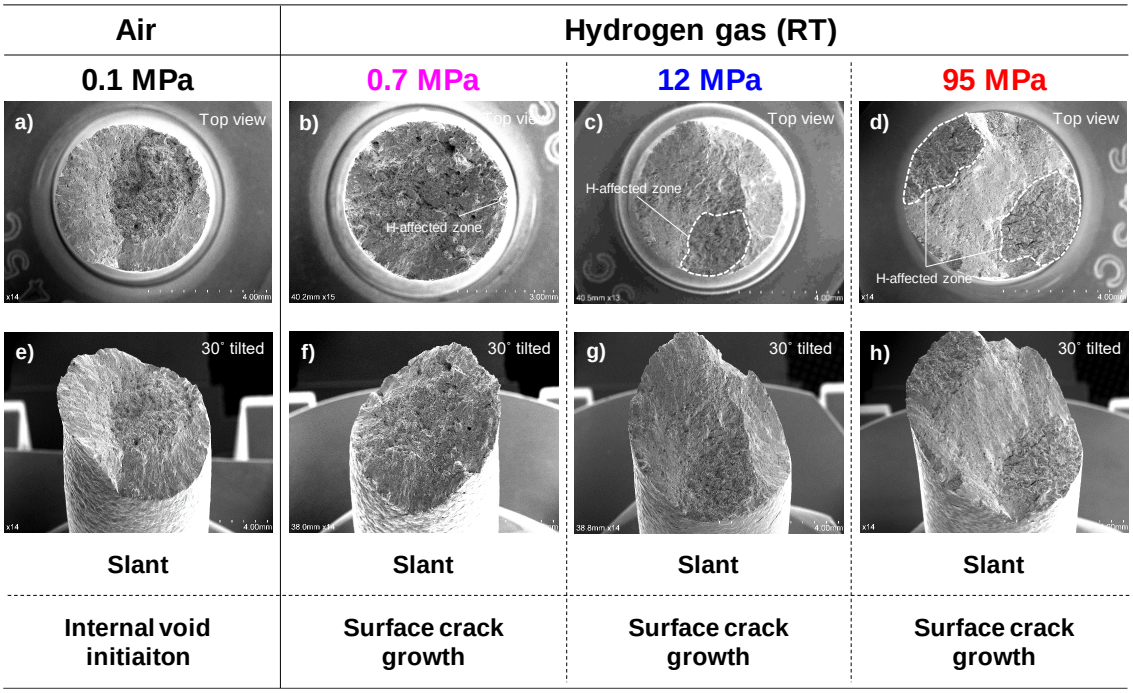


Fig. 4-10 SEM images of the macroscopic tensile fracture surfaces of material C (HST) in (a)(e) air, (b)(f) 0.7 MPa hydrogen gas, (c)(g) 12 MPa hydrogen gas and (d)(h) 95 MPa hydrogen gas at room temperature.

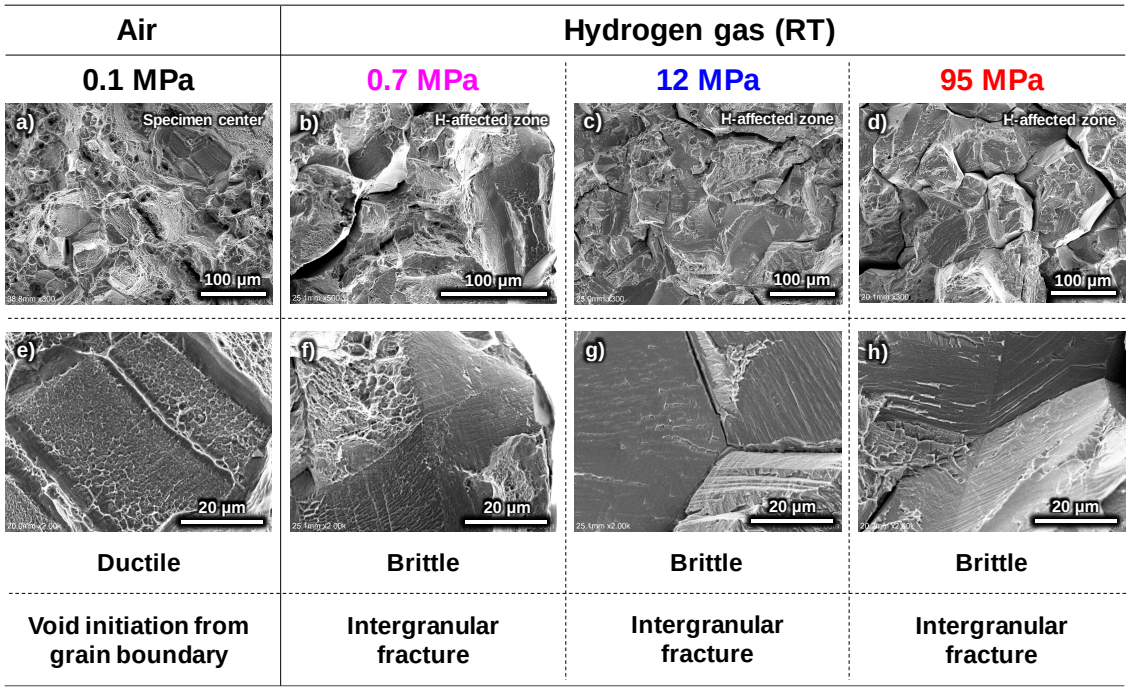


Fig. 4-11 SEM images of the microscopic tensile fracture morphologies of material C (HST) in (a)(e) air, (b)(f) 0.7 MPa hydrogen gas, (c)(g) 12 MPa hydrogen gas and (d)(h) 95 MPa hydrogen gas at room temperature. (a) and (e) correspond to the central region of the fracture surface, whereas (b)~(d) and (f)~(h) correspond to the H-affected zones near specimen surfaces, which are indicated in Fig. 4-10 (b)~(d).

4.4.3 内部水素 SSRT 試験における延性低下挙動

Fig. 4-12 に，LST 材と HST 材の未チャージ試験片，および 0.7 ~ 100 MPa，270˚C にて水素チャージを施した試験片における応力ストローク線図を示す．引張変形と同時に試験片表面から水素が侵入する外部水素環境に比べ，水素を予め一様にチャージした試験片においては，両材料ともに破断伸び，RRA はより顕著に低下した．また，外部水素試験では水素ガス圧力が低い（0.7 MPa）場合，HST 材における絞りの低下はほとんど認められなかったが，それに対し内部水素試験では 0.7 MPa，270˚C の比較的マイルドな条件で水素チャージした場合であっても，絞りは未チャージ材の 50%程度にまで低下することが確認された．

Fig. 4-13 には，これらの各試験片について試験後の残留水素量を測定した際の TDA 水素放出プロファイルを示す．いずれの試験片においてもおよそ 400 ~ 500˚C の間に水素の放出ピークが見られ，チャージ時の水素圧力増加に伴って試験片からの放出水素量は増加した．これらのプロファイルの積分値から各水素チャージ条件における侵入水素量を算出したところ，チャージ圧力 0.7，11，100 MPa において試験片中の固溶水素量はそれぞれ約 6，28，93 mass ppm であり，また熱処理条件の違いによる侵入水素量の差は認められなかった．すなわち，内部水素試験の場合には試験片中の固溶水素量が増加するに従って SSRT 試験時の水素脆化感受性は増大し，これは試験水素ガス圧力の増加に従って延性低下が顕著となる外部水素試験の場合と同様である．Fig. 4-14 には，内部水素試験における試験片の絞り値と RRA の値を，TDA により測定した上記の侵入水素量で整理したグラフを示す．水素量 28 ppm と 93 ppm において，LST 材と HST 材の特性に大きな差は見られず，また水素量の増大に伴う延性低下促進の程度も水素量 6 ppm と 28 ppm 間の差に比べると小さい．この点に関しても，外部水素試験における傾向（Fig. 4-7）と同様である．しかしながら，外部水素試験ではすべての水素ガス圧力において HST 材の方が LST 材よりもやや優れた延性を示すのに対し，内部水素試験では水素量 6 ppm の場合，LST 材の方が HST 材よりも優れた絞りおよび RRA を示している．先にも述べたように Alloy 718 では他の析出相の状態に関係なく，δ 相を析出させた場合に水素による延性低下が促進されることがいくつかの先行研究で報告されている[16,25]．一方で本研究では外部水素試験において HST 材の方がやや優れた延性を示す反面，内部水素試験ではそのような傾向は確認されず，むしろ水素量が数 ppm の場合においては従来傾向に反し，δ 相を含まない HST 材の方が高い水素脆化感受性を示す結果となった．

4.4.4 内部水素による破面様式の変化

◆δ 析出相を含む場合（LST 材）

試験片表面からの水素脆性き裂の進展が支配的となって延性低下を生じる外部水素試験に対し，内部水素試験の場合にはマクロな破面形態に大きな変化が見られた．Fig. 4-15 に，LST 材の未チャージ材および水素チャージ材における巨視的破面の SEM 像を示す．水素ガス中では脆性破面形成域（H-affected zone）の両側に明瞭なシアーリップを伴った破面を呈していた LST 材であるが，水素チャージ材ではいずれの条件下においても引張軸に対して垂直な平坦破面が形成され，破面の外周に微細なシアーリップが観察された．このことから，水素の侵入が試験片の表面部近傍に限定される外部水素試験に対し，内部水素試験の場合には試験片内部が起点となって水素脆性き裂が発生し，延性の低下を引き起こしたと考えられる．

これらの水素チャージ材における破面中央部の拡大像を Fig. 4-16 に示した．マクロな破面様式が外部水素の場合と著しく異なる一方，ミクロな破壊形態に外部水素の場合との差は認められず，先述のような δ 相と母相 γ の界面剥離に起因した特徴的な模様が，シアーリップ部を除く破面のほぼ全域に渡って観察された（Fig. 4-16 (f)~(h)）．すなわち δ 相を含む LST 材の場合，外部水素環境のように水素が試験片表面近傍にのみに分布しているか，または試験片中に一様に固溶しているかによって破壊の起点が材料表面から内部に移るという変化が見られるものの，δ/γ 界面での剥離が決定メカニズムとなって水素脆性破壊が生じるという本質的破壊機構は内部水素と外部水素の場合とで変化はなく，またその破壊機構は水素濃度にも依存しないことが明らかとなった．

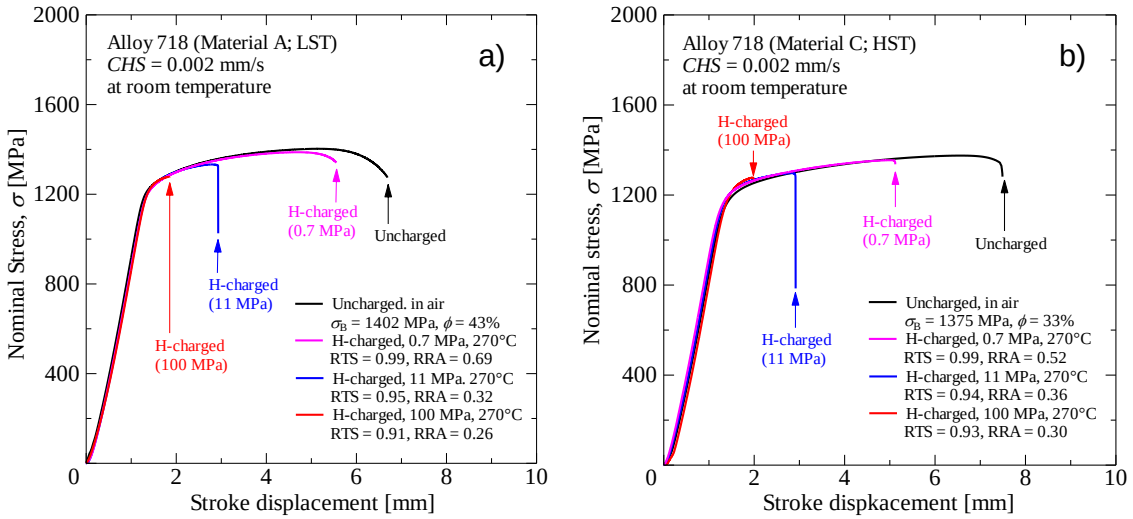


Fig. 4-12 Stress-stroke displacement curves of non-charged and hydrogen-charged (a) material A (LST) and (b) material C (HST) in laboratory air at room temperature. The values of relative tensile strength (RTS) and relative reduction in area (RRA) are indicated together.

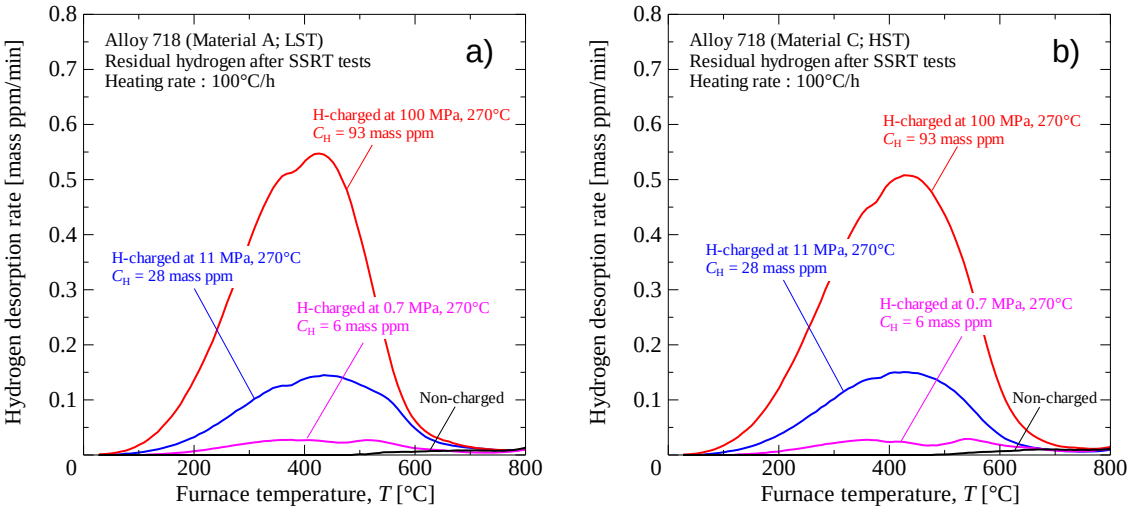


Fig. 4-13 Hydrogen desorption profiles of non-charged and hydrogen-charged (a) material A (LST) and (b) material C (HST) after SSRT tests measured via thermal desorption analysis.

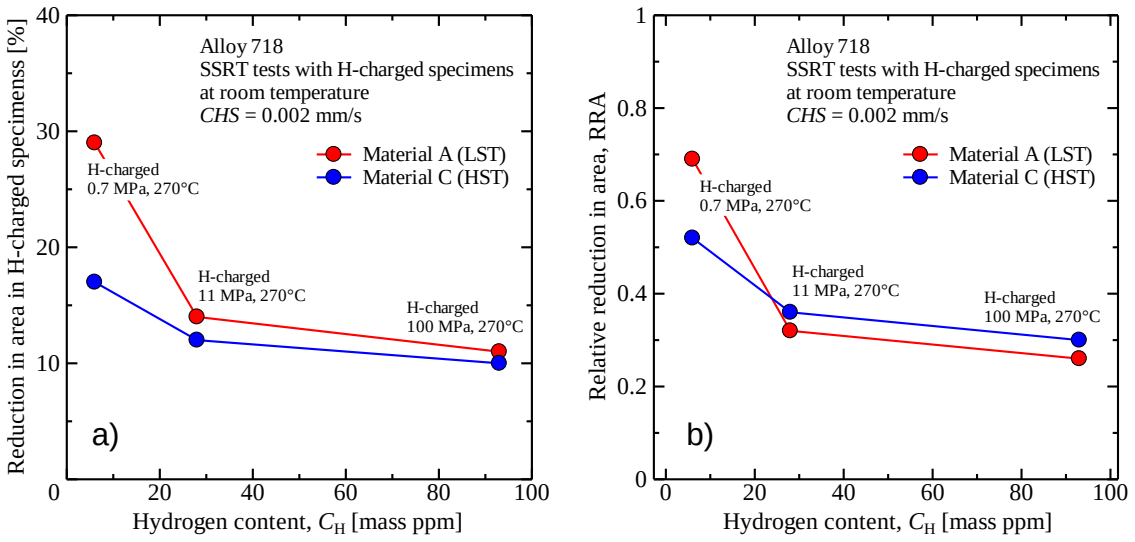


Fig. 4-14 (a) Reduction in area and (b) RRA values of hydrogen-charged material A (LST) and C (HST) as a function of hydrogen content measured via TDA.

◆δ析出相を含まない場合（HST 材）

Fig. 4-17 に, HST 材の未チャージ材および水素チャージ材における破面の巨視的様相を示す．LST 材と同様に，11 MPa および 100 MPa 水素ガス中で水素チャージを行った場合には，HST 材においても引張軸に対して垂直な破面が形成された（Fig. 4-17 (c)(d)および(g)(h)）．一方，0.7 MPa 水素ガス中で水素チャージした水素量約 6 ppm の試験片については，引張軸から傾斜した破面の形成が見られ，同材料の未チャージ材に近いマクロな破壊様相を呈した（Fig. 4-17 (b)および(f)）．

Fig. 4-18 に，これらの試験片における破面中央部近傍を拡大した SEM 像を示す．0.7 MPa 水素ガス中において水素チャージした試験片については，マクロな破壊様相が未チャージ材に近いことからも予測できるように，水素なしの場合と比較してミクロな破面様相にそれほど大きな差は認められない．HST 材の未チャージ材では炭化物を核とした粗大なディンプルの生成に加えて，結晶粒界に微細なディンプルを伴った破面が混在することを先に述べたが，水素量が比較的少ない水素チャージ材においては，そのような微細なボイドに覆われた粒界破面が破面上のより広い面積を占めるようになった（Fig. 4-18 (f)）．本論文の第 2 章では，純鉄の水素ガス中における疲労き裂進展過程において，転位と粒界との相互作用によって生じた空孔性欠陥を水素が安定化させ，粒界に沿う微小ボイド生成を助長して粒界破壊を促進する役割があることを述べた．これと Fig. 4-18 (f)の観察結果から考えると，Ni 基超合金においても同様に固溶水素は粒界に沿うボイド生成を促進する働きを持つと考えられ，特に水素量が少なく数 ppm である場合には，Fig. 4-18 (e)に示す未チャージ材における延性破壊プロセスが水素によって促進される形で，マクロな延性低下が引き起こされたものと考えられる．これに対し，28 および 93 ppm の多量水素を含有する水素チャージ材においては，そのような微細なボイドを伴った粒界破壊や，外部水素試験のような脆性的な粒界破壊はほとんど見られなくなり，これらに代わって Fig. 4-18 (g)(h)に示すようなすべり面に沿うと思われる平坦なファセットが多数観察された．このように，ミクロな破壊形態が外部水素と内部水素の場合とで変化する傾向は，破壊が全て δ/γ 界面での剥離に律速される LST 材では見られなかった特徴である．類似のファセット形成は Alloy 718 をはじめ他の FCC 合金においても多数報告されており[11,14,45–47]，プラナーな転位運動を示す材料の水素脆性に特有の破壊様式であると考えられている．ただし，本節ではこれらのファセットの形成メカニズムや，外部水素と内部水素の場合において破面形態が異なる理由については触れず，詳細は後の疲労き裂進展特性に関する節で述べることとする．

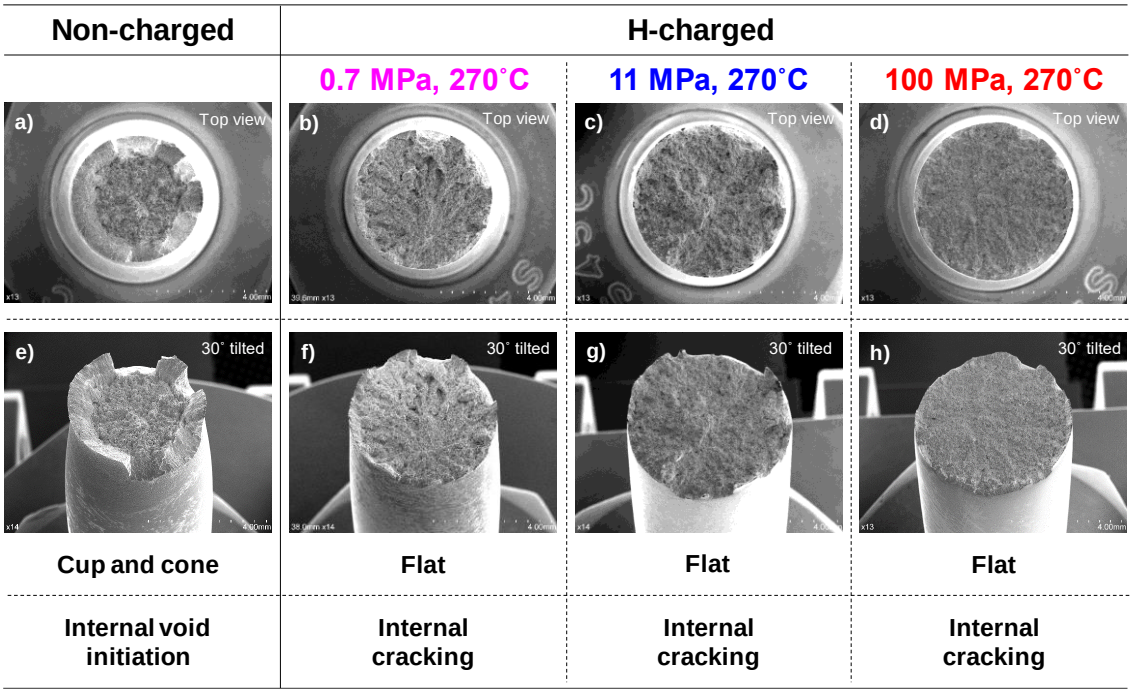


Fig. 4-15 SEM images of the macroscopic tensile fracture surfaces of material A (LST) (a)(e) without hydrogen pre-charging and with hydrogen pre-charging in (b)(f) 0.7, (c)(g) 11 and (d)(h) 100 MPa hydrogen gas at 270˚C.

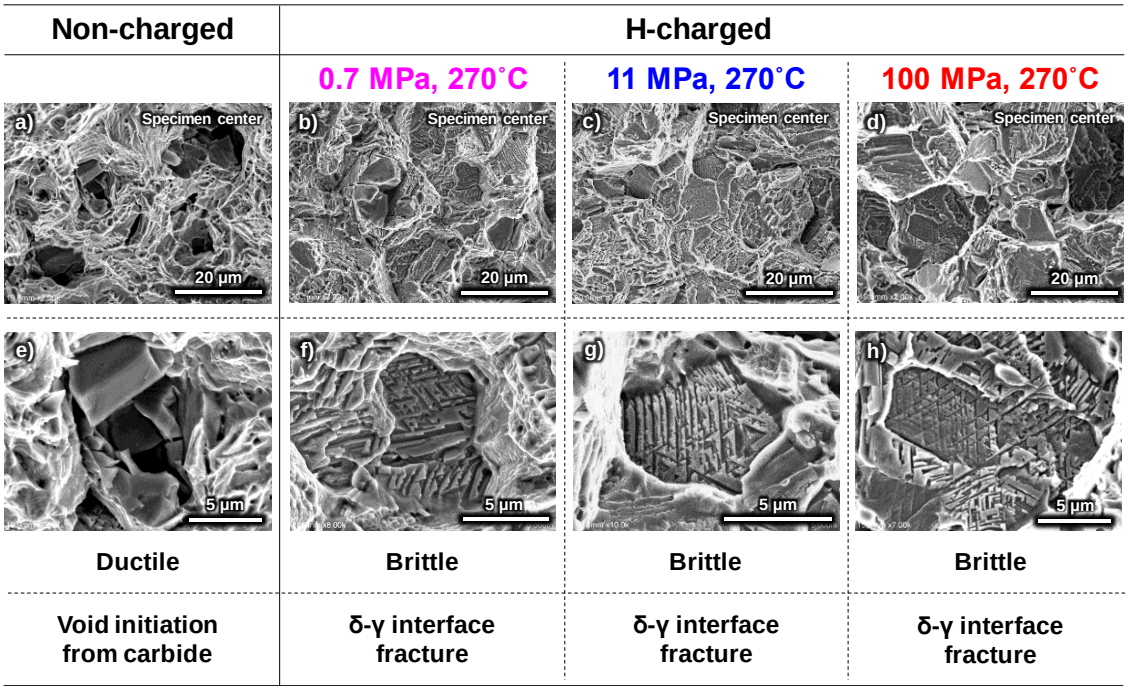


Fig. 4-16 SEM images of the microscopic tensile fracture morphologies of material A (LST) (a)(e) without hydrogen pre-charging and with hydrogen pre-charging in (b)(f) 0.7, (c)(g) 11 and (d)(h) 100 MPa hydrogen gas at 270˚C.

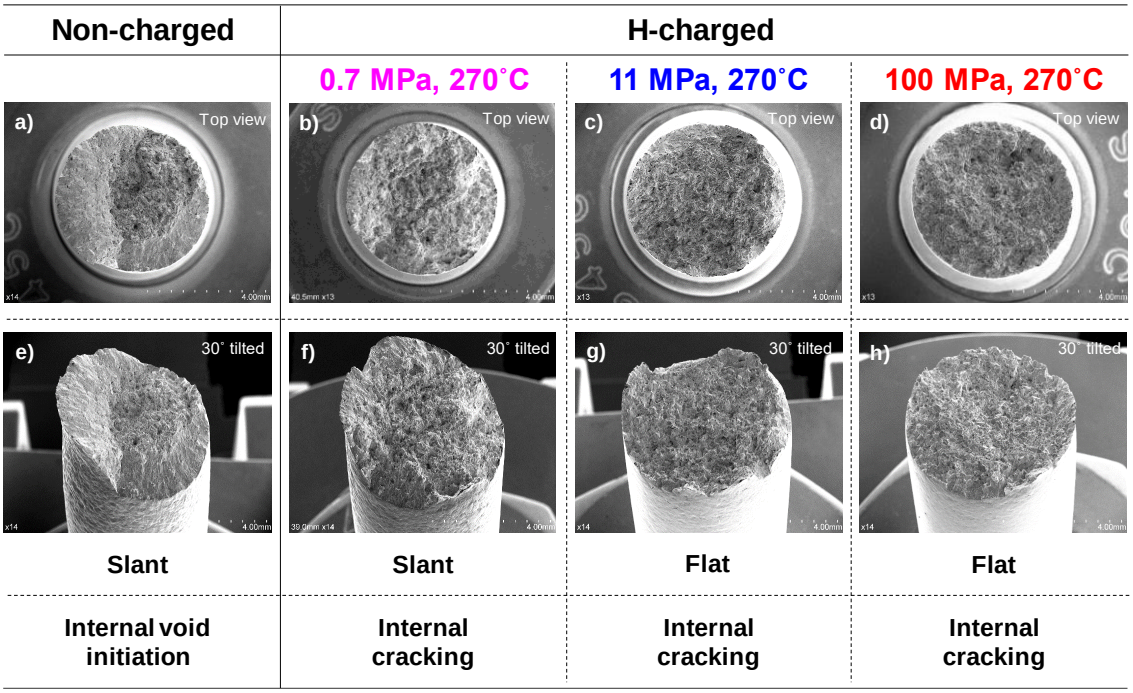


Fig. 4-17 SEM images of the macroscopic tensile fracture surfaces of material C (HST) (a)(e) without hydrogen pre-charging and with hydrogen pre-charging in (b)(f) 0.7, (c)(g) 11 and (d)(h) 100 MPa hydrogen gas at 270˚C.

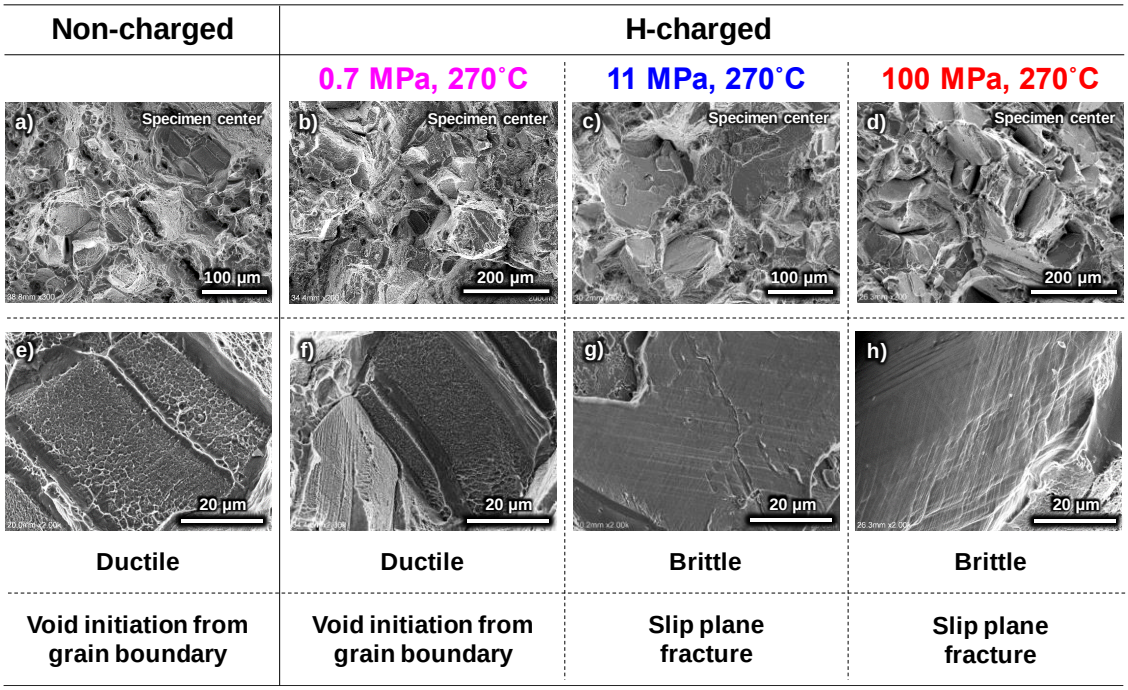


Fig. 4-18 SEM images of the microscopic tensile fracture morphologies of material C (HST) (a)(e) without hydrogen pre-charging and with hydrogen pre-charging in (b)(f) 0.7, (c)(g) 11 and (d)(h) 100 MPa hydrogen gas at 270˚C.

4.4.5 SSRT 試験結果に関するまとめ

以上の LST 材と HST 材を用いた水素ガス中（外部水素）および水素チャージ材（内部水素）SSRT 試験の結果から，主に明らかとなったことは以下の 5 点である．

1. δ 相の析出有無に関わらず，Alloy 718 では内部水素試験と外部水素試験いずれの場合においても顕著な延性低下が生じ，またその低下量は水素ガス圧力の増大または固溶水素量の増大に従って顕著になる．
2. いずれの材料においても，延性低下量は外部水素試験よりも内部水素試験の場合の方が大きい．
3. δ 相を含有する LST 材では，水素ガス圧力および水素量に関係なく，外部水素試験と内部水素試験の両方において δ/γ 界面での剥離の痕跡が破面上に観察される．
4. δ 相を含まない HST 材では，外部水素試験と内部水素試験の場合とで水素脆性破壊機構が変化し，外部水素の場合には粒界破壊が，また内部水素の場合にはすべり面破壊が支配的となる．
5. HST 材の内部水素試験では水素量が数 ppm の場合のみ，すべり面破壊ではなく粒界での微小ボイド生成が延性低下の支配因子となる．

本章の冒頭でも述べたように，δ 相を析出させた Alloy 718 では水素量や水素の存在状態，他の析出相に関係なく，δ 相と母相 γ との界面剥離に引張試験中の延性低下が支配されることが当初予測されていたが，本研究で実施した広範な SSRT 試験は，その予測の妥当性を明確に立証した．このような δ/γ 界面の剥離に関連した破壊機構は，粒内に分散している他の微細な析出物の存在や，析出物と転位，水素間の相互作用には依存しないものと考えられ，それは γ”相や γ’相を含まない Ni-Nb の 2 元系合金を用いた Tarzimoghadam らの研究において，同様に δ/γ 界面での破壊が観察されている[39]ことからも明らかであろう．すなわち，δ 相起因の破壊が優先的に生じる LST 材を供試材として用いた場合，HST 材で見られたようなファセット状（すべり面）破面の形成機構や，それに付随した破壊現象を捉えることはできず，析出強化材特有の水素脆性破壊を評価することは難しくなる．これらのことを考慮し，本章の主題である Alloy 718 の疲労き裂進展特性に及ぼす水素の影響の評価では，すべての実験に δ 相を含まない HST 材を用いた．また，Fig. 4-18 でも示したように，HST 材の内部水素試験における破壊形態には水素濃度依存性が見られ，水素量が数 ppm の場合，破壊機構がプラナー変形を示す材料の水素脆性を象徴するすべり面破壊から，粒界での微小ボイド生成という全く異なるものへと遷移してしまうことが明らかとなっている．ファセット状破面の形成メカニズムを，後に述べるように析出物と水素の効果が重畳することによる転位運動のプラナリティ増大の観点から明らかにし，析出強化型 FCC 合金に特有の水素誘起疲労き裂進展加速メカニズムを解明するため，以下の節では内部水素試験として，多量の水素を材料中に導入できる 100 MPa, 270˚C での水素チャージを選択した．これに加え先述のように，HST 材では外部水素試験の場合に内部水素試験とは全く異なる破壊形態，すなわち粒界破壊が要因となり延性低下が生じることが明らかとなっており，同材料における水素脆性機構の包括的理解のためには，そのような水素の存在状態の違いによる破壊機構の変遷についても明らかにしておくことが重要であると考えられる．このことから本章では，SSRT 試験において粒界破面の形成が顕著であった 95 MPa 水素ガス中においても疲労き裂進展試験を実施し，水素チャージ試験片におけるき裂進展機構と比較した．

4.4.6 疲労き裂進展速度に及ぼす内部水素と外部水素の影響

◆Δ*P*一定試験（Δ*K*値と疲労き裂進展加速率の関係）

SSRT 試験において確認されたファセット状破面および粒界破面の形成と，水素環境下における Alloy 718 中の疲労き裂進展加速挙動との関係性を調べるため，HST 材（母材 B）の Δ*P* 一定試験を，大気中，95 MPa 水素ガス中，および 100 MPa，270˚C の水素ガス中にて水素を予めチャージした状態で実施した．Fig. 4-19 に，これらの実験により得られた，疲労き裂進展速度 d*a*/d*N* と応力拡大係数幅 Δ*K* の関係を示す. 大気中における d*a*/d*N*-Δ*K* 関係は本研究で実験を行った Δ*K* 範囲（Δ*K* = 20 ~ 80 MPa·m$^{1/2}$）において明確な両対数直線関係を示しており，またその疲労き裂進展特性は炭素鋼や低合金鋼などの一般的な鉄合金と比較しても大差のないものであることが伺える．これに対し，外部水素環境（95 MPa 水素ガス中）では，試験を実施した全 Δ*K* 範囲において有意なき裂進展速度の増大が確認された．大気中のき裂進展速度と定量的に比較したところ，水素ガス中での加速率は Δ*K* = 30，40，80 MPa·m$^{1/2}$ においてそれぞれおよそ 5，4 および 3 倍であった．これらの加速率は，同じように 1000 MPa 以上の強度を持つ高強度鋼中の同程度の周波数における加速率[48,49]と比較すると非常に小さく，この特性の違いは，後に述べるように BCC 相と FCC 相中の水素拡散係数の差に起因するものと考えられる．また，Δ*K* の増加に従って水素ガス中のき裂進展加速率は低下したが，これは高 Δ*K* 域では低 Δ*K* 域と比較して 1 サイクルあたりのき裂進展量が大きく，き裂の進展に対して材料中への水素の侵入が追従しなくなっているという観点から解釈されよう．このように，比較的マイルドな加速率ではあるものの，実験を行った全 Δ*K* 範囲で加速が見られる外部水素環境に対し，内部水素の場合には全く異なる特異な挙動が認められた．Fig. 4-19 中に青色プロットで示すように，水素チャージ試験片では Δ*K* = ~ 30 MPa·m$^{1/2}$ の領域において，大気中におけるき裂進展速度との有意差は認められない．しかしながら，Δ*K* 値が 40 MPa·m$^{1/2}$ 付近を超えるとそのき裂進展速度は急激に増加して 95 MPa 水素ガス中の速度を大きく上回り，Δ*K* = 60 MPa·m$^{1/2}$ において大気中に対する加速率は約 27 倍となった．

◆Δ*K*一定試験（疲労き裂進展速度の試験周波数依存性）

以上のような Δ*P* 一定試験において確認された疲労き裂進展加速挙動の試験周波数への依存性を調査するため，ここでは周波数を 0.001 ~ 1 Hz の間で変化させた Δ*K* 一定試験を同様の環境下で実施した．これらの試験に際して，試験中の Δ*K* 値は内部水素の場合に 1 Hz の条件下では有意なき裂進展の加速が見られない 30 MPa·m$^{1/2}$，ならびに内部水素試験と外部水素試験の両方において顕著な加速が認められる 50 MPa·m$^{1/2}$ の 2 通りとした．Fig. 4-20 に，Δ*K* = 30 MPa·m$^{1/2}$ および 50 MPa·m$^{1/2}$ における水素環境中のき裂進展速度を，大気中（未チャージ材）におけるき裂進展速度（1 Hz における値）で無次元化し，試験周波数の関数として整理したグラフを示す．Δ*K* = 30 MPa·m$^{1/2}$ において，95 MPa 水素ガス中のき裂進展加速率は周波数の低下に伴って増大し，いわゆる時間依存型破壊の傾向を示した（Fig. 4-20 (a)）．一方で，水素チャージ試験片においては Δ*P* 一定試験中にも確認されているように，Δ*K* = 30 MPa·m$^{1/2}$ での Δ*K* 一定試験においても未チャージ試験片中のき裂進展速度との有意差は認められず，また周波数を低下させても時間依存型の挙動を示すことはなかった．これに対し Δ*K* = 50 MPa·m$^{1/2}$ では，両環境ともに時間依存型破壊の傾向がより強く現れた．Fig. 4-20 (b)に示すように，95 MPa 水素ガス中においてき裂進展速度の周波数依存性は Δ*K* = 30 MPa·m$^{1/2}$ の場合と類似の傾向を示したが，大気中に対する加速率は Δ*K* = 30 MPa·m$^{1/2}$ の際を大きく上回り，*f* = 0.001 Hz において 1000 倍近くに達している．また，このような高 Δ*K* 域では水素チャージ試験片においても同様にしてき裂進展速度の周波数依存性が確認され，その加速率は外部水素試験における値を大きく上回った．今回，*f* = 0.001 Hz における水素チャージ試験片中のき裂進展速度は図中にはプロットされていないが，これは同周波数下において数サイクルの負荷後に試験片が破断したため，除荷弾性コンプライアンス法によるき裂長さを計測出来なかったためである．すなわち，*f* = 0.001 Hz における水素チャージ材中のき裂進展速度は，水素ガス中における速度よりも極めて速いものであることが，以上の結果から結論される．

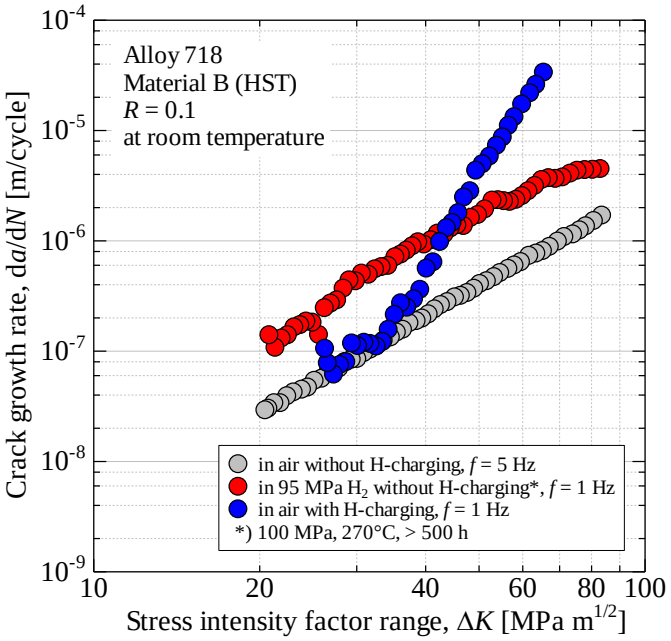


Fig. 4-19 Relationship between fatigue crack growth rate, da/dN and stress intensity factor range, ΔK of non-charged material B (HST) in laboratory air and 95 MPa hydrogen gas, and hydrogen pre-charged material B (HST) tested in laboratory air.

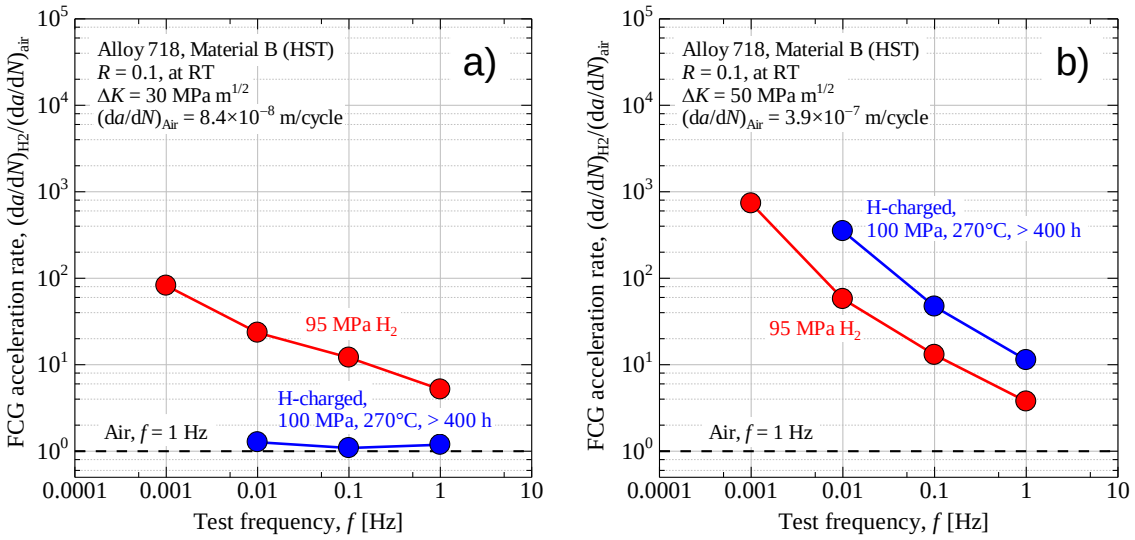


Fig. 4-20 Fatigue crack growth acceleration rate of material B (HST) with internal and external hydrogen at (a) ΔK = 30 MPa·m$^{1/2}$ and (b) ΔK = 50 MPa·m$^{1/2}$ as a function of test frequency.

4.4.7 疲労き裂進展の加速と微視的破壊機構との対応

◆大気中（未チャージ材）における疲労破面

外部水素試験と内部水素試験それぞれの場合における HST 材中の疲労き裂進展加速と水素による破壊機構の変化との対応，および SSRT 試験で見られた微視的破壊形態と疲労き裂進展試験における破面の整合性を明らかにするため，Fig. 4-19 での実験に用いた各試験片について，SEM による破面観察を実施した．Fig. 4-21 に，大気中において $\Delta K = 30$，40，50 MPa·m$^{1/2}$ に対応する位置の疲労破面の SEM 像を示す．これらのいずれの ΔK 値においても，大気中の破面は延性的な粒内破壊（Ductile transgranular; DTG）であり，低倍率で観察した際の特徴として，Fig. 4-21 (d)~(f) 中に矢印で示すような平滑な破面が認められる．特に ΔK が比較的大きい 40 および 50 MPa·m$^{1/2}$ の領域では Fig. 4-21 (f)中に拡大像を示すように，これらの平滑な破面上に明瞭な延性ストライエーションが観察された．このことは，析出物の存在によりプラナーな転位運動を示す Alloy 718（詳細は後述）においても，大気中での疲労き裂進展の微視的メカニズムに，第 2 ~ 3 章で対象とした純鉄やオーステナイト系ステンレス鋼など比較的転位運動の自由度が高い材料と大きな相違がないことを示すものである．

Andersson と Persson は SEM 内で Alloy 718 中の疲労き裂の進展挙動を直接観察し，試験片表面の平面応力域ではき裂がすべり面に沿って微視的にはモード II 機構で伝播する一方で，試験片板厚中央部の平面ひずみ域では結晶組織に依存しない延性ストライエーション形成が支配的となることを報告している[50]．また，彼らは破面様相の ΔK 値への依存性を調べ，ΔK が 30 MPa·m$^{1/2}$ 以下の領域ではすべり面に沿うファセット状破面の形成が支配的になる一方で，ΔK の増加とともに破面上のストライエーションの割合が拡大することを明らかにしており，同様の結果は Clavel と Pineau によっても示されている[51]．Fig. 4-22 に示すのは，本研究での大気中における ΔP 一定試験後に，試験片側面のき裂（$\Delta K \approx 50$ MPa·m$^{1/2}$）周辺を SEM の反射電子像を用いて観察した写真である．本研究においても，板厚中央部における破面は結晶組織に依存しない延性ストライエーションであったが，一方で試験片の表面部では ΔK 値に関係なく，き裂が 2 つのすべり面に沿って交互に伝播したと思われる鋸刃上のき裂進展経路が多数観察された．すなわち，本研究で用いている HST 材についても Andersson らの報告と同様に，試験片表面部の平面応力域では結晶組織に依存したすべり面破壊，また板厚中央部の平面ひずみ域ではストライエーション形成によりき裂伝播がもたらされていることになる．ただし，Andersson らの研究が板厚 0.6 mm の薄板試験片を用いて行われている一方で，本研究の実験には厚さ 10 mm の試験片が用いられていることには注意されたい．薄板試験片ではマクロなき裂進展速度に対する試験片表面の平面応力域の影響が無視できず，実際に Andersson らはその実験において結晶学的破面の粗さに起因したき裂閉口や荷重負荷方向に対するすべり面の配向などの影響から，き裂伝播挙動が不連続的で不安定なものとなることを報告している[50]．これに対し厚板の試験片においては，全板厚に対する表面付近の平面応力支配域の割合は比較的小さいと考えられ，故に本研究のようなケースでは表面のすべり面破壊ではなく板厚中央部のストライエーション形成が支配的となり，マクロなき裂進展速度が決定されているものと予測される．

◆外部水素試験における疲労破面

一方で Fig. 4-23 に示すのは，Fig. 4-21 と同様の ΔK 値における 95 MPa 水素ガス中での破面形態である．延性ストライエーションが支配的となる大気中に対し，水素ガス中（外部水素）の破面を支配していたのはいずれの ΔK 値においても粒界破壊（IG）であり，粒界破壊部には破面に対して垂直な二次割れが多数見受けられた．また，粒界破面に混在し，水素ガス中では Fig. 4-23 中に示しているように，巨視的き裂進展方向に対して平行なリバーパターンを伴った，いわゆる擬へき開破面（QC）が部分的に観察された．

これらの粒界破面と擬へき開破面のいずれがき裂進展の加速に対してより支配的であるかを明確化するために，ここでは ΔK 一定試験後の水素ガス中の疲労破面についても同様に SEM 観察を実施し，破面形態への試験周波数の影響を調べた．Fig. 4-24 に，$\Delta K = 50$ MPa·m$^{1/2}$ において 95 MPa 水素ガス中で試験を行った際の，$f = 1$ Hz および 0.001 Hz に対応する破面を示す．き裂進展加速率が比較的小さい $f = 1$ Hz においては，破面の所々に粒界破壊の痕跡が認められるものの，その割合は破面全体の 50%にも満たず，それ以外の部分に関しては擬へき開破壊で占められ

ている（Fig. 4-24 (a)(c)）．一方で，大気中に対するき裂進展加速率が 1000 倍に近い f = 0.001 Hz においては，逆に擬へき開破面の割合は著しく減少し，破面の大部分を粒界破壊が占めるようになった．これらの破面観察結果は，外部水素試験における時間依存型の疲労き裂進展が粒界破面の形成に支配されていることを示しており，一方でき裂進展加速に対する擬へき開破面形成の寄与が小さいことを結論している．この観察結果に基づき，以下の節では擬へき開破面の形成機構に対する詳細な検討は行わず，特に外部水素の場合には粒界破壊のみに重点を置き，き裂進展の加速機構を議論することとする．

◆内部水素試験における疲労破面

Fig. 4-25 に，水素チャージ試験片における ΔP 一定試験後の破面の SEM 像を示す（ΔK 値に関しては Fig. 4-23 と同様）．外部水素の場合とは一変し，内部水素試験で形成された破面上では粒界破面の存在はほとんど認められず，大部分を占めるのはすべり面に沿って形成されたと思われる平坦なファセットであった．以上のように外部水素と内部水素間で，破壊形態が粒界破壊からすべり面破壊へと変化する現象は，本研究で HST 材を用いて行った SSRT 試験の結果ともよく整合している．また，Fig. 4-25 (a)と Fig. 4-25 (c)の比較からも分かるように，き裂進展の加速がほとんど確認されなかった ΔK = 30 MPa·m$^{1/2}$ の領域では結晶粒径オーダーの比較的粗大なファセットが多数認められるのに対し，加速が顕著な ΔK = 50 MPa·m$^{1/2}$ において個々のファセットはよりスケールの細かなものへと変化し，破面はジグザグ状の様相を呈した．このようなファセット寸法の変遷は，後に述べるように ΔK の増大に伴って活動すべり系の数が変化することに起因していると考えられ，内部水素によるき裂進展加速メカニズムを議論する際に重要となる事項である．

外部水素の場合と同様にして試験周波数の変化が破壊形態に与える影響を調べるため，ΔK = 50 MPa·m$^{1/2}$ にて ΔK 一定試験を行った試験片に対し，破面観察を実施した．Fig. 4-26 に，f = 1 Hz および 0.01 Hz における内部水素試験で形成された破面の SEM 像を示す．上述のように，外部水素の場合には周波数低下に伴うき裂進展加速率の増大に付随して粒界破面率が上昇する傾向が見られたが，一方で内部水素の場合にはファセットの形態に周波数への依存性は見られず，f = 1 Hz および 0.01 Hz の両方において類似の破面が観察された．また，Fig. 4-26 (c)中に拡大像を示すように内部水素試験で観察されるファセットの表面には，ファセットを形成しているものとは異なるすべり系の活動を示すすべりトレースと，それに沿った微視き裂の存在が見受けられる．このようなファセット破面上の特徴は Alloy 718 に電解水素チャージを施して引張試験中の破壊挙動を調べた Zhang ら[14]および Demetriou ら[40]の研究において報告があり，後述するように変形帯同士の交差部における微小ボイドの生成および連結が，本合金における水素脆性き裂伝播に関与していることを示唆するものである．

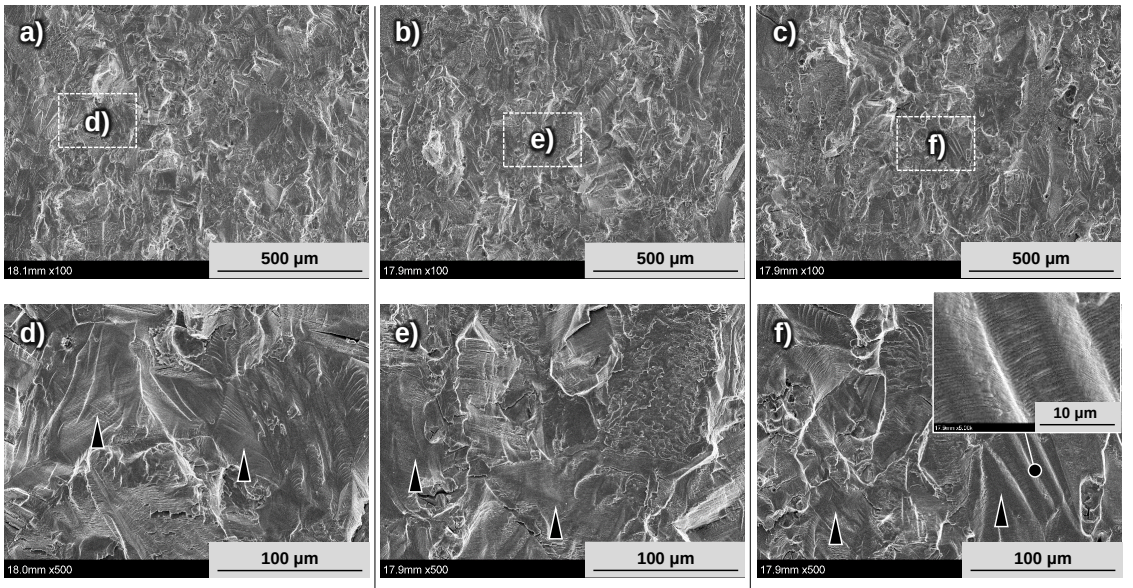


Fig. 4-21 SEM micrographs of the fracture surface of material B (HST) subjected to Δ*P*-constant test in air (non-charged) at room temperature. The crack growth directions are from bottom to top.

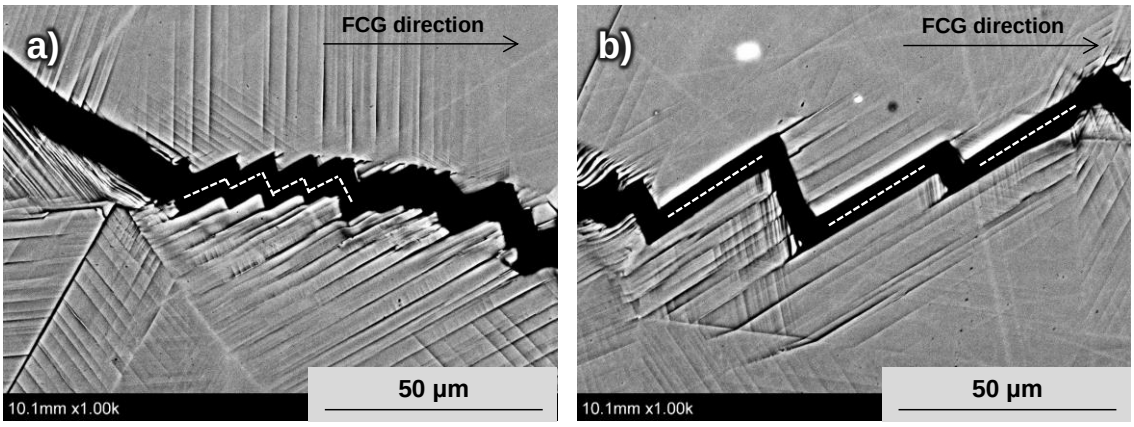


Fig. 4-22 SEM-BSE images of crack wake on the surface of the CT specimen of material B (HST) subjected to Δ*P*-constant test in laboratory air (non-charged) at room temperature. The corresponding Δ*K* value is approximately 50 MPa·m$^{1/2}$.

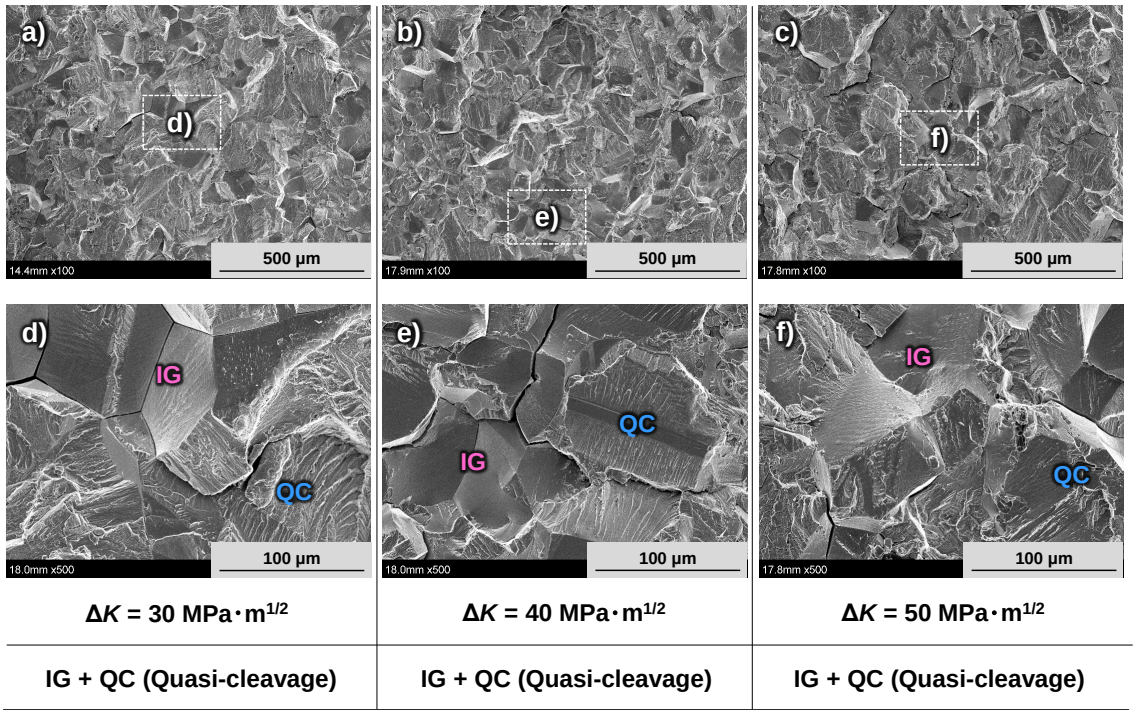


Fig. 4-23 SEM micrographs of the fracture surface of material B (HST) subjected to Δ*P*-constant test in 95 MPa hydrogen gas at room temperature. The crack growth directions are from bottom to top.

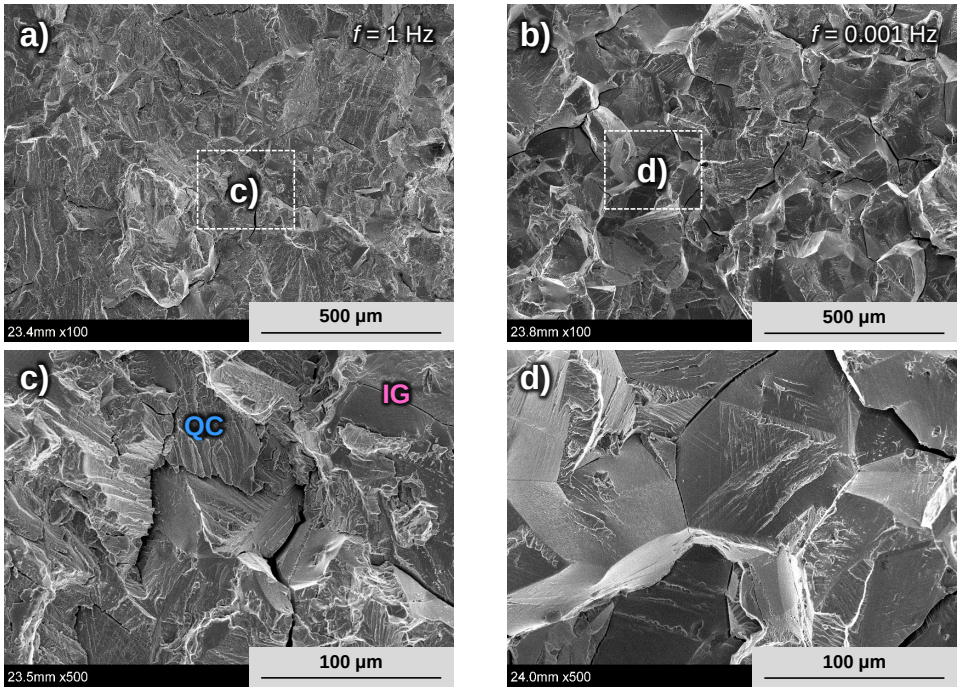


Fig. 4-24 SEM micrographs of the fracture surface of material B (HST) in 95 MPa hydrogen gas at (a)(c) f = 1 Hz and (b)(d) f = 0.001 Hz. The corresponding ΔK value is 50 MPa·m$^{1/2}$, and the crack growth directions are from bottom to top.

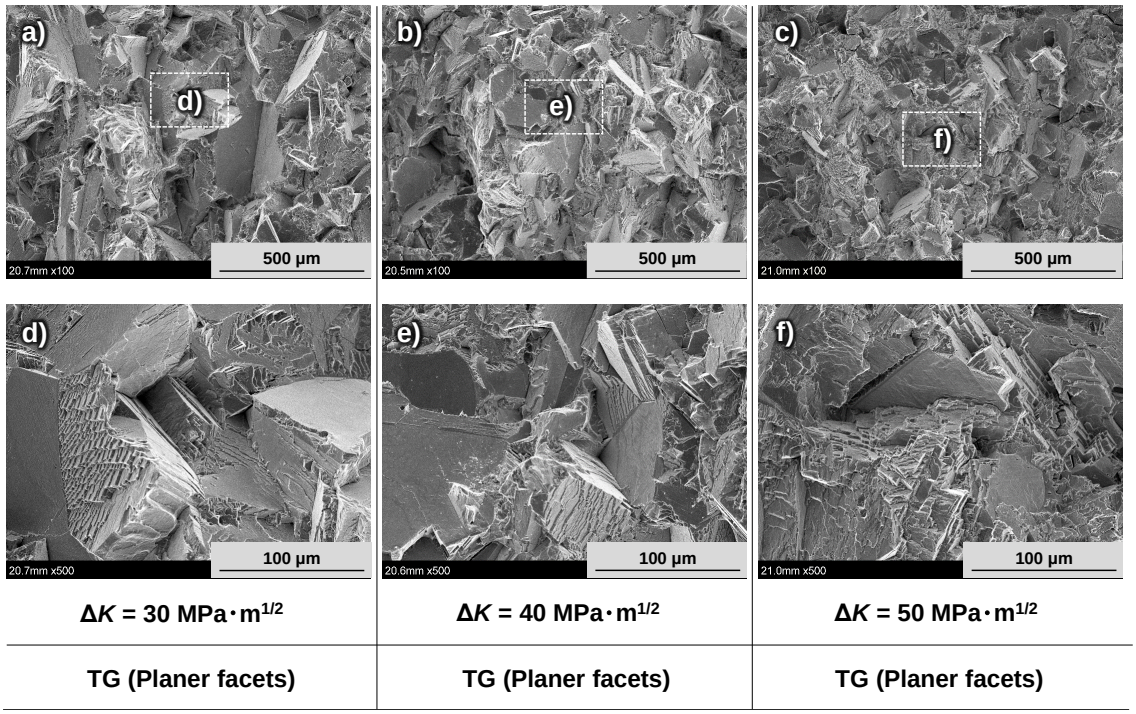


Fig. 4-25 SEM micrographs of the fracture surface of hydrogen pre-charged material B (HST) subjected to ΔP-constant test in air at room temperature. The crack growth directions are from bottom to top.

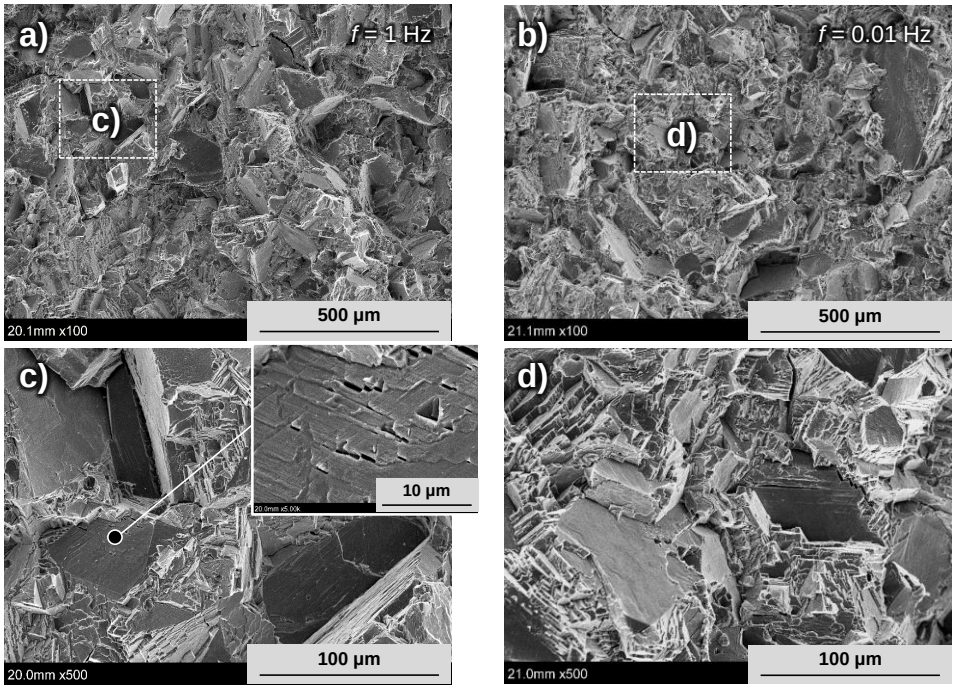


Fig. 4-26 SEM micrographs of the fracture surface of hydrogen pre-charged material B (HST) tested in air at (a)(c) f = 1 Hz and (b)(d) f = 0.01 Hz. The corresponding ΔK value is 50 MPa·m$^{1/2}$, and the crack growth directions are from bottom to top.

4.4.8 EBSD による結晶学的き裂進展経路の分析

前節での破面観察から明らかとなった内部水素および外部水素の場合における破面上の特徴と，結晶学的き裂伝播経路の対応を明らかにするため，ここでは第 2 章と第 3 章で用いた手法と同様にして，ΔK 一定試験後の試験片板厚中央部のき裂進展経路の分析を EBSD により行った．Fig. 4-27 (a)~(c)に，f = 1 Hz における大気中のき裂，f = 0.001 Hz における 95 MPa 水素ガス中のき裂，および f = 0.01 Hz における水素チャージ材の ΔK 一定試験後のき裂先端付近を低倍率で観察した際の結晶方位マップを示す. なお, これらのき裂に対応する ΔK 値は 50 MPa· $m^{1/2}$ であり，EBSD 撮像時のビームステップサイズは 1.0 μm である．また，Fig. 4-27 (d)~(f)には，上記の方位マップを基に構築した GROD マップ（基準方位は各結晶粒の平均方位）を併せて示した．なお実験の都合上，水素ガス中の試験に関しては ΔK 一定試験終了後，水素ガス放出までの間に K_{max} = 30 MPa·$m^{1/2}$ 付近に対応する荷重での定荷重保持が 60 h 程度行われている．圧力容器からの試験片取り出し後に試験片表面でのき裂長さを実測し，弾性コンプライアンスから得られる試験終了時のき裂長さと概ね一致することは確認済みであるが，Fig. 4-27 (b)(e)に示すき裂には定荷重保持中のき裂進展の影響が少なからず含まれている可能性があることに言及しておく．破面観察（Fig. 4-21）からも確認されたように，大気中（未チャージ材）におけるき裂進展経路は全て結晶粒内であり（Fig. 4-27 (a)），き裂に隣接する結晶粒の内部においては，GROD マップ上で最大 10˚程度の結晶方位差が確認される（Fig. 4-27 (d)）. これに対し 95 MPa 水素ガス中の f = 0.001 Hz においては，部分的に結晶粒内を通る破壊経路が見受けられるものの，き裂の大部分が結晶粒界を伝播しており，き裂上に不連続な部分が認められた．Fig. 4-27 (b)(e)中に矢印を付した箇所が主き裂の先端部であると考えられるが，水素ガス中における主き裂は粒内を通過した後に結晶粒界に突き当たった状態で停止しており，このような粒内き裂の周辺とその先側には，GROD マップ上で大気中と遜色ないレベルの塑性変形の痕跡が確認される．しかしながらここで最も注目すべき事項は，そのような主き裂の先端から約 200 ~ 600 μm の範囲において，結晶粒界に沿う多数の二次き裂の存在が認められることである．上述のように水素ガス中であってもき裂が粒内を通る部分においては大気中と同レベルの結晶方位差が確認されるものの，一方で主き裂中の粒界き裂進展経路付近においては，大気中のような極度の塑性変形の痕跡は認められない．また二次き裂部分においても，粒界に沿うき裂に囲まれた結晶粒の内部において多少の塑性変形痕が見受けられるものの，その他の部分における GROD 値は極めて小さく，特に二次き裂の先端部付近では有意な結晶方位差はほとんど認められなくなった．

き裂の進展が粒界破壊に支配される外部水素試験に対し，内部水素試験における f = 0.01 Hz の際には，所々に結晶粒界に沿うき裂が確認される一方で，き裂進展経路の大部分が焼鈍双晶界面または結晶粒内であった．しかしながら，大気中における粒内き裂進展経路と比較してその様相は著しく異なり，水素チャージ試験片の場合にはき裂が各結晶粒（双晶界面上）を横切る形で直線的に，または結晶粒内をジグザグ状に伝播した（Fig. 4-27 (c)）．このような直線的またはジグザグ状のき裂伝播は，同試験片において破面上に観察された平坦なファセット（Fig. 4-26）と対応しているものと考えられる．水素ガス中におけるき裂が 1000 倍に近いオーダーの非常に大きいき裂進展加速に伴って比較的脆性的な伝播を示している一方，Fig. 4-27 (f)に示すように水素チャージ材の GROD マップ上では，大気中のき裂周辺と同レベルの塑性変形痕が認識される．また，外部水素試験と決定的に異なる重要事項として，内部水素試験の場合においては，主き裂の先側に生成する二次き裂の存在は一切観察されなかった．

Fig. 4-28 に示すのは，各試験環境下におけるき裂の先端部（水素ガス中のき裂に関しては二次き裂の先端）を拡大した結晶方位マップと，それに対応する KAM マップである（ビームステップサイズ：0.2 μm）．また，Fig. 4-28 (a)(c)中には，FCC 結晶のすべり面である{111}面のトレースと，各結晶粒に対応する単位格子を併せて示した．大気中における粒内き裂進展経路は特定の結晶面に沿うことなくランダムであり，その周辺には転位（GN 転位）密度の上昇を示す高い KAM 値が認められる．一方，水素チャージ材のき裂は結晶粒内をジグザグ状に進展していることが Fig. 4-28 (c)に示す高倍率観察ではより明瞭に観察され，これらのき裂は全て{111}面のトレースと平行であることが確認された．すなわち，内部水素試験における本合金中の疲労き裂は，主に FCC 結晶のすべり面，または上述のように双晶界面に沿って伝播しており，このことは Fig. 4-25 や Fig. 4-26 で見られた破面上のファセットがこれらの結晶学的面に起因するものであること

を結論している．以上のように結晶粒内における破壊経路こそ異なるものの，大気中のき裂と同様にして水素チャージ材のき裂周辺においても，転位密度を定性的に反映する KAM 値は比較的大きな値を示した（Fig. 4-28 (f)）．これらの粒内き裂伝播に対し，き裂が結晶粒界を伝播する外部水素試験においては，き裂周辺の変形組織が全く異なる様相を呈していることが Fig. 4-28 (e)の観察結果からも明らかであろう．これらのき裂周辺においては，粒界三重点付近やき裂の極近傍でやや高い KAM 値が検出されるものの，その値は大気中や水素ガス中のき裂周辺における値と比較しても小さく，またき裂に隣接する結晶粒内における変形量も，他の環境下と比較して極めて低いレベルのものであった．Robertson らは TEM 内の環境セル中に水素ガスを導入して微量の S を含む Ni 中のき裂発生・進展挙動を直接観察し，粒界の一部から生成したき裂が，き裂先端からの転位の射出，およびき裂の前縁に位置する転位源の活動を伴いながら粒界に沿って進展していくことを示している[52]．すなわち，Fig. 4-28 (e)で検出されるき裂極近傍の高い KAM 値は，このようにして粒界を起点として発生したき裂が粒界を伝播した結果生じたものであると推定され，故に粒界二次き裂の発生機構に対して大きな意味を持つものではないと考えられる．

4.4.9 外部水素試験における粒界き裂の進展メカニズム

以上の観察結果で示したように，本研究で用いた HST 材において外部水素試験でのき裂進展を特徴付けるのは粒界破面の形成であり，少なくとも $\Delta K = 50\ \mathrm{MPa \cdot m^{1/2}}$ の場合，これらの粒界破壊は主き裂先端における連続的なものではなく，主き裂前方で生じる粒界二次き裂の存在によって引き起こされていることが明らかとなった．これらの事実は，水素ガス中での時間依存型き裂進展が粒界二次き裂の発生と，その後の主き裂との連結によって生じていることを示すものである．このように主き裂前方の材料内部にて結晶粒界に沿う水素脆性先行き裂が生じる現象は，Troiano が高強度鋼の遅れ破壊試験において確認している[53]ほか，Yamebe らによる水素チャージした軸受け鋼の疲労き裂進展試験においても報告がある[48]．しかしながら，これら先行研究で明らかとなっている BCC 鋼中の現象と Alloy 718 のような FCC 材料における破壊メカニズムの類似性を議論する際に問題となるのは，BCC 結晶と FCC 結晶中における水素拡散係数の違いである．室温下における BCC 鉄中の水素拡散係数が $10^{-10}\ \mathrm{m^2/s}$ のオーダーであり[54,55]，き裂先端から侵入した水素が容易に二次き裂の生成サイトへと侵入できるのに対し，Ni のような FCC 金属中の拡散係数は $10^{-15} \sim 10^{-14}\ \mathrm{m^2/s}$ 程度であることが報告されており[37,56–58]，特に Alloy 718 の場合には式(4.1)を用いて室温（300 K）におけるバルク材料中の拡散係数 D_{eff} を計算した場合，$D_{\mathrm{eff}} = 1.63 \times 10^{-15}\ \mathrm{m^2/s}$ となる．Table 4-4 にはこの水素拡散係数の値を基に，0.001 ~ 1 Hz の各試験周波数下において 1 負荷サイクル中にき裂先端から水素が侵入できる距離 x_{eff} を，$x_{\mathrm{eff}} = (2Dt)^{1/2}$ として見積もった際の値を示す．ここで，t は 1 サイクル中の負荷部に要する時間を表し，$t = 1/2f$ である．バルク材料中の拡散係数に基づいて評価した場合，室温下における水素の侵入深さは 0.001 Hz の極低周波数下においても僅か 1.3 μm であり，Fig. 4-27 (b)で観察された二次き裂群と主き裂先端との距離（200 ~ 600 μm）と比較してもオーダー違いに小さい．以上の計算では主き裂先端が停留していることを仮定して水素の侵入距離を見積もっているが，き裂が負荷とともに随時進展していることを考慮しても，上記の計算結果は実際に観察された二次き裂の生成を説明するに不十分であることは明白であろう．また，仮に試験後の 60 h の定荷重保持中に水素侵入が生じたとしても $x_{\mathrm{eff}} = 27$ μm となり，Fig. 4-27 (b)のように結晶粒寸法以上先の領域で二次き裂が発生することは考えられない．すなわち，外部水素試験における粒界二次き裂の形成機構を議論するためには，バルク材料中の拡散以上に水素を主き裂先端からより深い材料内部へと輸送する何らかの機構が存在することを考慮しなければならない．ここでは，そのような材料中への水素侵入を促進する可能性のある機構として，転位による水素の運搬，および結晶粒界に沿う水素の高速拡散という 2 つのメカニズムを想定した．

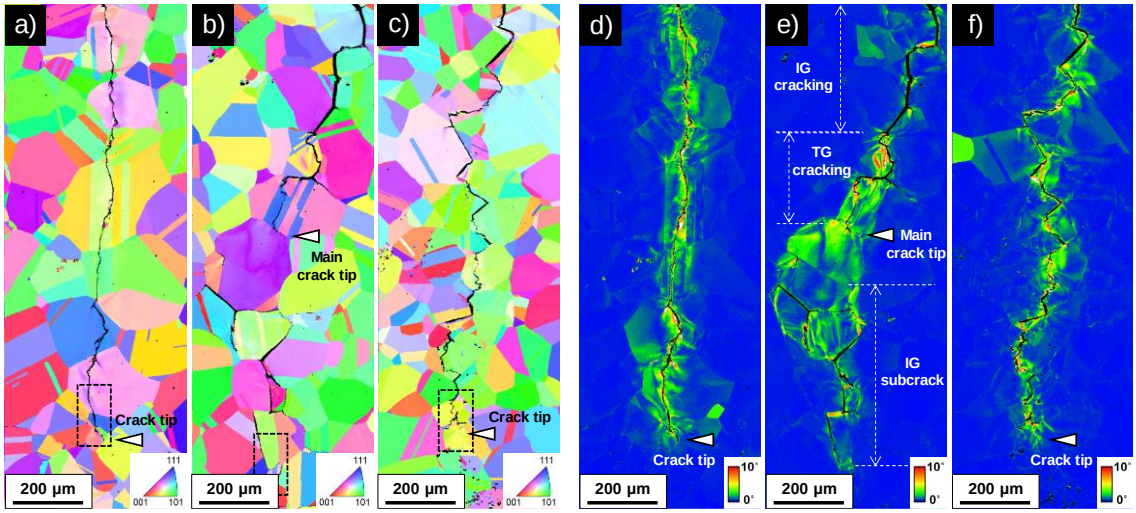


Fig. 4-27 EBSD micrographs around the mid-thickness fracture paths of material B (HST) subjected to Δ*K*-constant tests in (a)(d) air at f = 1 Hz, (b)(e) 95 MPa hydrogen gas at f = 0.001 Hz, and (c)(f) air with hydrogen pre-charged condition at f = 0.01 Hz. (a)~(c) are the crystallographic orientation maps, whereas (d)~(f) are the corresponding GROD maps, respectively. The Δ*K* value during the tests is 50 MPa·m$^{1/2}$, and the crack growth directions are from top to bottom.

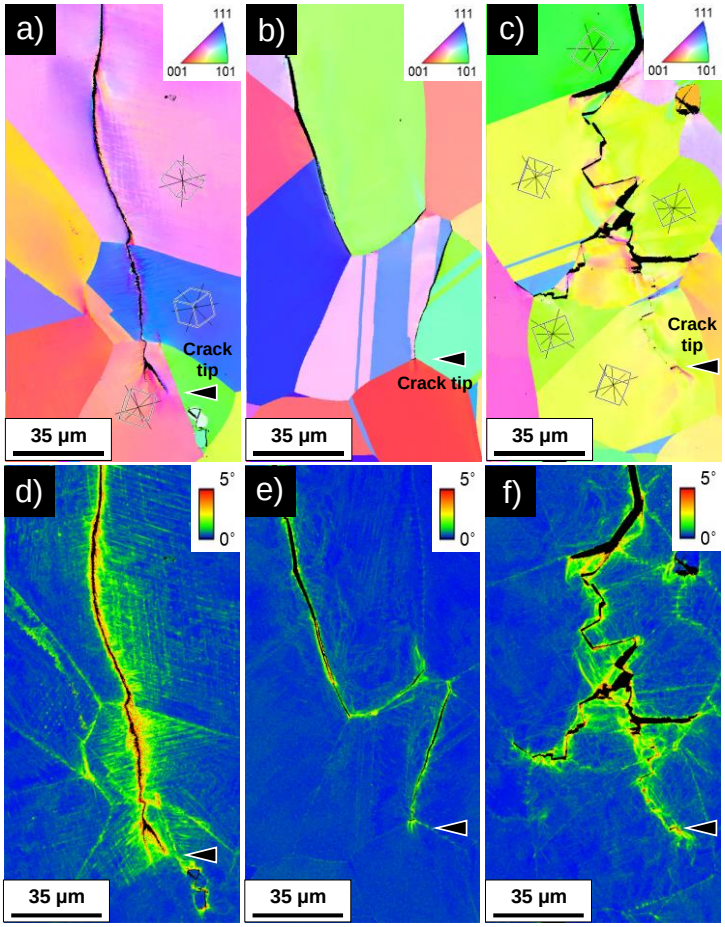


Fig. 4-28 (a)~(c) Magnified views of the regions surrounded by black dashed lines in Fig. 4-27 (a)~(c), and (d)~(f) corresponding KAM maps. The KAM maps in (d)~(f) were constructed according to the average misorientations in 2nd nearest neighbor pixels surrounding each scanned point.

◆転位による水素の輸送

第 1 章でも述べたように，転位にトラップされた水素が転位の運動とともに材料中を移動することを提案したのは Bastien と Azou であり[59]，特に格子間の水素拡散の活性化エネルギーが大きい FCC 系の材料においては，塑性変形中に転位による輸送が支配的となって材料中への水素侵入が生じることが実験的にも明らかとなっている[15,60]．Tien と Richards らは転位による水素の輸送を基本的な転位論の式や Einstein-Stokes の拡散式に基づいて数式化し，き裂先端から射出された転位によって材料内部へと輸送される水素の最大侵入深さ x_d を求める以下の式を提案している[61,62]．

$$x_d = \frac{D_{eff}}{kT}\frac{E_b}{30b}\frac{1}{2f} \tag{4.2}$$

ここで，D_{eff} はバルク材料中における水素の拡散係数，k はボルツマン定数，T は絶対温度，E_b は転位と水素との結合エネルギー，b はバーガースベクトルの大きさ，f は周波数である．Table 4-4 には，式(4.2)に従って計算した転位の輸送による理論的な水素の侵入距離を，バルクの拡散に基づく計算値と併せて示した．式(4.2)の計算過程において，拡散係数 D は式(4.1)による値（300 K での値）とし，また E_b の値は Tien らがその計算に用いている 0.3 eV (28.9 kJ/mol 相当)とした．また，Alloy 718 における母相 γ の格子定数は a_γ = 0.3616 nm であることが知られており[32]，FCC 結晶中の完全転位のバーガースベクトルが $\boldsymbol{b} = a/2[110]$であることから，その大きさは b = 0.256 nm となる．転位による輸送を考慮した場合，き裂先端からの水素の侵入深さはバルクの拡散のみを考えた場合と比べると 2～3 オーダー大きく，f = 0.001 Hz の場合のおいては 1000 μm 以上に達する．この計算に基づけば主き裂の先端から 100 μm オーダーの範囲における粒界二次き裂の生成を定性的には説明できることになる．しかしながら一方で，上述のような転位による水素の輸送は，当然ながらき裂先端で形成される破壊力学的塑性域の内部に限定されることにも注意が必要である．Irwin の近似式によれば，平面ひずみ状態におけるき裂先端での塑性域寸法 r_p は，降伏応力 σ_y および最大応力拡大係数 K_{max} の関数として以下のように導かれる．

$$r_p = \frac{1}{3\pi}\left(\frac{K_{max}}{\sigma_y}\right)^2 \tag{4.3}$$

本研究では疲労き裂進展試験に用いた母材 B の引張特性は取得していないが，類似の材料である母材 C の特性（Fig. 4-6 (b)）から類推してその降伏応力を 1100 MPa 程度と近似し，上式に基づいて ΔK = 50 MPa· $m^{1/2}$ における塑性域寸法を計算すると約 270 μm となる．Fig. 4-27 (b)で観察された二次き裂が主き裂先端から 600 μm 先においても形成されていたことを考えると，上記の 270 μm という値は，それらの形成を説明するためには決して十分であるとは言えない．また，二次き裂群が複数結晶粒に渡って形成されている事実（Fig. 4-27 (b)）に反し，き裂先端から射出された転位とともに移動する水素が結晶粒界を超えて輸送されるとは考えにくい．すなわち，転位による塑性域内部での水素の輸送のみに立脚して，水素ガス中の時間依存型き裂進展を評価することは困難である．

◆結晶粒界に沿う水素拡散

転位による水素の輸送に加えて，バルクの水素拡散以上の速度で材料内部へと水素が侵入する可能性となるもう一つの機構は，結晶粒界に沿う水素の高速拡散である．このような現象は従来，結晶粒径を変化させた Ni 等において水素透過試験中に測定されるマクロな拡散係数が異なることを理由に提案され[56,63–65]，転位による輸送と併せて FCC 材料中への主要な水素侵入機構の一つとして認識されてきた．Tsuru と Latanision は NaOH 溶液中での陰極チャージ下で行った Ni の水素透過試験において，試験開始から 10～20 分間にマクロな水素透過とは異なる微量の水素透過が見られることから，これを粒界に沿う優先的な水素拡散によるものであると考え，粒界に沿う拡散係数を格子間拡散係数の 100 倍程度であると見積もっている[56]．また，最近 Di Stefano らは第一原理計算により Ni 中の大角粒界（Σ5(210)[001]）に沿う水素のトラップと拡散挙動を解析し，内部に空隙（Free volume）を多く含む大角粒界が水素のトラップサイトとして働くことに加え，格子間サイトに対して 100 倍程度のオーダーを持った水素の高速拡散パスとなり得ることを指摘している[66]．一方，Oudriss らは結晶粒径を 100 nm ~ 100 μm 程度の範囲で変化させた

Ni 多結晶および単結晶の水素透過試験と TDA 分析で測定された水素拡散係数を理論式でフィッティングし，粒界に沿う拡散係数が格子間拡散の 4000 倍以上であることを報告している[63]. 本研究において，バルクの拡散に対する結晶粒界に沿う水素の拡散速度を，報告例の多い 100 倍として見積もった場合，水素の侵入距離はバルクの拡散のみで見積もった場合に対して 10 倍となり，この機構のみでは実際に観察された二次き裂生成位置と主き裂先端との距離（200 ~ 600 μm）のオーダーには到底満たない．ただし，試験後の定荷重保持中（60 h）における水素拡散を考慮するとその侵入深さは約 270 μm となり，水素は近似的に二次き裂の生成サイトまで到達することになる．

上記に加え，さらに水素の侵入速度を上昇させる因子として考えられる機構は，粒界三重点のネットワークに沿った拡散である．通常の 2 次元的な粒界に沿う拡散に対し，粒界三重点に沿う拡散はオーダー違いに高速であることが報告されており，このような拡散形態はナノ結晶化した Ni や Cu 中の自己拡散や固溶元素の拡散に対してしばしば問題として取り上げられている[67–69]. 一般に，粒界三重点における原子配列は 2 次元的な粒界よりも極めて複雑であると認識されており，Ranganathan らは Pd や Ti のナノ結晶材中の原子配列を高分解能 TEM（HRTEM）により観察し，粒界三重点付近では数 nm サイズのアモルファス層が観察されることを示している[70]. 粒界三重点に沿う拡散係数の増大は，そのような原子配列の著しい無秩序化とそれに伴う空隙の増大によるものと考えられ，Chen と Schuh は Cu，Ni，Fe 中の自己拡散と溶質原子の拡散において，粒界三重点に沿う拡散係数が通常の粒界に沿う拡散係数の 10^3 ~ 10^5 倍に及ぶことを示唆する結果を得ている[67]. 本研究の場合において粒界三重点における拡散係数が，Chen と Schuh の報告における最小値である通常の粒界の 10^3 倍，すなわち格子間拡散係数の 10^5 倍であると見積もった場合の，各周波数下での水素の侵入距離を Table 4-4 中に示した．このような仮定に基づけば，0.001 Hz の際の水素の侵入距離は 400 μm 程度となり，実際に観察されている二次き裂の生成位置や，0.001 Hz において測定されているき裂進展速度とオーダー的にもよく一致した．以上の近似計算から，外部水素環境下での疲労き裂進展過程において二次き裂生成サイトへの水素輸送を担う主要な機構は粒界三重点ネットワークに沿う拡散であると考えられ，この仮説は後述のように粒界三重点が二次き裂の優先的生成サイトとなることを示唆する観察結果からも支持される．

Table 4-4 Comparison of crack growth rate with hydrogen penetration depth estimated according to various diffusion and transportation processes at ΔK = 50 MPa·m$^{1/2}$. The bulk hydrogen diffusion coefficient for the material at room temperature was determined from literature [37].

Test frequency (Hz)	Hydrogen penetration depth (μm)			Crack growth rate, da/dN (μm)
	Bulk diffusion	Dislocation sweep-in	Grain boundary (triple junction) diffusion	
1	0.04	1.2	12.8	1.5
0.1	0.13	12.3	40.4	5.1
0.01	0.40	123.0	127.7	22.7
0.001	1.3	1229.6	403.7	289.4

◆粒界二次き裂の形成機構

水素ガス中における粒界二次き裂の形成機構に対してより詳細な検討を加えるため，Fig. 4-27 (b)に示した EBSD の観察面に対し，二次き裂の発生個所となっている粒界の方位差を解析するとともに，ECCI 法による観察を実施した．Fig. 4-29 に，Fig. 4-27 (b)と同一視野の領域に対して，5 ~ 30˚の方位差を持った通常の粒界（青色），30 ~ 60˚の比較的方位差の大きい通常の粒界（黄色）ならびに Σ3 双晶界面（赤色）をマッピングした像を示す．Fig. 4-29 (a)に示すディテクターシグナル像との比較から，水素ガス中における二次き裂はほぼ全て，30 ~ 60˚の比較的大きな方位差を持った粒界に沿って形成されていることが分かる．これらのき裂の両側に位置する結晶

粒に対し，Fig. 4-29 (c)に示すように極点図を用いた解析を行ったところ，き裂を挟む結晶粒間には双晶関係や，特定の方位関係は見いだせなかった．すなわち，二次き裂を構成しているこれらの結晶粒界は，方位差の大きいランダム粒界であることが，以上の解析から結論される．

Fig. 4-30 には，水素ガス中におけるき裂先端付近を SEM の二次電子像により観察したもの，また Fig. 4-31 には，主き裂先端および二次き裂の周辺を ECCI 法により観察した写真を示す．なお，Fig. 4-31 (a)~(d)に対応する観察位置は，Fig. 4-30 中に領域 A ~ D として図示してある．EBSD 観察でも確認されたように，主き裂の先端（領域 A）は粒内き裂が結晶粒界に突き当たった部分で停止しており，このような粒内き裂進展経路周辺には相当量の塑性変形の痕跡を示す無数のプラナーなすべり帯が認められる（Fig. 4-31 (a)）．一方で，破壊力学的塑性域の外部に位置すると思われる領域 B では，二次き裂生成後の塑性変形が原因で生じたと考えられる多少のすべり痕が観察されるものの，塑性変形量は主き裂先端と比較して明らかに減少した（Fig. 4-31 (b)）．このような傾向は，Fig. 4-27 (e)に示した GROD マップ上でも既に確認済みである．また，図中に矢印を付して示しているように，ECCI 像上では粒界三重点を中心としてき裂が隣接する粒界を放射状に伝播している様子，すなわち粒界三重点がき裂発生サイトとなっていることを示唆する様相が頻繁に観察され，類似の傾向はより主き裂の先端に近い領域 C においても同様に認められた（Fig. 4-31 (c)）．粒界三重点における水素脆性き裂の優先的発生は，Wicox と Smith による水素チャージした純 Ni の引張試験[71]，および Alloy 718 を用いた Tarzimoghadam らの研究[15]においても報告されており，粒界三重点付近では変形帯の集中により水素濃度が局所的に増加し，原子間結合力低下（格子脆化）を生じやすくなることが主な要因として挙げられている．一方，Koyama らは析出強化型高 Mn 鋼（Fe-25.7Mn-10.6Al-1.16C）や高 Mn-TWIP 鋼（Fe-18Mn-1.2C）を用いたその場水素チャージ引張試験において，粒界三重点を起点としたき裂が変形初期段階において発生することを報告しており，隣接する結晶粒間の弾性ミスフィットによる応力集中およびそれに伴う水素の濃化により，塑性変形の助けがなくとも十分に水素脆性き裂が発生し得ると述べている[72,73]．破壊力学的塑性域の外部において，そのような粒界三重点を起点としたき裂の生成を示唆する本研究での結果は，以上の先行研究における考え方を支持するとともに，粒界三重点のネットワークが優先的な水素の拡散パス，ならびに水素の凝集サイトになり得るという先述の仮説の妥当性を証明している．一方で，Fig. 4-31 (d)に示すように，主き裂の先端に位置する結晶粒の外縁（領域 D）では，塑性域外部のき裂とはやや異なり，すべり線が突き当たった粒界部分において，細かなき裂が点在的に生成している様子が見受けられた．すなわち，塑性域外部で粒界三重点における応力集中と局所的な高水素濃度の複合作用によって塑性変形をほとんど必要とせずに二次き裂が形成されるのに対し，塑性域内部に含まれる結晶粒では粒界偏析水素と粒界への転位堆積による応力集中との重畳によって，通常の二次元的粒界に沿っても二次き裂が発生し得るものと考えられる．類似の粒界き裂の生成モデルは従来 McMahon や Novak らによって提案されており，彼らは粒界炭化物への転位堆積による応力集中と水素による格子脆化の観点から，高強度鋼における粒界破壊を説明している[74,75]．また，最近 Martin らと Wang らは水素チャージした Ni や純鉄中の粒界破壊に対して，転位により輸送され粒界へと濃化した水素が格子脆化を促進すると述べており[76,77]，本研究の場合においても，塑性域内部ではき裂先端から射出された転位による水素輸送が，粒界破壊に対して少なからず影響を与えているものと推定される．

本研究の結果のみに基づいて，水素による格子脆化が Alloy 718 における粒界破壊の最終的要因であるとは必ずしも断定できない．ただし，その寄与を示唆しているのは，Fig. 4-29 に示したように，粒界き裂が方位差の大きいランダム粒界に固執して発生・伝播しているという観察事実である．Oudriss らは Ni 中の粒界水素拡散が各々の粒界が持つ特性に強く依存することを報告しており，ランダムな大角粒界において水素拡散が特に顕著になることを示している[63]．また，Koyama らは銀デコレーション法を用いた純鉄の水素透過試験から，水素が小角粒界よりも欠陥（粒界転位）密度の大きい大核粒界に優先的に凝集することを示しており[78]，類似の傾向は Du らの第一原理計算においても確認されている[79]．これらの先行研究の結果から考えると，本研究の場合においても水素は方位差の大きいランダム粒界に優先的に集積しているものと予測され，そのような粒界では高い水素濃度によって原子間結合力の低下量が大きくなり，結果として水素脆性き裂の優先的な発生サイト・伝播経路となったことが推察される．Fig. 4-32 には，以上の

転位堆積と粒界三重点での応力集中，粒界水素拡散による二次き裂の発生と，これら二次き裂と主き裂の連結による時間依存型き裂進展の機構を模式的に示した．

本研究において二次き裂の発生がランダムな大角粒界を中心として確認される一方，Ni 基超合金や鉄基超合金の水素脆性では，コヒーレントな双晶（Σ3）界面に固執した微視き裂の発生が一部の研究において報告されている[23,80]．しかしながら，Fig. 4-29 で示した解析結果からも明らかなように，本研究の場合においてそのような Σ3 界面に沿う二次き裂の形成は一切認められなかった．Σ3 界面でのき裂発生を指摘する先行研究と本研究との矛盾の要因は，き裂発生が十分な塑性変形の下に生じているか，または破壊力学的塑性域の外部で生じているかにあると考えられる．Seita らは Σ3 界面が Ni 基超合金 Alloy 725 中の水素脆性き裂の優先的発生サイトになることを示し，FCC 結晶のすべり面{111}と Σ3 界面の結晶面が等価であることから，Σ3 界面に沿う転位すべりに起因したき裂発生機構を提案している[23]．また，Chen らは γ’析出相を含む Fe-Ni 基超合金中における水素脆性き裂の発生に対し，低 SFE 材料では拡張転位が収縮・交差すべりして双晶界面を乗り越えることが難しくなることを要因として挙げている[80]．時間依存型き裂進展の決定因子である粒界二次き裂の多くが破壊力学的塑性域の外部で形成される本研究の場合，これらのような転位運動に起因した双晶界面き裂の生成は起こりえない．一方，静的状態において Σ3 界面はその高い整合性や粒界エネルギーの低さから，極めて低い水素固溶度および高い水素拡散抑止能を持つことが Di Stefano ら[66]，Tehranchi と Curtin[81]，Du ら[79]，Chen ら[82]の解析によって示されており，また最近 Oudriss らは二次イオン質量分析（Secondary ion mass spectroscopy: SIMS）を用いて Ni 中のランダム粒界と Σ3 界面周辺の水素濃度分布を調べ，Di Stefano らの解析を支持する実験結果を示している[83]．このような Σ3 界面が持つ独自の水素親和性の低さは，本研究における塑性域外部での二次き裂発生抵抗として有効に作用していると考えられ，本研究での結果は Ni 中に多量のコヒーレント双晶を導入することによって水素による靭性低下が抑制されることを示した Bechtle らの結果[84]とも非常によく一致している．

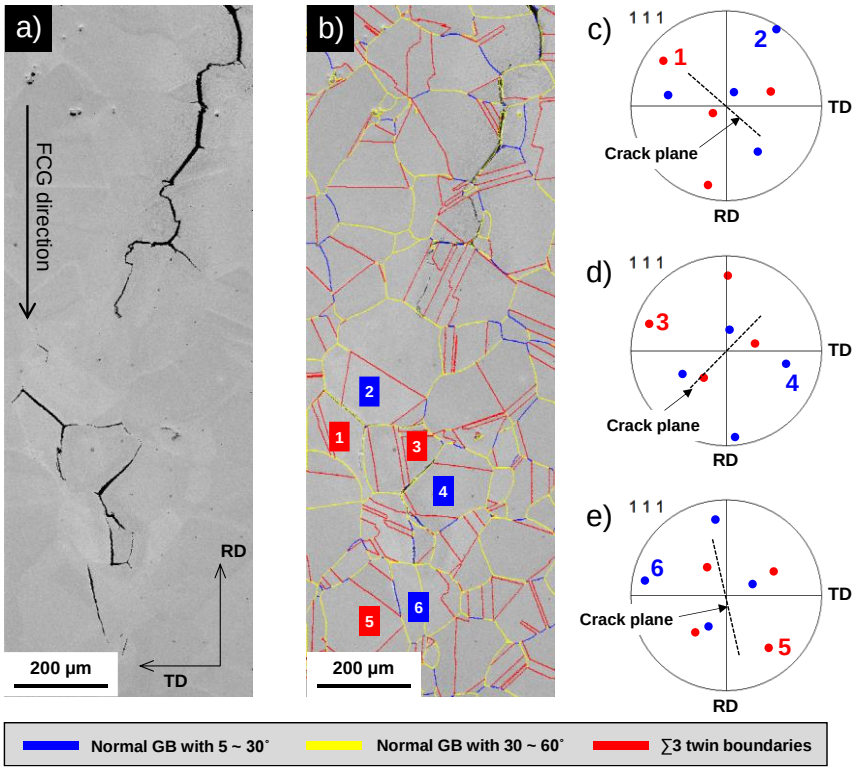


Fig. 4-29 (a)(b) Detector signal images (a) without and (b) with grain boundary mapping of the same region indicated in Fig. 4-27 (b), and (c)~(e) pole figures showing the directions of {111} crystal planes in the grains marked as No. 1 ~ 6 in (b).

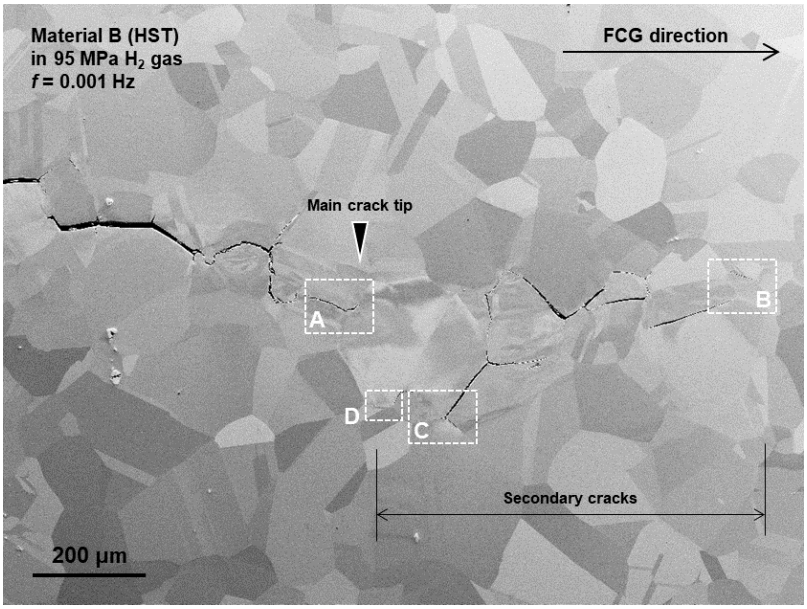


Fig. 4-30 Secondary electron image around the fatigue crack tip of material B (HST) propagated in 95 MPa hydrogen gas with ΔK = 50 MPa·m$^{1/2}$ at f = 0.001 Hz. The ECCI images of the regions marked as A ~ D are indicated in Fig. 4-31.

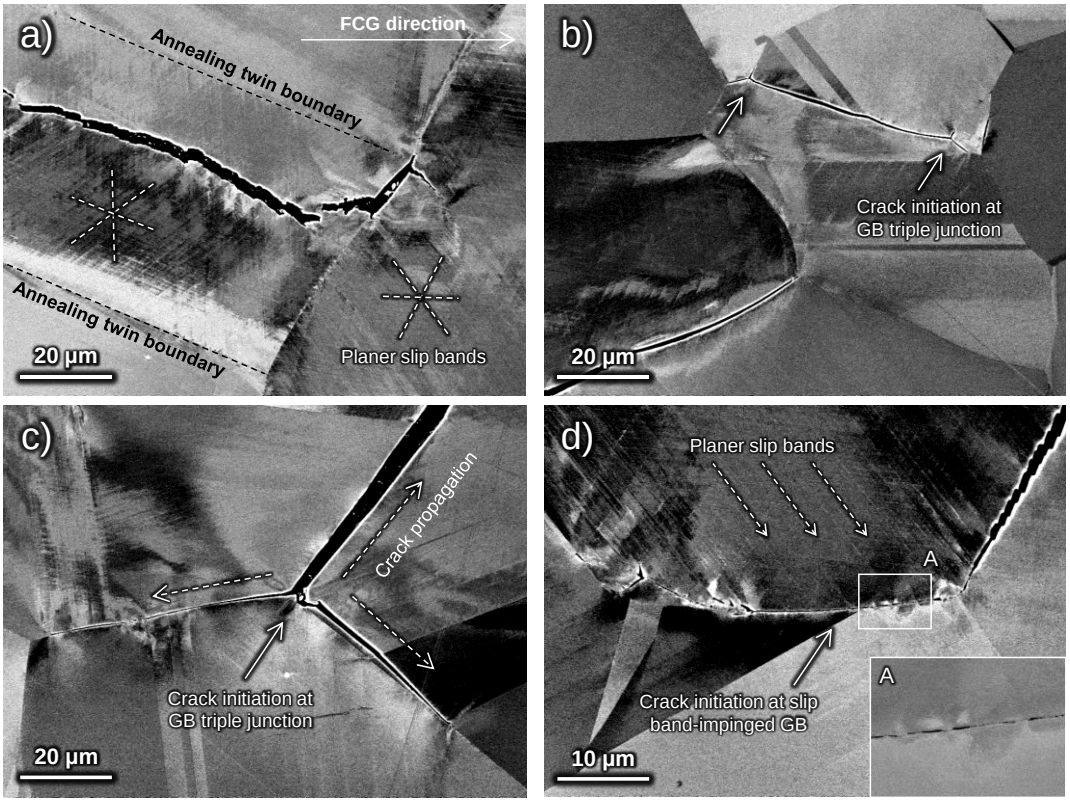


Fig. 4-31 ECCI micrographs around the crack tip regions of material B (HST) in 95 MPa hydrogen gas at ΔK = 50 MPa·m$^{1/2}$ and f = 0.001 Hz. (a)~(d) correspond to the areas marked as A ~ D in Fig. 4-30, respectively.

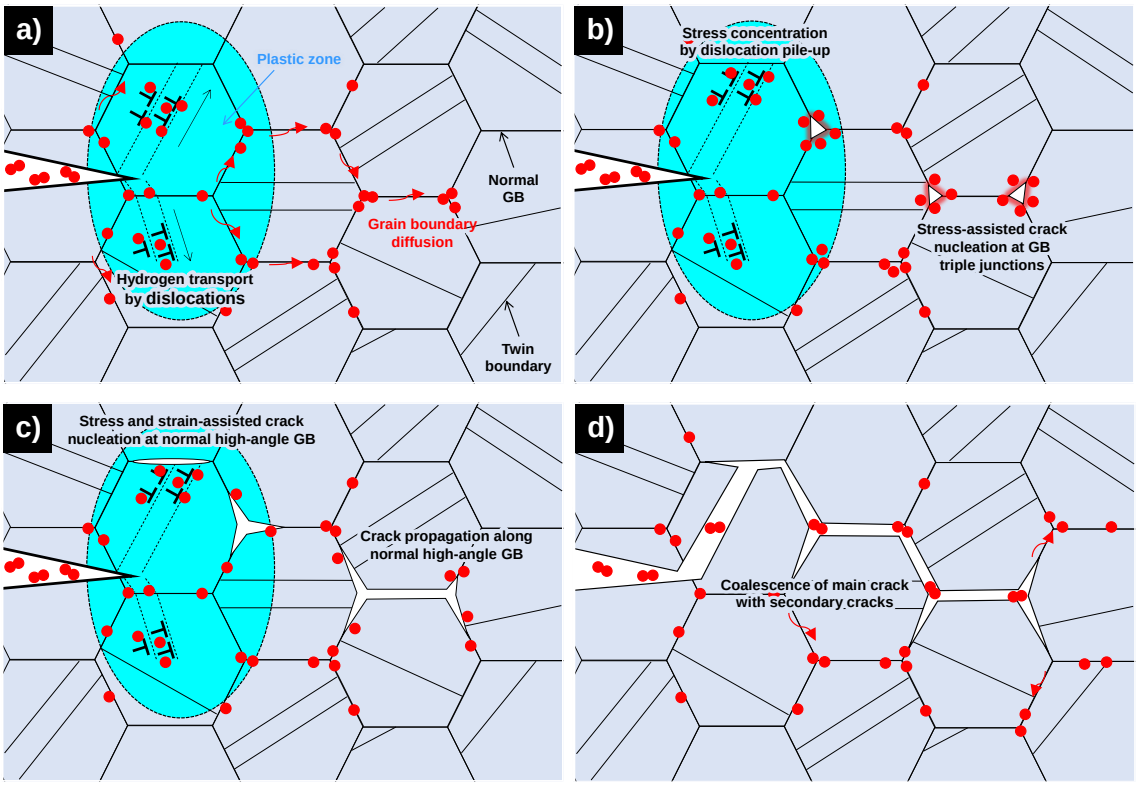


Fig. 4-32 Schematic illustrations of the time-dependent fatigue crack propagation mechanism of Alloy 718 in external hydrogen environment. (a) Hydrogen diffusion through normal high-angle grain boundaries (GBs) and GB triple junction networks, as well as hydrogen transport by dislocations to GBs in the plastic zone. (b) Stress-assisted crack initiation at GB triple junctions. (c) Crack propagation along normal high-angle GBs and crack initiation at dislocation-impinged GBs. (d) Coalescence of main crack with secondary GB cracks.

4. 4. 10 内部水素試験におけるすべり面き裂の進展メカニズム

粒界破面の形成がき裂進展加速を支配する外部水素の場合に対し，すべり面（または双晶界面）に沿うき裂伝播を示す内部水素試験での時間依存型破壊機構を明らかにするため，水素チャージ材におけるき裂先端周辺の観察を，ECCI 法により行った．またここでは変形組織の比較のため，同じく粒内き裂進展が支配的となる大気中（未チャージ材）におけるき裂周辺についても，同様にして観察を実施した．

Fig. 4-33 に，大気中（未チャージ材）において $\Delta K = 50\ \mathrm{MPa \cdot m^{1/2}}$（$f = 1\ \mathrm{Hz}$）で進展させたき裂先端周辺の ECCI 像を示す．EBSD 観察（Fig. 4-27 (d)）でも確認されたように，き裂周辺数 10 μm の領域には強度の塑性変形の痕跡が見られ，また Fig. 4-33 (b)に示すように，き裂はせん断応力が最大となる方向へと交互にすべりの射出を伴いながら進展していることが伺える．また，破面直下数 100 nm の範囲にはき裂先端での高レベルのひずみにより微細化されたと思われる組織が観察された（Fig. 4-33 (b)(c)）．疲労き裂先端近傍における微細組織の形成は，Ni 基超合金 Haynes230 を用いた Gross らの研究[85]，SUS304 を用いた Martin らの研究[86]，および本研究第 3 章で用いた SUS316L においても確認されている．このような比較的転位運動の自由度が大きい他の材料と本供試材との変形組織の類似性は，試験片表面近傍ではすべり面破壊が支配的となる一方で，板厚中央部では Alloy 718 のような転位運動のプラナリティの高い材料であっても，通常の延性ストライエーション形成機構がき裂進展を律速するという Andersson らの主張[50]を

支持している．一方でそのようにき裂の極近傍で複雑な変形組織が確認されるのに対し，き裂から数 μm 離れた領域では，Fig. 4-33 (d)に示すようにプラナーな変形帯が複数のすべり系において密に形成されていることが確認された．Alloy 718 におけるプラナー変形帯の形成に関しては，Sundararaman ら[87]，Worthem ら[88]，Merrick[89]および Xiao ら[90]などによる報告があり，単一負荷や繰返し負荷（疲労）などの負荷様式に関わらず，本合金における変形モードの特徴として認識されている．また，Xiao らは室温および 650°C での疲労負荷により形成された Alloy 718 中の転位組織を観察し，プラナー変形帯の形成機構として転位対による γ’’相のせん断（カッティング機構）の寄与を指摘している[90].

き裂周辺での組織の微細化を伴って進展していく大気中（未チャージ材）のき裂に対し，Fig. 4-34 に示す水素チャージ材のき裂周辺では，全く異なる変形組織が観察された．EBSD 観察の結果からも既に明らかとなっているように，水素チャージ材における破壊を象徴するのは，すべり面に沿うジグザグ状のき裂伝播である．Fig. 4-28 (d)(f)にも示したように，比較的低倍率での EBSD 観察ではき裂の近傍で未チャージ材と同程度の KAM 値を示していた水素チャージ材であるが, ECCI 観察では未チャージ材のようなき裂の極近傍に見られていた微細組織は観察されず，また Fig. 4-34 (a)中に拡大像を示すように，き裂からやや離れた位置においては，大気中の場合よりも密度の低いプラナーすべり帯の形成が認められた．このような変形組織の変化は第 2 章や第 3 章でも述べたように，水素環境下において未チャージ材の場合よりもき裂の進展速度が極めて速く，き裂先端で繰り返される塑性ひずみのサイクル数（累積塑性ひずみ）が減少していることと，水素により材料中の変形モードそのものが変化していることの両方に起因するものと考えられる．すべり面に沿うき裂の伝播経路上には 1 μm オーダーの微小なステップが存在し（Fig. 4-34 (b)）, ステップ間を繋ぐ極めて直線的なき裂は, すべり面分離（Glide plane decohesion）が主体となってこれらのき裂が伝播したことを示唆している．また，き裂が本来伝播していたすべり面から逸れて異なる方向へ伝播を開始しているき裂の先端部（Fig. 4-34 (c)）では，主き裂の先側で微小なボイドが形成され，それらの連結によってき裂が伝播したと思われる痕跡が見受けられた．さらに Fig. 4-34 (c)中に矢印を付して示すように，すべり面上のき裂は自身と平行なすべり系，または異なる別のすべり系へとすべりの射出を伴いながら進展している様子が観察される. Fig. 4-34 (d)に示すのは Fig. 4-34 (c)中に白色の破線で囲んで示した領域の拡大像であり，像中に白色のコントラストで点状に分布しているのは母相の{100}面に平行に配列した γ’’相である．この領域では，主き裂に平行なプラナー変形帯と主き裂先端から射出された異なるすべり系上の変形帯との交差部に，数 10～数 100 nm サイズのボイド状欠陥が形成されていることが確認された．この観察結果は，Fig. 4-34 (c)中に示した微小ボイド結合によるき裂伝播が，変形帯同士の交差部におけるボイド生成に律速されていることを示唆するものである．

Chateau，Magnin，Delafosse らの研究グループは，オーステナイト系ステンレス鋼中の水素脆性き裂伝播に関して本研究の水素チャージ材と類似の{111}面に沿うジグザグ状ファセットの形成を報告しており，その形成機構を説明するために彼ら独自のモデル（Corrosion enhanced plasticity）を提案している[91,92]．彼らのモデルは本来応力腐食割れ試験中のき裂進展に対するものであるが, そのベースとなっているのは水素による変形の局所化，すなわち HELP 機構と原子間結合力の低下である．Magnin らの説明[91]によれば，応力腐食割れ環境においてき裂先端から侵入した水素は射出された転位と共に材料中を移動し，転位運動を容易にして塑性変形を主すべり面上へと固執させる．このようにしてすべり面上を運動する転位群はやがて運動抵抗となる障害物（林転位や不動転位）と相互作用してすべり面上に堆積し，堆積転位群の近傍では転位にトラップされた水素により原子間結合力が低下することから，このような個所を起点として微視き裂が発生する．最終的に，同様にして原子間結合力が低下しているすべり面（{111}）が剥離し，先行する微視き裂と連結することによりき裂が進展する．彼らはこのモデルを転位動力学計算でシミュレーションしてその妥当性を立証しており，また Fournier らは電解水素チャージした Alloy 718 の引張試験において観察される類似のファセット状破面に対し，このモデルを応用して考察している[22].

一方で，Chateau らとは異なる観点で水素誘起のファセット状破面形成機構を考察したのは Zhang らである[14]．彼らは本研究の HST 材と同等の熱処理により製作した Alloy 718 に 80°C の NaCl 溶液中で電解水素チャージを施し，EBSD や ECCI を用いた水素脆性き裂周辺の変形組織

観察の結果から，ファセット形成が変形帯交差部でのボイド生成および連結により引き起こされると主張した．彼らの仮説に基づけば，固溶水素は運動転位とともに材料中を移動し，転位密度が最も高くなる変形帯交差部へと集中する．このような部分では転位同士の相互作用から空孔性の格子欠陥密度が増加するとともに，濃化した水素が原子空孔を安定化させる（HESIV 機構）[93,94]ことから，多量の空孔がクラスター化してナノサイズのボイドへと発達する．塑性変形が進行すれば，さらなる転位との相互作用によりボイドが拡大し，互いに連結して巨視的にすべり面に沿うき裂が形成される．また，最近彼らは SEM 内その場引張試験により同合金中のき裂発生挙動を直接観察しており，シュミット因子が最大となるすべり面を起点として発生した粒内き裂が水素脆性破壊の起点となることを示している[95]．

以上の 2 つの先行研究におけるモデルはそれぞれすべり面に沿う格子脆化，または変形帯交差部でのボイド生成に立脚しているという点で互いに異なるものの，両者ともにプラナーで離散的な変形特性がそれぞれの機構を発現させるにあたって重要である点において変わりはない．Ni 基合金におけるプラナー変形および変形帯の離散化は，Xiao ら[90]も指摘しているように先行する転位によって析出物がせん断され，同一すべり面上を追従する後続転位の易動度が上昇することにより生じるほか，固溶元素が母相中に短範囲規則格子（Short range order; SRO）を形成することによって引き起こされるものである[96]．また，純 Ni における積層欠陥エネルギーの値が 120 mJ/m^2 程度であるのに対し，Cr や Mo を含む多量の合金元素を添加した Alloy 718 の SFE は 50 ~ 70 mJ/m^2 程度であることが報告されており[87]，拡張転位の収縮と交差すべりが少なからず抑制されていることも，本合金におけるプラナー変形を引き起こす要因の一つである．これに加え，固溶水素は HELP 機構に基づいて転位の交差すべりを抑制すると同時に SFE の値を低下させ，特定のすべり面上へと塑性変形を固執させる作用を持つことが多くの実験から明らかとなっている[97,98]．以上のことから考えると，Alloy 718 のような析出強化型合金では材料そのものが本来持つイントリンシックな変形特性と固溶水素による変形モードの変化とが重畳し，プラナーなすべりがより一層顕在化することが想定される．均一なすべり変形を示す材料に対し離散的なプラナー変形を生じる材料においては，同一のひずみ量・ひずみ速度を付与した際，Birnbaum も指摘している[99]ようにマクロな変形を維持するために個々の変形帯あたりの転位密度が上昇しなければならない．すなわち，上記 2 つのモデルのように破壊が転位と水素の相互作用に支配されると仮定した場合，水素脆性き裂の起点は当然，転位密度が最も高く，またそれに伴い水素濃度が局所的に上昇している変形帯内部や変形帯交差部に限定されることとなる．Michler らは安定な γ 相を有する種々のオーステナイト鋼の引張試験を水素ガス中で行い，SFE が小さく交差すべりを生じにくい材料，または双晶変形を生じる材料ほど延性低下が顕著になることから，変形のプラナリティが FCC 合金の水素脆化感受性を支配する重要パラメータの 1 つであることを指摘している[100]．第 3 章では水素による変形のプラナー化がき裂先端でのマルテンサイト変態を抑制し，オーステナイト鋼中の水素誘起疲労き裂進展を劇的に抑制することを立証した．しかしながら，析出物の存在によって変形のプラナリティが一層高く，強度レベルの高い析出強化型 FCC 合金においては，変形のプラナー化は一変して耐水素脆化特性を悪化させる方向へと働く．

既に述べたように本研究における水素チャージ材の疲労き裂先端周辺では，Magnin らが指摘したすべり面分離機構[91]が有効に働いたと思われるような，すべり面に沿う直線的なき裂進展経路（Fig. 4-34 (b)）と，Zhang らが提案した機構[14]と類似の変形帯交差部でのボイド生成および結合によるき裂進展経路（Fig. 4-34 (c)）の両方が観察されている．これらの一連の観察結果と上記の先行研究における解釈を基に，ここでは内部水素による HST 材中のき裂進展加速機構として，Fig. 4-35 に示す模式図と共に以下のようなプロセスを考案した．

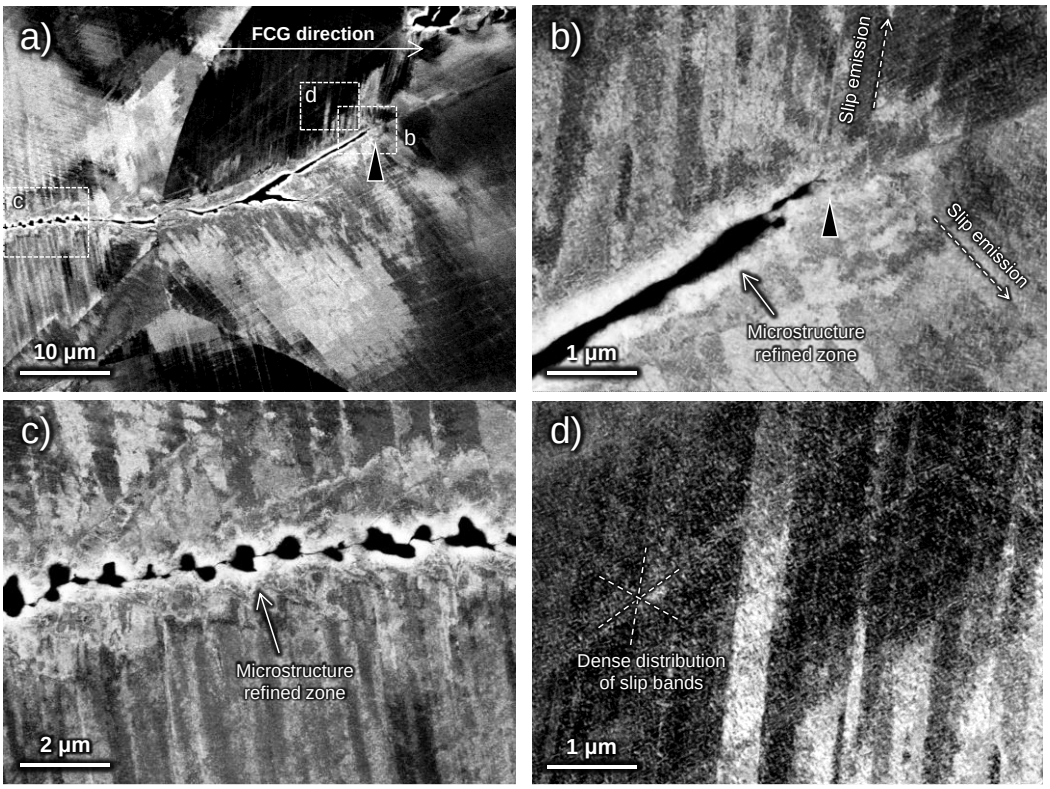


Fig. 4-33 ECCI micrographs around the crack tip regions of material B (HST) in air without hydrogen pre-charging at ΔK = 50 MPa·m$^{1/2}$ and f = 1 Hz

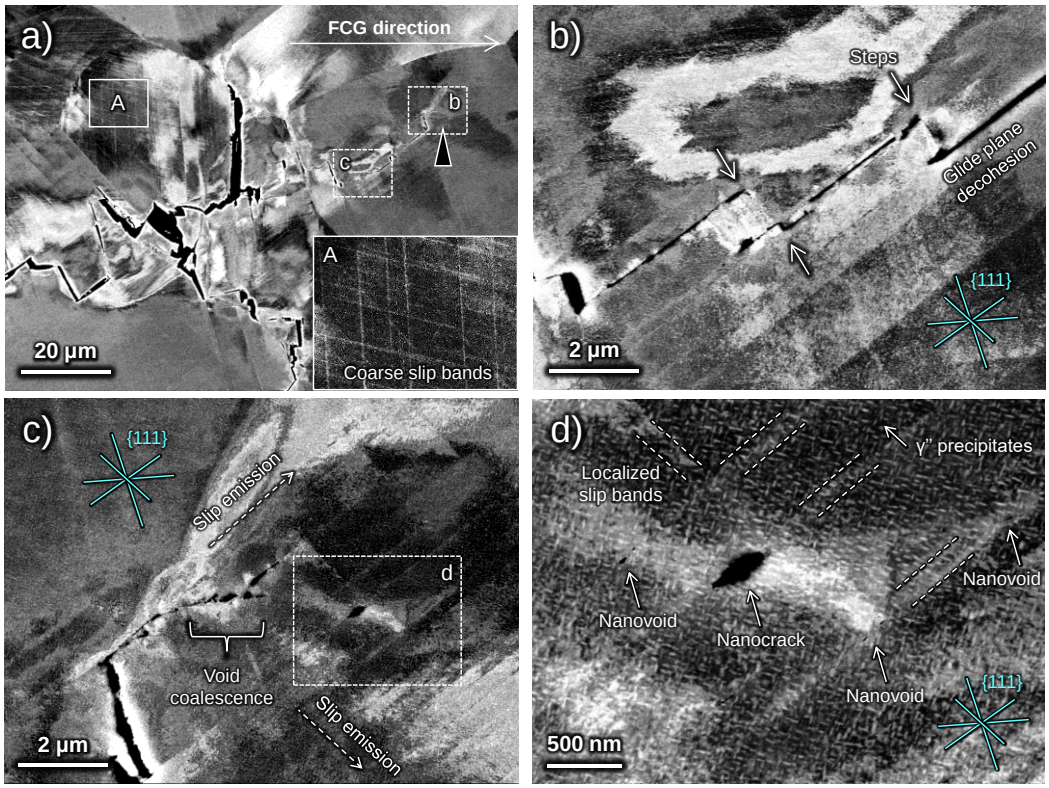


Fig. 4-34 ECCI micrographs around the crack tip regions of material B (HST) in air with hydrogen pre-charging at ΔK = 50 MPa·m$^{1/2}$ and f = 0.01 Hz.

1. Fig. 4-35 (a)に示すのは，Fig. 4-34 (c)のように主すべり面上を伝播している水素チャージ材中のき裂先端を模擬した図である．このようなモードII（せん断型）に近い形態で伝播しているき裂の先端からは，図中に示しているように分解せん断応力（Resolved shear stress; RSS）が最大となるすべり面上へと転位の射出が生じ，やがて転位密度が上昇すると転位の運動抵抗とき裂先端からの転位射出の駆動力とがバランスし，すべり面上の転位の活動が飽和する．この際の転位の運動抵抗となるのは材料中に分散している析出物の存在に加え，すべり面上に蓄積された転位間の弾性相互作用（加工硬化）や，あるいは他のすべり系が同時に活動している場合には林転位との切り合いや不動転位（Lomer-Cottrell 転位）の形成などであると推定される．Worthem らは引張変形させた Alloy 718 中のプラナー変形帯内部の転位組織を TEM により観察し，Xiao らの観察[90]と同様に転位が析出物をせん断してその構造を破壊する一方で，部分的にオロワン機構による転位ループを形成し，これらの転位ループがすべり面上の加工硬化の原因となることを指摘している[88]．特に材料中に水素が固溶している場合，水素は自由表面へと偏析してき裂先端からの転位射出を促進する（AIDE 機構）[101,102]ことに加え，上述のように交差すべりを抑制して塑性変形を主すべり面上へと固執させ，また転位間および転位と溶質原子間の弾性相互作用を減少させる（HELP 機構）[97,103]．Ferreira らはオーステナイト系ステンレス鋼 310S において水素が堆積転位間の平衡距離を減少させることをその場 TEM 観察で実証している[104]．また，最近 Girardin らは水素チャージした純 Ni 単結晶の引張試験において，転位セル組織発達の抑制，および主すべり面に沿う密な変形帯（GN 境界）の形成を報告しており，これらを HELP 機構に基づいて解釈している[105]．彼らによれば，水素は交差すべりを抑制する効果と，フランク・リード源を活性化させて転位の増殖を容易にする効果の二面性を持ち，マクロな塑性変形を維持するため，前者による効果は主すべり面上における転位源の優先的活動と，それに伴う主すべり面上の転位密度増加へと繋がる．水素による交差すべりの抑制は Ferreira らや Aubert らが行った実験において確かめられており[98,106]，また Delafosse らは水素が転位の線張力を低下させ，フランク・リード源の活動を容易にすることを理論的に証明している[107]．すなわち，水素チャージ試験片ではこれら一連の効果により変形帯内部の堆積転位群の密度が上昇し，それらの転位群が交差すべりして低エネルギー形態へと移行できないが故に局所的内部応力が増加するとともに，転位の水素トラップ効果により水素濃度が変形帯外部に対して局所的に高くなるものと考えられる．このプロセスが進行し，き裂先端の高転位密度領域における水素量およびすべり面に垂直な応力成分が臨界値に達すると，Magnin らが指摘したようなすべり面上での原子間結合力の低下（HEDE 機構）[91]により，すべり面に沿ってき裂が伝播する（Fig. 4-35 (b)）．このようなき裂伝播機構は，純鉄中の水素脆性き裂の伝播過程を MD 計算を用いて原子レベルでシミュレーションした Matsumoto らによっても再現されており[108]，また転位が配列したすべり面上の原子間結合力が低下することは，Gilman により古くから指摘がある[109]．なお，Fig. 4-27 (c)でも示したように，本研究で実施した内部水素試験ではこのようなすべり面での破壊に加えて，焼鈍双晶界面（Σ3 界面）に沿うき裂伝播が無視できない割合で確認されている．しかしながら，FCC 結晶における双晶界面と結晶学的すべり面（{111}）が等価であり，Σ3 界面上で転位の運動が生じ得る[110,111]ことを考慮すれば，上記の機構は双晶界面に沿うき裂伝播に対しても同様にして適用可能であろう．すなわち，進展しているき裂の先端に偶発的に双晶界面が位置していれば，き裂は双晶面を選択的に伝播するものと考えられ，この傾向は先述の Seita らの指摘[23]とも整合する．

2. 一方，伝播したき裂の先側に位置するすべり面上で 1 のプロセスで導入された転位による加工硬化が生じている場合，または転位の運動抵抗となる障害物が存在する場合，後続転位の運動抵抗が増していることからき裂先端での K 値が十分な大きさに達していれば，最大 RSS 面上での転位運動に加えて，き裂の先端近傍からは Fig. 4-35 (b)中に示すように二次すべり系上への転位の射出が生じるであろう．このような二次すべり系の活動は，Fig. 4-34 (c)において観察されたき裂先端からのすべり射出の痕跡からも明白である．以上のようにして 2 つ以上のすべり系が同時に活性化されれば，Zhang らが提案[14]したように変形帯交差部において転位間相互作用による点欠陥導入と水素によるそれらの安定化[93,94]で微小ボイ

ドの核生成が起こり，変形の進行に伴って成長する（Fig. 4-35 (c)）．やがてこれらの微小ボイドが十分な大きさへと成長すれば，微小ボイド同士の結合が生じると同時に，ボイド間を繋ぐすべり面上での原子間結合力低下に起因して，二次すべり系に沿う形でき裂が伝播する（Fig. 4-35 (d)）．このような微小ボイドの結合によるミクロなき裂進展機構は，第 2 章で述べた純鉄における粒界破壊の機構とも共通するものがある．

3. 2 のプロセスが終了し，き裂先端が微小ボイドの形成されていない領域へと突入すれば，再び最大 RSS の主すべり面上に沿ってき裂先端からの転位射出が生じ，上記 1 と 2 の機構が負荷中に交互に繰り返された結果として，き裂の伝播経路は Fig. 4-34 (b)にも示したように，微小なステップを伴ったジグザグ状のものとなる．

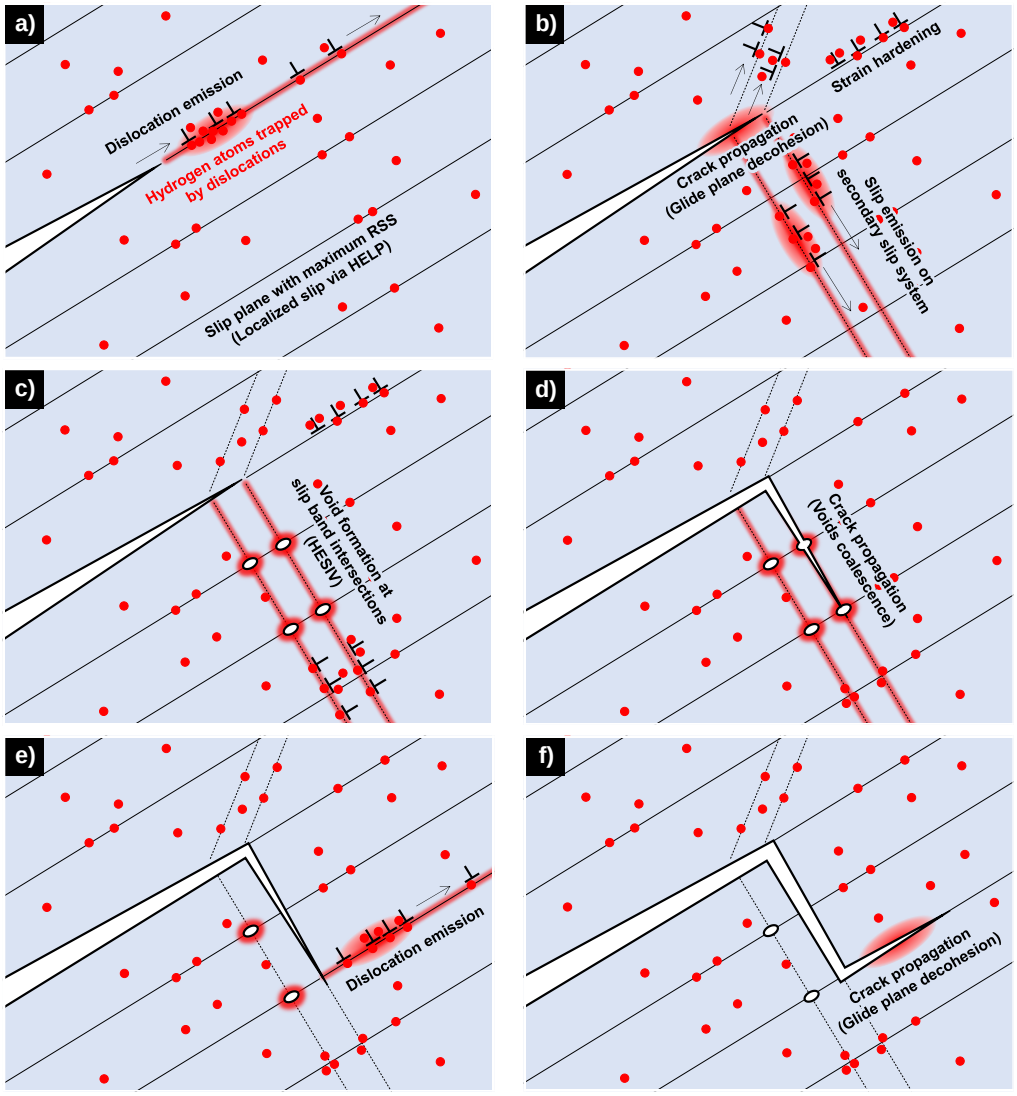


Fig. 4-35 Schematic illustrations of the time-dependent fatigue crack propagation processes in hydrogen-charged Alloy 718. (a) Dislocation emission from the crack tip on primary slip plane with maximum resolved shear stress (RSS). (b) Glide plane decohesion along the slip plane due to the combination of high dislocation density and high hydrogen concentration, and subsequent dislocation emission on secondary slip system. (c)(d) Microvoids formation at slip bands intersections and their coalescence. (e)(f) Repetition of process (a) and (b).

以上のようなすべり面分離と微小ボイド結合とのハイブリッド機構を本研究のケースに適用する際の論点となるのは，き裂進展加速率の ΔK 値への依存性と，周波数の低下に伴ってき裂進展加速率が上昇する傾向，すなわち時間依存型破壊をどのように解釈するかであろう．Fig. 4-19 および Fig. 4-20 でも示したように，内部水素試験では，$\Delta K > 30$ MPa·m$^{1/2}$ の領域で顕著な疲労き裂進展の加速とその周波数依存性が確認される一方で，$\Delta K = 30$ MPa· m$^{1/2}$ では低周波数域においても大気中（未チャージ材）のき裂進展速度と比較して有意な差は認められなかった．このような低 ΔK 域におけるき裂進展加速の抑制を説明する一つの要因は，ΔK の増大に伴う活動すべり系の数の変化である．Fig. 4-36 に，ΔP 一定試験に用いた水素チャージ試験片側面の，$\Delta K = 30$ および 50 MPa· m$^{1/2}$ に対応する位置を光学顕微鏡の暗視野像を用いて撮影した写真を示す．$\Delta K = 30$ MPa·m$^{1/2}$ においては破面直下に多数のすべり線が観察されるものの，これらのすべり線同士の間隔は粗く，また活動しているすべり系の数も比較的少ない．これに対し $\Delta K = 50$ MPa·m$^{1/2}$ に対応する領域では，各結晶粒内により密なすべり線が形成され，特に破面に近い箇所においては複数のすべり系が同時に活動していることが確認された．この観察結果は，ΔK が小さい場合，き裂周辺で変形帯同士の交差部となる箇所の数が減少し，故に上記 2 で述べた微小ボイド結合によるき裂進展機構が作動しにくくなることを意味する．このことは，Fig. 4-25 で示した水素チャージ材の破面上において，ΔK の増加とともにファセットのスケールが小さくなり，破面がよりジグザグ状の様相を呈することからも裏付けられよう．また，同時に低 ΔK 域においてはすべり面に沿う垂直応力成分そのものが小さいことに加えて塑性変形の発達レベルが低く，各々の変形帯内部の転位密度が小さいことから，すべり面分離を生じるための臨界の応力と水素量が満たされにくいことも，顕著なき裂進展加速が見られない要因であると推測される．

$\Delta K = 50$ MPa·m$^{1/2}$ でのき裂進展加速率が時間依存性を示すように，負荷速度（ひずみ速度）の低下に伴って水素による強度・延性低下が顕在化する傾向は，Fournier らが行った Alloy 718 の引張試験においても認められており，転位の運動速度に対して水素が追従できるか否かの差によって議論されてきた[22]．しかしながら，Tien らは Ni 合金中において水素原子が追従できる転位の運動速度の最大値を 10^{-5} m/s 程度と見積もっており，これに対応するマクロなひずみ速度を 10^{-1} /s であると述べている[62]．疲労き裂先端において，各周波数に対応するひずみ速度を定量的に見積もることは不可能であるが，少なくとも 0.01 Hz や 0.001 Hz の低周波数域におけるひずみ速度は上記の臨界値よりも十分に遅いと考えられ，また 1 Hz の高周波域でも水素起因のファセット形成が確認されていることから，水素と転位との相互作用は本研究で用いた全周波数域において起こり得るものと予測される．また，転位への水素のトラップと脱離のみに立脚した理論では，臨界値以下のひずみ速度において材料特性への水素の影響は飽和することになり，負荷速度の低下に伴ってき裂進展加速が単調的に増加していく本研究での挙動を合理的に説明することはできない．

一方で，Sirois と Birnbaum は純 Ni と 900 at. ppm 程度の炭素を含む Ni に水素チャージを施して応力緩和試験を行い，固溶水素が転位運動の活性化エンタルピーおよび活性化体積を減少させ，クリープに類似した変形を室温中において助長することを明らかにした[112]．また，最近 Wang らは同様の実験を純鉄に対して試み，水素誘起の応力緩和に伴い，材料中ではより密に絡み合った転位構造が見られることを示している[113]．彼らはこのような現象を，水素が転位と短範囲の応力場を持つ障害との弾性相互作用を減少させ，熱活性化過程に基づいた転位運動を助長するためであると解釈した．析出強化型 Ni 基超合金の場合，FCC 結晶中のパイエルスポテンシャルが無視できるほど小さいことや析出物と母相界面の整合ひずみによる応力場が長範囲に及ぶものであることを考えると，熱活性化による転位運動に影響を及ぼす短範囲抵抗は，固溶している溶質原子や近接する転位同士，すべり面を貫いている林転位などである．また，転位の生成に対する水素の影響を調べたナノインデンテーション試験では，水素が一定時間経過後に Pop-in 現象を促進することが報告されている[114,115]ほか，純鉄や Ni 基合金のクリープ試験においても，水素がクリープ変形を助長する効果を持つことが明らかとなっている[116,117]．以上の事実に立脚すれば，本研究の場合においてもひずみ速度（周波数）の低下に伴ってき裂先端からの転位射出および変形帯内部での転位運動・増殖が活発となり，上記 1 のき裂進展プロセスが促進された可能性がある．これに加えてもう一点，時間依存型き裂進展の機構を明確化するために重要なことは，変形帯交差部における空孔性欠陥および微小ボイド生成過程のひずみ速度依存性である．一般

に，転位間の相互作用による空孔生成はらせん転位同士の切り合いや，原子面を隔てた正負の刃状転位同士の合体によるものと認識されており，これらの転位の切り合いや合体は短範囲相互作用であることから，転位と溶質原子間の相互作用と同様にして熱活性化過程である．すなわち，微小ボイドの連結に起因した上記 2 の破壊プロセスに関しても，すべり面分離機構と同じようにひずみ速度への依存性があるものと推測され，これが本合金における時間依存型き裂進展をもたらす第 2 の要因であると考えられる．Zhang らは精緻な観察により微小ボイド結合によるき裂発生・進展を示す一方で，それらのプロセスのひずみ速度依存性にまでは言及しておらず[14]，また本研究においても異なる周波数下で進展させたき裂周辺の変形組織観察は実施できていない．今後の課題として，ひずみ速度を変化させた引張試験，ならびに破断後の変形組織とひずみ速度との対応関係の調査などから，上述の仮説を立証するための試みが必要である．

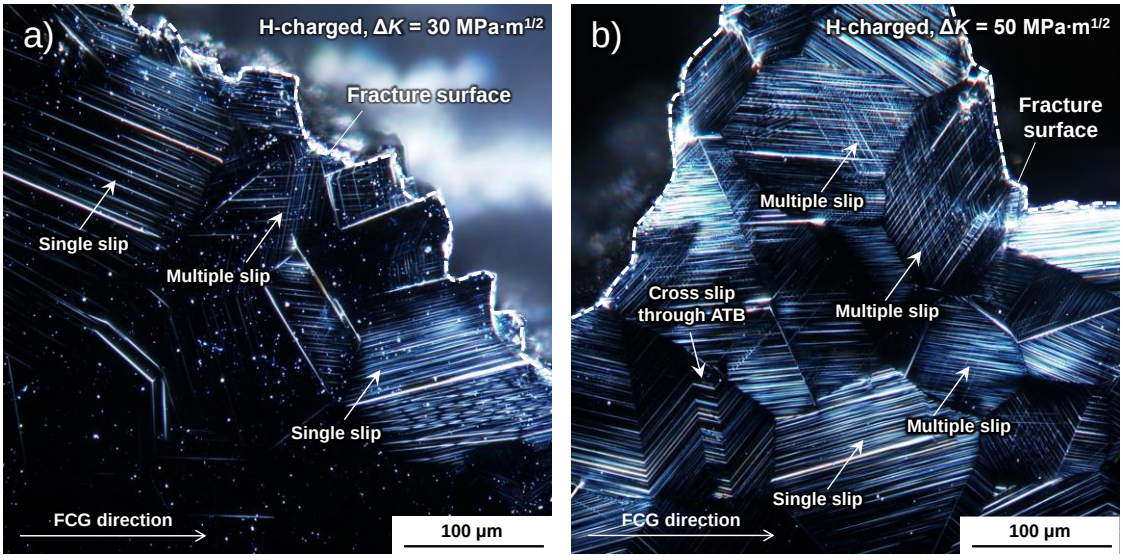


Fig. 4-36 Optical micrographs of the lateral surface of CT specimen of hydrogen pre-charged material B (HST) subjected to Δ*P*-constant test in air. (a) and (b) correspond to the positions of Δ*K* = 30 and 50 MPa·m$^{1/2}$, respectively. The abbreviation ATB denotes annealing twin boundary.

4.5 結言

本章では，δ 析出相を含む（LST 材）および含まない（HST 材）2 種の析出強化型 Ni 基超合金 Alloy 718 の SSRT 試験を水素ガス環境中および水素を予めチャージした状態で行い，マクロな引張特性に及ぼす内部水素と外部水素の影響を調査するとともに，水素による微視的な破壊形態の変化を明らかにした．また，引張試験で得られた知見を基に，HST 材の疲労き裂進展特性への内部水素と外部水素の影響について評価を行い，EBSD と ECCI 法によるき裂先端の変形組織の精緻な分析から，水素環境下での疲労き裂進展加速をもたらす決定メカニズムについて検討を行った．本章で得られた結論を以下に示す．

1. δ 相を含む（LST 材）および含まない（HST 材）材料ともに，水素ガス中や水素チャージ材における引張延性は水素を含まない場合と比較して大きく低下し，またその低下量は水素ガス圧力および含有水素量の増大に伴って顕著になった．外部水素試験において，HST 材の延性は LST 材よりもやや優れた傾向を示したが，内部水素試験の場合において特に水素量が大きい場合，両者の特性に大きな差は見られなかった．

2. δ 相を含む LST 材では外部水素および内部水素の場合に関わらず，SSRT 試験における水素脆性破壊はすべて δ 相と母相 γ の界面剥離により生じる．一方，HST では外部水素試験の特徴として粒界破壊，および内部水素試験の特徴としてすべり面破壊が観察された．また，HST 材の内部水素試験において水素量が数 ppm と極めて少ない場合，水素脆性破壊を支配するのは結晶粒界に沿う微小ボイドの結合であった．

3. HST 材の 95 MPa 水素ガス中における疲労き裂進展試験において，周波数 1 Hz の条件下では $\Delta K = 20 \sim 80$ MPa·m$^{1/2}$ の範囲で大気中と比較して 3～5 倍程度のき裂進展加速が認められた．一方，100 MPa，270˚C の水素ガス中で水素をチャージした試験片においては，$\Delta K > 30$ MPa·m$^{1/2}$ の領域においてのみき裂進展の加速が確認され，その加速率は ΔK の増加とともに大きくなった．

4. ΔP 一定試験において加速が確認される ΔK 域（$\Delta K = 50$ MPa·m$^{1/2}$）では，内部水素試験と外部水素試験の両方において，HST 材の疲労き裂進展速度は試験周波数の低下にしたがって増大する，いわゆる時間依存型破壊を示した．また時間依存型破壊に伴うき裂進展加速率は外部水素試験よりも内部水素試験においてより顕著となった．

5. 外部水素試験における時間依存型破壊は主き裂の先側での粒界二次き裂発生，およびその主き裂との連結によって引き起こされ，この機構は高強度鋼における遅れ破壊機構と類似のものである．これらの粒界二次き裂はマクロな水素拡散係数に基づいて算出される 1 サイクル負荷中の水素侵入距離よりも 2 オーダー以上離れた領域で形成され，これらのき裂発生サイトへの水素の運搬を担うのは結晶粒界に沿う水素の拡散であると考えられる．

6. 内部水素試験における時間依存型破壊は，変形帯に沿うすべり面分離，および変形帯同士の交差部における微小ボイドの生成・合体という 2 つの機構が混合することにより生じる．この機構を引き起こすのは変形中におけるすべり変形の離散化（プラナーすべりの助長）とそれに伴う変形帯内部への塑性変形の局所化であり，これらは固溶水素による変形モードの変化と材料中に分散した析出物の重畳作用によりもたらされる．第 3 章では，比較的マイルドな転位運動のプラナー化がき裂先端でのマルテンサイト変態を抑制し，準安定 FCC 鋼中の耐水素性を向上せさせるポジティブな側面を持つことを示した．しかしながら，析出物導入に伴って極度にプラナー化が進行した高強度 FCC 合金においてその効果は一変し，塑性変形の局所化とすべり面破壊を助長して水素環境下での疲労き裂進展特性を悪化させる決定因子として作用することを，本章で明らかにした．

第 4 章の参考文献

[1] KANEZAKI T, NARAZAKI C, MINE Y, MATSUOKA S, MURAKAMI Y. Effects of hydrogen on fatigue crack growth behavior of austenitic stainless steels. Int J Hydrogen Energy 2008;33:2604–19. doi:10.1016/j.ijhydene.2008.02.067.

[2] Chen TC, Chen ST, Tsay LW. The role of induced α′-martensite on the hydrogen-assisted fatigue crack growth of austenitic stainless steels. Int J Hydrogen Energy 2014;39:10293–302. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.04.144.

[3] Zhang L, Wen M, Imade M, Fukuyama S, Yokogawa K. Effect of nickel equivalent on hydrogen gas embrittlement of austenitic stainless steels based on type 316 at low temperatures. Acta Mater 2008;56:3414–21. doi:10.1016/j.actamat.2008.03.022.

[4] Takakuwa O, Yamabe J, Matsunaga H, Furuya Y, Matsuoka S. Comprehensive Understanding of Ductility Loss Mechanisms in Various Steels with External and Internal Hydrogen. Metall Mater Trans A 2017;48:5717–32. doi:10.1007/s11661-017-4323-3.

[5] San Marchi C, Michler T, Nibur K a., Somerday BP. On the physical differences between tensile testing of type 304 and 316 austenitic stainless steels with internal hydrogen and in external hydrogen. Int J Hydrogen Energy 2010;35:9736–45. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.06.018.

[6] 日本自動車研究所（JARI）. 圧縮水素自動車燃料装置用容器の技術基準 JARI S 001. 2004.

[7] 日本自動車研究所（JARI）. 圧縮水素自動車燃料装置用附属品の技術基準 JARI S 002. 2004.

[8] San Marchi C, Michler T, Nibur KA, Somerday BP. On the physical differences between tensile testing of type 304 and 316 austenitic stainless steels with internal hydrogen and in external hydrogen. Int J Hydrogen Energy 2010. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.06.018.

[9] Michler T, Naumann J, Balogh MP. Hydrogen environment embrittlement of solution treated Fe–Cr–Ni super alloys. Mater Sci Eng A 2014;607:71–80. doi:10.1016/j.msea.2014.03.134.

[10] FUKUYAMA S, YOKOGAWA K, ARAKI M, KOYARI Y, YAMADA Y. Tensile Properties of Ni-Base Alloys in High Pressure Hydrogen at Room Temperature. J Soc Mater Sci Japan 1991;40:736–42. doi:10.2472/jsms.40.736.

[11] Hicks PD, Altstetter CJ. Internal hydrogen effects on tensile properties of iron- and nickel-base superalloys. Metall Trans A 1990;21:365–72. doi:10.1007/BF02782416.

[12] TAJIMA N, ORITA A, MATSUO T, YAMAGUCHI Y, YAMABE J, MATSUOKA S. Effect of Internal Hydrogen on Tensile Properties of Iron-Based Superalloy SUH 660. Trans JAPAN Soc Mech Eng Ser A 2012;78:1173–88. doi:10.1299/kikaia.78.1173.

[13] Takakuwa O, Ogawa Y, Yamabe J, Matsunaga H. Hydrogen-induced ductility loss of precipitation-strengthened Fe-Ni-Cr-based superalloy. Mater Sci Eng A 2019;739:335–42. doi:10.1016/j.msea.2018.10.040.

[14] Zhang Z, Obasis G, Morana R, Preuss M. Hydrogen assisted crack initiation and propagation in a nickel-based superalloy. Acta Mater 2016. doi:10.1016/j.actamat.2016.05.003.

[15] Tarzimoghadam Z, Ponge D, Klöwer J, Raabe D. Hydrogen-assisted failure in Ni-based superalloy 718 studied under in situ hydrogen charging: The role of localized deformation in crack propagation. Acta Mater 2017. doi:10.1016/j.actamat.2017.02.059.

[16] Liu L, Zhai C, Lu C, Ding W, Hirose A, Kobayashi KF. Study of the effect of δ phase on hydrogen embrittlement of Inconel 718 by notch tensile tests. Corros Sci 2005;47:355–67. doi:10.1016/j.corsci.2004.06.008.

[17] Rezende MC, Araujo LS, Gabriel SB, Dos Santos DS, De Almeida LH. Hydrogen embrittlement in nickel-based superalloy 718: Relationship between γ' + γ'' precipitation and the fracture mode. Int. J. Hydrogen Energy, 2015. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.07.053.

[18] James LA. Fatigue-crack propagation behavior of Inconel 718 1975;NSA-33-007.

[19] Walter RJ, Chandler WT. Influence of gaseous hydrogen on metals. NASA-CR-124410 1973.

[20] FUKUYAMA S, YOKOGAWA K, ARAKI M, KOYARI Y, AOKI H, YAMADA Y. Fatigue crack growth properties of Ni-base alloys in high pressure hydrogen at room temperature. J Soc Mater Sci Japan 1989;38:539–45. doi:10.2472/jsms.38.539.

[21] Galliano F, Andrieu E, Blanc C, Cloue J-M, Connetable D, Odemer G. Effect of trapping and temperature on the hydrogen embrittlement susceptibility of alloy 718. Mater Sci Eng A 2014;611:370–82. doi:10.1016/j.msea.2014.06.015.

[22] Fournier L, Delafosse D, Magnin T. Cathodic hydrogen embrittlement in alloy 718. Mater Sci Eng A 1999;269:111–9. doi:10.1016/S0921-5093(99)00167-7.

[23] Seita M, Hanson JP, Gradečak S, Demkowicz MJ. The dual role of coherent twin boundaries in hydrogen embrittlement. Nat Commun 2015;6:6164. doi:10.1038/ncomms7164.

[24] Li X, Zhang J, Fu Q, Akiyama E, Song X, Wang Y, et al. Tensile mechanical properties and fracture behaviors of nickel-based superalloy 718 in the presence of hydrogen. Int J Hydrogen Energy 2018;43:20118–32. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.08.179.

[25] Liu L, Tanaka K, Hirose A, Kobayashi K. Effects of precipitation phases on the hydrogen embrittlement sensitivity of Inconel 718. Sci Technol Adv Mater 2002;3:335–44. doi:10.1016/S1468-6996(02)00039-6.

[26] Azadian S, Wei L-Y, Warren R. Delta phase precipitation in Inconel 718. Mater Charact 2004;53:7–16. doi:10.1016/j.matchar.2004.07.004.
[27] Wang C, Li R. Effect of double aging treatment on structure in Inconel 718 alloy. J Mater Sci 2004;39:2593–5. doi:10.1023/B:JMSC.0000020036.96777.9c.
[28] 北田正弘. 新訂 初級金属学. 内田老鶴圃; 2006.
[29] Sundararaman M, Mukhopadhyay P, Banerjee S. Some aspects of the precipitation of metastable intermetallic phases in INCONEL 718. Metall Trans A 1992;23:2015–28. doi:10.1007/BF02647549.
[30] Yu ZS, Zhang JX, Yuan Y, Zhou RC, Zhang HJ, Wang HZ. Microstructural evolution and mechanical properties of Inconel 718 after thermal exposure. Mater Sci Eng A 2015;634:55–63. doi:10.1016/j.msea.2015.03.004.
[31] Special Metals Corporation. Inconel alloy 718 2007;SMC-045.
[32] Aoki C, Ueno T, Ohno T. 718 合金の溶体化処理による金属組織制御. 日立金属技法 2016;32:26–9.
[33] Slama C, Abdellaoui M. Structural characterization of the aged Inconel 718. J Alloys Compd 2000;306:277–84. doi:10.1016/S0925-8388(00)00789-1.
[34] Chaturvedi MC, Han Y. Strengthening mechanisms in Inconel 718 superalloy. Met Sci 1983;17:145–9. doi:10.1179/030634583790421032.
[35] Slama C, Servant C, Cizeron G. Aging of the Inconel 718 alloy between 500 and 750 °C. J Mater Res 1997;12:2298–316. doi:10.1557/JMR.1997.0306.
[36] Matsuo T, Yamabe J, Furukawa H, Seki K, Shimizu K, Watanabe S, et al. Development of New Strain Gage for High-Pressure Hydrogen Gas Use. Exp Mech 2014;54:431–42. doi:10.1007/s11340-013-9816-4.
[37] Robertson WM. Hydrogen permeation and diffusion in inconel 718 and incoloy 903. Metall Trans A 1977;8:1709–12. doi:10.1007/BF02646873.
[38] ASTM. E647-08-1. Standard test method for measurement of fatigue crack growth rates. West Conshohocken: ASTM International; 2010.
[39] Tarzimoghadam Z, Rohwerder M, Merzlikin SV, Bashir A, Yedra L, Eswara S, et al. Multi-scale and spatially resolved hydrogen mapping in a Ni–Nb model alloy reveals the role of the δ phase in hydrogen embrittlement of alloy 718. Acta Mater 2016;109:69–81. doi:10.1016/j.actamat.2016.02.053.
[40] Demetriou V, Robson JD, Preuss M, Morana R. Study of the effect of hydrogen charging on the tensile properties and microstructure of four variant heat treatments of nickel alloy 718. Int J Hydrogen Energy 2017;42:23856–70. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.02.149.
[41] FUKUYAMA S, YOKOGAWA K, YAMADA Y, IIDA T. Hydrogen Embrittlement of Ni-base Superalloys Used for H-II Rocket Engine. Tetsu-to-Hagane 1992;78:860–9. doi:10.2355/tetsutohagane1955.78.6_860.
[42] Fuchigami H, Minami H, Nagumo M. Effect of grain size on the susceptibility of martensitic steel to hydrogen-related failure. Philos Mag Lett 2006;86:21–9. doi:10.1080/09500830500482316.
[43] Weber S, Martin M, Theisen W. Impact of heat treatment on the mechanical properties of AISI 304L austenitic stainless steel in high-pressure hydrogen gas. J Mater Sci 2012;47:6095–107. doi:10.1007/s10853-012-6526-8.
[44] Macadre A, Nakada N, Tsuchiyama T, Takaki S. Critical grain size to limit the hydrogen-induced ductility drop in a metastable austenitic steel. Int J Hydrogen Energy 2015;40:10697–703. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.06.111.
[45] Chambreuil-Paret A, Chateau JP, Magnin T. Influence of the slip conditions on the stress corrosion cracking microprocesses in FCC materials. Scr Mater 1997;37:1337–43. doi:10.1016/S1359-6462(97)00254-6.
[46] Hicks PD, Altstetter CJ. Hydrogen-enhanced cracking of superalloys. Metall Trans A 1992;23:237–49. doi:10.1007/BF02660868.
[47] Chen S, Zhao M, Rong L. Role of γ′ characteristic on the hydrogen embrittlement susceptibility of Fe–Ni–Cr alloys. Corros Sci 2015;101:75–83. doi:10.1016/j.corsci.2015.09.003.
[48] Yamabe J, Matsumoto T, Matsuoka S, Murakami Y. A new mechanism in hydrogen-enhanced fatigue crack growth behavior of a 1900-MPa-class high-strength steel. Int J Fract 2012;177:141–62. doi:10.1007/s10704-012-9760-9.
[49] Sun Z, Moriconi C, Benoit G, Halm D, Henaff G. Fatigue Crack Growth under High Pressure of Gaseous Hydrogen in a 15-5PH Martensitic Stainless Steel: Influence of Pressure and Loading Frequency. Metall Mater Trans A 2013;44:1320–30. doi:10.1007/s11661-012-1133-5.
[50] Andersson H, Persson C. In-situ SEM study of fatigue crack growth behaviour in IN718. Int J Fatigue 2004;26:211–9. doi:10.1016/S0142-1123(03)00172-5.
[51] Clavel M, Pineau A. Frequency and wave-form effects on the fatigue crack growth behavior of alloy 718 at 298 K and 823 K. Metall Trans A 1978;9:471–80. doi:10.1007/BF02646402.
[52] Robertson IM, Lee TC, Birnbaum HK. Application of the in situ TEM deformation technique to observe how “clean” and doped grain boundaries respond to local stress concentrations. Ultramicroscopy 1992;40:330–8. doi:10.1016/0304-3991(92)90130-C.
[53] Troiano AR. The Role of Hydrogen and Other Interstitials in the Mechanical Behavior of Metals. Metallogr Microstruct Anal 2016;5:557–69. doi:10.1007/s13632-016-0319-4.
[54] Hagi H. Diffusion Behavior of Hydrogen in α-Iron around Room Temperature. Mater Japan 1994;33:1407–

15. doi:10.2320/materia.33.1407.
[55] Kiuchi K, McLellan RB. The solubility and diffusivity of hydrogen in well-annealed and deformed iron. Acta Metall 1983;31:961–84. doi:10.1016/0001-6160(83)90192-X.
[56] Tsuru T, Latanision RM. Grain boundary transport of hydrogen in nickel. Scr Metall 1982;16:575–8. doi:10.1016/0036-9748(82)90273-3.
[57] Hagi H. Diffusion Coefficients of Hydrogen in Ni-Cu and Ni-Co Alloys. Trans Japan Inst Met 1986;27:233–40. doi:10.2320/matertrans1960.27.233.
[58] Xu J, Sun XK, Liu QQ, Chen WX. Hydrogen permeation behavior in IN718 and GH761 superalloys. Metall Mater Trans A 1994;25:539–44. doi:10.1007/BF02651595.
[59] Bastien P, and Azou P, Influence of the amplitude and of the speed of plastic deformation of the segregation of hydrogen in iron and steels. Comptes Rendus Hebd Des Seances l'Academie Des Sci 1951;232:69–71.
[60] Kurkela M, Latanision RM. The effect of plastic deformation on the transport of hydrogen in nickel. Scr Metall 1979;13:927–32. doi:10.1016/0036-9748(79)90322-3.
[61] Tien JK, Richards RJ, Buck O, Marcus HL. Model of dislocation sweep-in of hydrogen during fatigue crack growth. Scr Metall 1975;9:1097–101. doi:10.1016/0036-9748(75)90287-2.
[62] Tien J, Thompson AW, Bernstein IM, Richards RJ. Hydrogen transport by dislocations. Metall Trans A 1976;7:821–9. doi:10.1007/BF02644079.
[63] Oudriss A, Creus J, Bouhattate J, Conforto E, Berziou C, Savall C, et al. Grain size and grain-boundary effects on diffusion and trapping of hydrogen in pure nickel. Acta Mater 2012;60:6814–28. doi:10.1016/j.actamat.2012.09.004.
[64] Brass AM, Chanfreau A. Accelerated diffusion of hydrogen along grain boundaries in nickel. Acta Mater 1996;44:3823–31. doi:10.1016/1359-6454(95)00446-7.
[65] Iwaoka H, Arita M, Horita Z. Hydrogen diffusion in ultrafine-grained palladium: Roles of dislocations and grain boundaries. Acta Mater 2016;107:168–77. doi:10.1016/j.actamat.2016.01.069.
[66] Di Stefano D, Mrovec M, Elsässer C. First-principles investigation of hydrogen trapping and diffusion at grain boundaries in nickel. Acta Mater 2015;98:306–12. doi:10.1016/j.actamat.2015.07.031.
[67] Chen Y, Schuh CA. Contribution of triple junctions to the diffusion anomaly in nanocrystalline materials. Scr Mater 2007;57:253–6. doi:10.1016/j.scriptamat.2007.03.057.
[68] Palumbo G, Doyle DM, El-Sherik AM, Erb U, Aust KT. Intercrystalline hydrogen transport in nanocrystalline nickel. Scr Metall Mater 1991;25:679–84. doi:10.1016/0956-716X(91)90114-G.
[69] Wang H, Yang W, Ngan AHW. Enhanced diffusivity by triple junction networks. Scr Mater 2005;52:69–73. doi:10.1016/j.scriptamat.2004.08.025.
[70] Ranganathan S, Divakar R, Raghunathan V. Interface structures in nanocrystalline materials. Scr Mater 2001;44:1169–74. doi:10.1016/S1359-6462(01)00678-9.
[71] Wilcox B., Smith G. Intercrystalline fracture in hydrogen-charged nickel. Acta Metall 1965;13:331–43. doi:10.1016/0001-6160(65)90210-5.
[72] Koyama M, Springer H, Merzlikin S V., Tsuzaki K, Akiyama E, Raabe D. Hydrogen embrittlement associated with strain localization in a precipitation-hardened Fe–Mn–Al–C light weight austenitic steel. Int J Hydrogen Energy 2014;39:4634–46. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.12.171.
[73] Koyama M, Akiyama E, Tsuzaki K, Raabe D. Hydrogen-assisted failure in a twinning-induced plasticity steel studied under in situ hydrogen charging by electron channeling contrast imaging. Acta Mater 2013;61:4607–18. doi:10.1016/j.actamat.2013.04.030.
[74] McMahon CJ. Hydrogen-induced intergranular fracture of steels. Eng Fract Mech 2001;68:773–88. doi:10.1016/S0013-7944(00)00124-7.
[75] Novak P, Yuan R, Somerday BP, Sofronis P, Ritchie RO. A statistical, physical-based, micro-mechanical model of hydrogen-induced intergranular fracture in steel. J Mech Phys Solids 2010;58:206–26. doi:10.1016/j.jmps.2009.10.005.
[76] Martin ML, Somerday BP, Ritchie RO, Sofronis P, Robertson IM. Hydrogen-induced intergranular failure in nickel revisited. Acta Mater 2012. doi:10.1016/j.actamat.2012.01.040.
[77] Wang S, Martin ML, Sofronis P, Ohnuki S, Hashimoto N, Robertson IM. Hydrogen-induced intergranular failure of iron. Acta Mater 2014;69:275–82. doi:10.1016/j.actamat.2014.01.060.
[78] Koyama M, Yamasaki D, Nagashima T, Tasan CC, Tsuzaki K. In situ observations of silver-decoration evolution under hydrogen permeation: Effects of grain boundary misorientation on hydrogen flux in pure iron. Scr Mater 2017;129:48–51. doi:10.1016/j.scriptamat.2016.10.027.
[79] Du YA, Ismer L, Rogal J, Hickel T, Neugebauer J, Drautz R. First-principles study on the interaction of H interstitials with grain boundaries in α- and γ-Fe. Phys Rev B 2011;84:144121. doi:10.1103/PhysRevB.84.144121.
[80] Chen S, Zhao M, Rong L. Hydrogen-induced cracking behavior of twin boundary in γ′ phase strengthened Fe–Ni based austenitic alloys. Mater Sci Eng A 2013;561:7–12. doi:10.1016/j.msea.2012.10.069.
[81] Tehranchi A, Curtin WA. Atomistic study of hydrogen embrittlement of grain boundaries in nickel: I. Fracture. J Mech Phys Solids 2017;101:150–65. doi:10.1016/j.jmps.2017.01.020.
[82] Chen J, Dongare AM. Role of grain boundary character on oxygen and hydrogen segregation-induced embrittlement in polycrystalline Ni. J Mater Sci 2017;52:30–45. doi:10.1007/s10853-016-0389-3.

[83] Oudriss A, Le Guernic S, Wang Z, Osman Hoch B, Bouhattate J, Conforto E, et al. Meso-scale anisotropic hydrogen segregation near grain-boundaries in polycrystalline nickel characterized by EBSD/SIMS. Mater Lett 2016;165:217–22. doi:10.1016/j.matlet.2015.12.016.
[84] Bechtle S, Kumar M, Somerday BP, Launey ME, Ritchie RO. Grain-boundary engineering markedly reduces susceptibility to intergranular hydrogen embrittlement in metallic materials. Acta Mater 2009. doi:10.1016/j.actamat.2009.05.012.
[85] Gross DW, Nygren K, Pataky GJ, Kacher J, Sehitoglu H, Robertson IM. The evolved microstructure ahead of an arrested fatigue crack in Haynes 230. Acta Mater 2013;61:5768–78. doi:10.1016/j.actamat.2013.06.020.
[86] Martin ML, Sofronis P, Robertson IM, Awane T, Murakami Y. A microstructural based understanding of hydrogen-enhanced fatigue of stainless steels. Int J Fatigue 2013;57:28–36. doi:10.1016/j.ijfatigue.2012.08.009.
[87] Sundararaman M, Mukhopadhyay P, Banerjee S. Deformation behaviour of γ″ strengthened inconel 718. Acta Metall 1988;36:847–64. doi:10.1016/0001-6160(88)90139-3.
[88] Worthem DW, Robertson IM, Leckie FA, Socie DF, Altstetter CJ. Inhomogeneous deformation in INCONEL 718 during monotonic and cyclic loadings. Metall Trans A 1990;21:3215–20. doi:10.1007/BF02647316.
[89] Merrick HF. The low cycle fatigue of three wrought nickel-base alloys. Metall Trans 1974;5:891–7. doi:10.1007/BF02643144.
[90] Xiao L, Chen DL, Chaturvedi MC. Shearing of γ″ precipitates and formation of planar slip bands in Inconel 718 during cyclic deformation. Scr Mater 2005;52:603–7. doi:10.1016/j.scriptamat.2004.11.023.
[91] Magnin T, Chambreuil A, Chateau JP. Stress corrosion cracking mechanisms in ductile FCC materials. Int J Fract 1996;79:147–63. doi:10.1007/BF00032932.
[92] Chateau JP, Delafosse D, Magnin T. Numerical simulations of hydrogen – dislocation interactions in fcc stainless steels . Part I : hydrogen – dislocation interactions in bulk crystals 2002;50:1507–22.
[93] Nagumo M. Hydrogen related failure of steels – a new aspect. Mater Sci Technol 2004;20:940–50. doi:10.1179/026708304225019687.
[94] SAKAKI K, KAWASE T, HIRATO M, MIZUNO M, ARAKI H, SHIRAI Y, et al. The effect of hydrogen on vacancy generation in iron by plastic deformation. Scr Mater 2006;55:1031–4. doi:10.1016/j.scriptamat.2006.08.030.
[95] Zhang Z, Obasi G, Morana R, Preuss M. In-situ observation of hydrogen induced crack initiation in a nickel-based superalloy. Scr Mater 2017;140:40–4. doi:10.1016/j.scriptamat.2017.07.006.
[96] Gerold V, Karnthaler HP. On the origin of planar slip in f.c.c. alloys. Acta Metall 1989;37:2177–83. doi:10.1016/0001-6160(89)90143-0.
[97] Robertson IM. The effect of hydrogen on dislocation dynamics. Eng Fract Mech 2001;68:671–92. doi:10.1016/S0013-7944(01)00011-X.
[98] Ferreira PJ, Robertson IM, Birnbaum HK. Hydrogen effects on the character of dislocations in high-purity aluminum. Acta Mater 1999;47:2991–8. doi:10.1016/S1359-6454(99)00156-1.
[99] Birnbaum HK. Hydrogen effects on deformation — Relation between dislocation behavior and the macroscopic stress-strain behavior. Scr Metall Mater 1994;31:149–53. doi:10.1016/0956-716X(94)90166-X.
[100] Michler T, San Marchi C, Naumann J, Weber S, Martin M. Hydrogen environment embrittlement of stable austenitic steels. Int J Hydrogen Energy 2012. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.08.071.
[101] Lynch S. Hydrogen embrittlement phenomena and mechanisms. Corros Rev 2012;30:105–23. doi:10.1515/corrrev-2012-0502.
[102] Taketomi S, Matsumoto R, Miyazaki N. Atomistic study of the effect of hydrogen on dislocation emission from a mode II crack tip in alpha iron. Int J Mech Sci 2010;52:334–8. doi:10.1016/j.ijmecsci.2009.09.042.
[103] Abraham DP, Altstetter CJ. Hydrogen-enhanced localization of plasticity in an austenitic stainless steel. Metall Mater Trans A 1995;26:2859–71. doi:10.1007/BF02669644.
[104] Ferreira PJ, Robertson IM, Birnbaum HK. Hydrogen effects on the interaction between dislocations. Acta Mater 1998;46:1749–57. doi:10.1016/S1359-6454(97)00349-2.
[105] Girardin G, Huvier C, Delafosse D, Feaugas X. Correlation between dislocation organization and slip bands: TEM and AFM investigations in hydrogen-containing nickel and nickel–chromium. Acta Mater 2015;91:141–51. doi:10.1016/j.actamat.2015.03.016.
[106] Aubert I, Olive J-M, Saintier N. The effect of internal hydrogen on surface slip localisation on polycrystalline AISI 316L stainless steel. Mater Sci Eng A 2010;527:5858–66. doi:10.1016/j.msea.2010.05.062.
[107] Delafosse D. “Hydrogen effects on the plasticity of face centred cubic (fcc) crystals” in Gaseous Hydrogen Embrittlement of Materials in Energy Technologies. 1st ed. Woodhead Publishing; 2012.
[108] Matsumoto R, Taketomi S, Matsumoto S, Miyazaki N. Atomistic simulations of hydrogen embrittlement. Int J Hydrogen Energy 2009;34:9576–84. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.09.052.
[109] Gilman JJ. Reduction of Cohesion in Ionic Crystals by Dislocations. J Appl Phys 1961;32:738–9. doi:10.1063/1.1736081.
[110] Jin ZH, Gumbsch P, Ma E, Albe K, Lu K, Hahn H, et al. The interaction mechanism of screw dislocations

with coherent twin boundaries in different face-centred cubic metals. Scr Mater 2006;54:1163–8. doi:10.1016/j.scriptamat.2005.11.072.
[111] Kacher J, Eftink BP, Cui B, Robertson IM. Dislocation interactions with grain boundaries. Curr Opin Solid State Mater Sci 2014;18:227–43. doi:10.1016/j.cossms.2014.05.004.
[112] Sirois E, Birnbaum HK. Effects of hydrogen and carbon on thermally activated deformation in nickel. Acta Metall Mater 1992;40:1377–85. doi:10.1016/0956-7151(92)90438-K.
[113] Wang S, Hashimoto N, Wang Y, Ohnuki S. Activation volume and density of mobile dislocations in hydrogen-charged iron. Acta Mater 2013;61:4734–42. doi:10.1016/j.actamat.2013.05.007.
[114] BARNOUSH A, VEHOFF H. Electrochemical nanoindentation: A new approach to probe hydrogen/deformation interaction. Scr Mater 2006;55:195–8. doi:10.1016/j.scriptamat.2006.03.041.
[115] Gao X. Displacement burst and hydrogen effect during loading and holding in nanoindentation of an iron single crystal. Scr Mater 2005;53:1315–20. doi:10.1016/j.scriptamat.2005.06.042.
[116] Park CG, Shin KS, Nagakawa J, Meshii M. Effect of cathodic charging on creep and tensile deformation of pure iron. Scr Metall 1980;14:279–84. doi:10.1016/0036-9748(80)90109-X.
[117] Paraventi DJ, Angeliu TM, Was GS. Effect of Hydrogen on Creep in High-Purity Ni-16Cr-9Fe Alloys at 360°C. CORROSION 2002;58:675–86. doi:10.5006/1.3287697.

第 5 章　高圧水素ガス環境中における高強度析出強化型ベリリウム銅合金の耐水素脆化特性

5.1 緒言

第 4 章では安定な FCC 構造を有する材料の代表として Ni 基超合金 Alloy 718 を選定し，また低強度な FCC 母相を高強度化する手法の一つとして析出強化処理に着目し，析出物・転位・水素間の相互作用にフォーカスして水素環境下での疲労き裂進展特性を調査した．き裂先端で BCC 構造への相変態を生じる準安定オーステナイト系ステンレス鋼とは対照的に，Ni 基超合金中では FCC 結晶中における転位運動のプラナー化によってき裂進展の加速が引き起こされ，またそれが析出物によるプラナーすべりの促進効果と重畳することによって，耐水素脆化特性が悪化することを明らかにした．本章では Alloy 718 と同様に安定な FCC 母相と高い強度を両立しつつ，鉄基合金や Ni 基合金と比較して極めて低い水素固溶度を有する析出強化型銅合金を対象として研究を進める．高圧水素ガス曝露によってオーステナイト系ステンレス鋼や Ni 基合金中に数 10 ~ 100 mass ppm 程度の多量の水素が侵入するのに対し，純銅や銅合金中への水素侵入量は通常 1 mass ppm 以下と極めて小さいことが報告されており[1–3]，故にこれらの合金中に析出強化処理を施すことによって，優れた耐水素脆化特性と高強度を両立させた高圧水素機器用金属材料が実現されることが期待される．

幅広い種類の銅合金に対し，その水素脆化感受性を体系的に評価した例として，Louthan と Caskey による研究がある[4]．彼らは無酸素銅（OFHC）や 70/30 黄銅，アルミニウム黄銅の引張試験を 69 MPa の水素ガス中または 300 MPa，200˚C の水素ガス中に曝露して水素をチャージした状態で行い，水素による強度や延性の低下がほとんど見られないことを報告している．Michler と Naumann も 10 MPa 水素ガス中で Cu-11Al-5Ni-5Fe 合金の平滑試験片と切欠き試験片を用いた引張試験，および疲労寿命試験を行い，同様にして引張特性，疲労特性ともに劣化が見られないことを示している[5]．また，NASA のデータベース[6]に基づけば，OFHC を含む銅合金はすべて，水素脆化を生じにくい部類である Slightly-embrittled あるいは Negligibly-embrittled に分類されており，以上の先行研究により銅合金の優れた耐水素性が既に実験的に実証されている．さらに，第 1 章では格子脆化説（HEDE）や水素と格子欠陥との相互作用などの水素脆性の基本メカニズムと考えられている各種理論を紹介したが，そのようなミクロな観点からも，水素が銅の材料特性に影響を与えるという指摘は，Rudee と Huggins の SFE 低下に関する報告[7]を除いてほとんど見当たらない．Troiano は HEDE 理論の観点から Ni-Cu 系合金の水素脆化感受性を考察し，遷移金属であり 3d 電子軌道に価電子を持つ Ni に対し，3d 軌道が予め充足されている銅を添加していくと，原子間結合力低下が起こらないために，水素による強度・延性低下が生じないことを示している[8]．また，Barnoush らはその場電解水素チャージ下でのナノインデンテーション試験により，鉄合金，アルミニウムおよび銅中での転位の生成に与える水素の影響を調べている[9]．彼らの実験によれば，鉄合金とアルミニウム中で有意な Pop-in 荷重の低下が生じ（詳細は第 1 章を参照），水素が転位の生成を助長するのに対して，銅では水素チャージによる Pop-in 荷重の変化は見られない．この結果は銅中の水素が転位の特性に対して有意な影響を与えないことを示唆しており，Barnoush らはこれを銅中の水素固溶量が材料特性の変化をもたらすのに十分ではないためであると述べている．

一方で，上述のように比較的マイルドな水素環境下においては高い耐水素性を有する銅合金であるが，高温・高圧水素ガス中からの焼入れや，極度に高い電流密度下での電解水素チャージなど，熱力学的平衡濃度を遥かに超える濃度の水素を材料中に導入した場合には，他の金属材料と同様に水素による材料特性の変化や機械的性質の劣化を生じるようになる[2,5,10,11]．Butt は 0.013 MPa，800˚C の水素ガス中で熱処理した純度 5N の多結晶純銅試験片と，その後 600˚C の真空中で水素を脱離した試験片における圧縮荷重下での降伏応力を比較し，特に 200 K 以下の低温領域では水素が降伏応力を増加させることを報告している[10]．Panagopoulos らは 70/30 黄銅に電流密度 50 ~ 850 A/m^2 の条件で電解水素チャージを施し，チャージ時間の増加とともに引張強さが低下することや，シャルピー衝撃試験における吸収エネルギーが低下することを示している[11]．このような非常に厳しい水素侵入環境下での銅における水素脆化は，材料中で熱力学的に

非平衡となった過飽和水素が分子化して析出し，ブリスターや微小ボイドの生成をもたらすためであると解釈されてきた[2]．Nakahara と Okinaka のレビュー[2]にもあるように，分子状水素の析出が工業的に問題となるのは，主にプリント配線板等への無電解銅メッキ過程においてである[12–14]が，少なくとも本研究で対象としているような室温・高圧の水素ガス中や実際の水素インフラ中など，比較的水素のフガシティが低い環境中において，この種の現象が生じることはないと思われる．また，高電流による電解水素チャージを施した銅および銅合金において硬さの上昇が見られることが数人の研究者によって報告されている[11,15,16]が，これらは水素ボイドの析出に伴う転位射出やその他の格子欠陥生成によるものと考えられ，Fe や Ni で見られる水素と転位とのイントリンシックな相互作用による硬化現象[17–19]とは本質的に異なるものである．

一般に鉄合金や Ni 基合金と比べて強度に劣る銅合金であるが，この欠点は析出強化処理を施すことにより容易に解決される．析出強化を利用した高強度銅合金の代表的なものは Cu-Ni-Al 系合金や Cu-Ni-Si 系合金などであるが，その中で最も高い強度を示すのはベリリウム銅合金である[20]．この合金は Cu 中に 2%程度の Be と 0.25%程度の Co を混合させた合金であり，溶体化処理後の時効処理により，Cu 母相中へ微細な CuBe 化合物（γ’相）を分散させることによって 1200 MPa を超える引張強さにまで強化される．その極めて高い強度と低い弾性率，優れた耐摩耗性や電気伝導性などの諸性質から，同合金は従来からバネや工具，電気製品，航空機用部品の材料として多用されてきた[21]．引張試験中におけるベリリウム銅合金の耐水素性は，Louthan と Caskey による研究や NASA のデータベースの中で既に評価されている[4,6]．彼らは析出強化処理を施して 1200 MPa 級まで高強度化した合金と，溶体化処理ままの合金をそれぞれ用いて，他の純銅や銅合金と同様に 69 MPa 水素ガス中において強度・延性低下がほとんど確認されないことを示した．さらに，最近 Yamabe らは析出強化処理前に 30%の引抜き加工を施して 1400 MPa 級まで高強度化した Cu-1.8Be-0.24Co 合金の平滑試験片と環状切欠き付き試験片を用いて，115 MPa 水素ガス中で SSRT 試験を行っている[3]．基本的に，金属材料の強度レベルと耐水素性の間には第 1 章でも述べたようにトレードオフの関係があり[6]，引張強さ 1000 MPa を境に水素環境下での延性が急激に悪化するが，彼らは 1000 MPa を遥かに超える同材料が水素ガス中での強度・延性低下を全く示さないという，従来の常識を覆す結果を報告している．

以上のように高圧水素ガス中において優れた耐水素脆化特性と高強度を見事に両立させているベリリウム銅合金であるが，引張特性以外の機械的性質に関して，その水素ガス環境適合性を評価した研究例は見当たらない．しかしながら，既に説明したように実際に水素ステーションで使用される配管や水素蓄圧器など，内部に高圧ガスを包含する部材の強度設計に際しては，疲労特性や破壊靭性など，引張特性以外の機械的性質が重要視される場合が多い[22,23]．そこで本章では，前章までと同様にしてベリリウム銅合金の疲労き裂進展特性に及ぼす水素の影響を調査するとともに，引張特性，疲労寿命特性，破壊靭性という高圧ガス部材の設計上必要となる広範な機械的性質を含めて，同合金の耐水素脆化特性を評価することとした．先行研究における報告に基づけば，この合金は引張試験以外の強度試験においても，非常に優れた性質を発揮することが十分に期待される．また，銅および銅合金が併せ持つもう一つの利点は，その熱伝導性の高さである．既存の FCV 用水素ステーションにおいては，急速充填時の FCV 用水素タンク内での温度上昇を避けるため，充填前に高圧の水素ガスを–40°C 付近まで冷却する．このような水素プレクーラー内の冷却用配管には，現在水素脆性破壊防止のためにオーステナイト系ステンレス鋼が使用されているが，オーステナイト系ステンレス鋼の熱伝導率は他の金属と比較しても優れているとは言えず，冷却時の熱効率の悪さが問題とされている．一方でベリリウム銅合金における熱伝導率は純銅の値には劣るものの，オーステナイト系ステンレス鋼の値と比較すると 1 オーダー程度大きく[21]，この材料を高圧水素用の熱交換機に応用できれば，水素インフラにおけるランニングコストを大幅に削減できる可能性がある．先述のように最近の Yamabe らの研究では，強度確保のために析出強化処理前に引抜加工が施された供試材が用いられている[3]が，近年の水素インフラ用部材では使用材料の溶接性等を考慮する必要があり，その際に予ひずみの入った材料を対象とするのは適切ではない．この理由から，本章で実施する実験では，引抜加工を施していない，析出強化処理のみによって強化されたベリリウム銅合金を供試材とした．

5.2 供試材および実験方法

5.2.1 供試材およびベリリウム銅合金における析出過程

◆供試材

供試材として用いたのはベリリウム銅 25 合金であり，本合金は銅開発協会（Copper development association; CDA）規格における CDA-C17200 に該当する．日本国内におけるベリリウム銅 25 合金の製造は日本ガイシ（株）が NGK-Berylco として行っており，本研究で用いた供試材についても日本ガイシにより製造されたものである．合金中に含まれるベリリウムの人体への有害性を考慮し，本研究での供試材に関しては材料を溶融させての化学成分分析は実施していない．Table 5-1 には，日本ガイシにより公開されているベリリウム銅 25 合金の化学組成のカタログ値[24]を示すが，本合金は Cu 中に 2%弱の Be と若干量の Co および Ni を含んでいる．

母材は寸法 180×140×50 mm の板材であり，熱間鍛造により作成した母材に 774～802°C（規格値）で保持後の急冷による溶体化処理，またその後 315°C で 3 時間保持の時効処理により製造されたものである．室温・大気中にて測定された 0.2%耐力および引張強さはそれぞれ 974 MPa および 1232 MPa であり，また荷重 9.8 N，保持時間 30 秒の条件で測定したビッカース硬さ *HV* の平均値（10 点平均）は 380 であった．Yamabe らが先行研究で用いた引抜加工材[3]と区別するため，以後本供試材を AT 材（図中では CuBe-AT）と表記することとする．Fig. 5-1 に，EBSD 観察により取得した，AT 材の初期組織像を示す．Fig. 5-1 (a)の結晶方位マップから分かるように，熱間鍛造後の溶体化処理により，本供試材中における結晶組織は配向の無いランダムなものとなっており，各結晶粒中には銅の積層欠陥エネルギーの低さに起因して，多数の焼鈍双晶の存在が見受けられる．このような配向の無い初期組織は，軸方向に対して[001]および[111]方向への顕著な集合組織が見られる引抜加工材[3]とは異なる点である．双晶界面を除いた場合，供試材中の結晶粒径はおよそ 20～40 μm であった．Fig. 5-1 (b)~(d)には，より高倍率で観察した初期組織の結晶方位マップ, IQ マップおよび相分布マップをそれぞれ示す. Fig. 5-1 (c)の IQ マップ上では，結晶粒界に沿って厚さ 1 μm 以下程度の不連続析出相が分布していることが認められる. 一方で，Fig. 5-1 (d)の相分布マップ上では部分的に直径数 100 nm 程度の球状の CuBe 相の反応が見られるが，いわゆる析出強化に寄与するような微細な析出物は，今回の EBSD 観察の分解能の範囲では検出されなかった.

◆時効処理中におけるベリリウム銅合金の析出過程

一般的なベリリウム銅 25 合金では，本研究の熱処理条件のように 780°C 前後での溶体化処理の後，310～320°C の温度範囲にて 2～3 時間の時効処理を行い，微細な CuBe 化合物の粒内析出によって強度の向上を図る[21]．この時効処理中の CuBe 化合物の析出過程に関してはこの 70 年間ほどで相当数の研究が行われてきており，析出の開始から平衡相に達するまでの結晶構造，格子定数，母相との方位関係の変化等について研究者間でおおよそ一致した見解が得られている．Fig. 5-2 に，CDA により公表されている銅-ベリリウム 2 元系の状態図を示す[21]．780°C における保持の段階で銅中に含まれる 2%弱のベリリウムはすべて母相中に固溶し，その後の急冷処理によって本合金は過飽和な固溶体となる．また，図から読み取れるように上述の時効処理温度における銅中へのベリリウムの固溶度は 0.3%程度であることから，時効処理によって約 1.7%のベリリウムが銅と化合して析出物となり，母相中に分散することとなる．このような時効処理中のベリリウム銅合金中の析出過程には 2 種類の形態があることが報告されている．1 つは結晶粒内での連続析出，もう 1 つは結晶粒界からの不連続析出である．以下ではこれら 2 つの析出形態について，従来研究で得られている知見を紹介する．

① 連続析出

連続析出とは一般に，粒内で核生成した析出物が母相中に過飽和に固溶した溶質原子を集合させながら成長する，いわゆる母相中の固溶元素の連続的な濃度変化を伴った析出形態のことを指す. Cu-Be 系合金の連続析出に関して最初に言及した例としては, 1944 年の Guinier と Jacquet による研究が挙げられる[25]．彼らは X 線回折を用いた実験結果から，同合金系における連続析出過程を以下のように結論した.

過飽和固溶体 α → G.P. zone → 平衡相 γ

ここで G.P zone（Guinier-Preston zone）とは，FCC 系の析出強化型合金において母相の{100}面上に 1 原子厚さ程度の固溶元素が円板状に配列した領域のことを指し，Al-Cu 系合金などにおいて析出開始直後に見られる析出物の形態である[26]．Cu-Be 系合金における G.P zone の存在は，後に Tanaka らおよび Wilkes らが行った TEM 分析によって直接観察されている[27,28]．Gunier らの説に対し Geisler らは，過飽和固溶体から平衡相が生成されるまでの間にはいくつかの中間相を経ることを示し，連続析出の仮定を以下のように修正している[29]．

過飽和固溶体 α → γ”（中間相） → γ’（中間相） → γ（平衡相）

上記の Geisler らの説は後の Shimizu らの TEM 観察によって妥当性が確認され[30]，その後多くの研究者によって支持されてきた[31–33]．一方で Monzen らは最近 γ”相から平衡相 γ への遷移期間に γ”および γ’相とは格子定数の異なる別の中間相が存在することを発見し，これらを新たな中間相として γ_I’および γ_I 相としてそれぞれ位置付けている[33]．また，一般的な時効温度である 310 ~ 320˚C の下で，時効時間の増加に伴うこれらの析出物の形態変化や，析出相と材料強度との関係, 析出相と母相との方位関係について詳細を調べた研究例としては, Bonfield と Edwards, および Guoliang らの報告がある[31,34,35]．彼らはそれぞれ Cu-1.81%Be-0.28%Co 合金および Cu-2%Be 合金を用いて時効時間と硬さ・引張強さの関係を調べ，2～4 時間の時効時に得られる強度がピークを示すことや，その際の主要析出相が 10 nm オーダーのサイズを持った γ’相であることを報告している．彼らの主張によれば，ピーク強度をもたらす γ’相は中心にベリリウム原子を持つ BCC 構造（B2 結晶）であり，母相と $(1\bar{1}3)_\alpha//(130)_{\gamma'}$，$[110]_\alpha//[001]_{\gamma'}$ の方位関係を持った整合析出物である．本研究では TEM による析出物の観察は行っていないが，供試材の熱処理条件と上記の先行研究の結果から考えて，同じように 10 ~ 20 nm の γ’相が粒内に一様に分散した組織が得られているものと推定される. 時効時間を 4 時間以上に増やすとオストワルド成長による γ’相の粗大化に伴って強度は低下し，最終的に平衡相 γ が現れるようになる．なお，この最終析出相である γ は母相と一定の方位関係を持たない非整合析出物であることが Zhou らによる最新の文献で明らかにされている[32]．

② 不連続析出

母相内の固溶元素の連続的な濃度変化を伴う連続析出に対し，母相内の固溶元素濃度が一定のまま析出が進行する過程を不連続析出という．一般に不連続析出過程においては，結晶粒界を核として生成した析出物（不連続析出セル）が析出セル前縁の母相に固溶している溶質元素を取り込みながら結晶粒内へと侵食していく．ベリリウム銅合金における不連続析出の形態としては，母相 α と平衡析出相 γ のラメラ状組織が粒界を起点として粒内へと成長していくことが報告されている[36–38]. Bonfield らはベリリウム銅合金の不連続析出過程についての系統的な研究を行い, 不連続析出過程においても連続析出過程と類似した中間相の存在を示している[39]. 彼らの報告によれば，この中間相は連続析出において生成する中間相 γ’と類似の結晶構造および方位関係を持つが，γ’相が母相内に析出した G.P zone を起点として生成されるのに対し，不連続析出中の中間相は上述のように結晶粒界上から直接的に生成される．したがって，Bonfield らはこの中間相を γ’相とは区別して γ_I 相として位置付けている（Monzen らの報告[33]にある γ_I 相とは異なる）．基本的にベリリウム銅合金の時効中には，これらの連続析出と不連続析出が並行して生じると考えられているが，その支配度を決定するのは時効温度である．Bonfield らは不連続析出の進行に及ぼす時効温度の影響に関しても調査を行っており，380˚C を境にして両者の支配度が逆転することを報告している[39]．すなわち，380˚C 以下で時効した場合には不連続析出セルは粒界近傍の狭い領域内に留まるが，380˚C 以上（425˚C）で時効した場合ではセルは結晶粒を覆い尽くす程度にまで成長する. また, 同様に高温での時効が不連続析出セルの成長を促進する傾向は, 萩原らの研究でも確認されている[38]．本研究では粒内析出相である γ’相が観察できなかった一方，Fig. 5-1 (c)に示したように，粒界に沿う不連続析出セルの存在は明瞭に観察された．後に述べるが，これらの不連続析出セルの存在はベリリウム銅合金の機械的性質の観点から好ましくないことが知られており，粒界析出相の成長を抑制するための研究が近年もなお行われている[40,41]．

Teble 5-1 Chemical composition (mass %) of beryllium-copper alloy, CDA-C17200 according to the specification by NGK corporation [24].

Be	Ni + Co	Ni + Co + Fe	Cu + Be + Ni + Co + Fe
1.80 ~ 2.00	0.20 min.	0.6 max.	99.5 min.

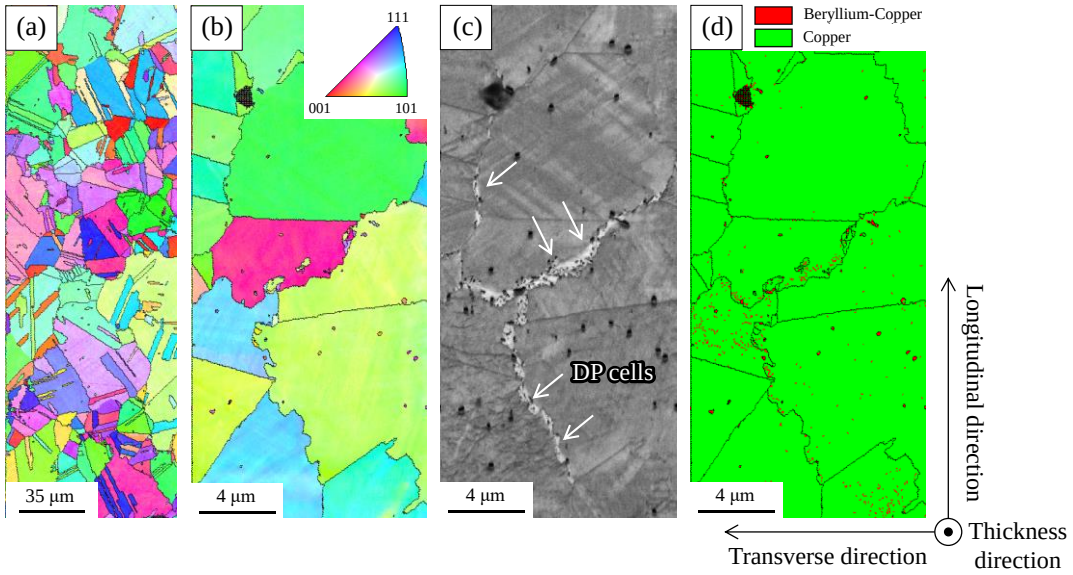


Fig. 5-1 Undeformed microstructure of CuBe-AT as obtained by SEM-EBSD: (a) crystallographic orientation map of broad area; (b) crystallographic orientation map in higher magnification; (c) corresponding IQ map; (d) phase map.

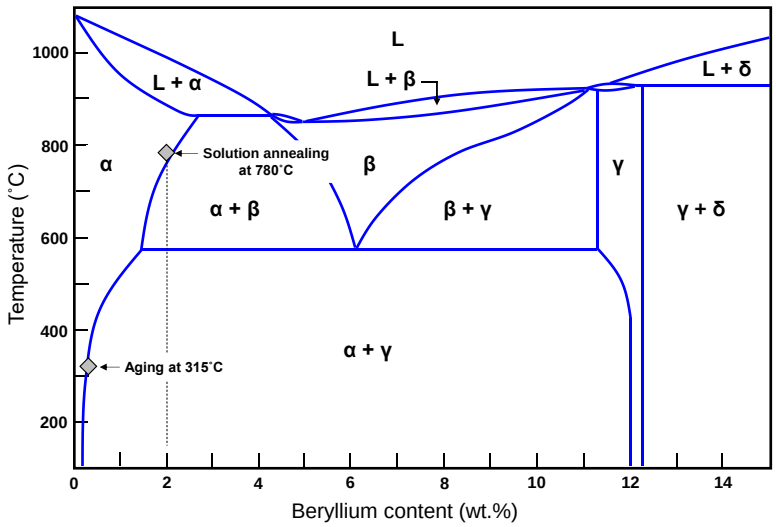


Fig. 5-2 Phase diagram of Cu-Be binary system provided by Copper Development Association, CDA (reconstructed) [21].

5.2.2 実験方法および試験片形状

本研究ではベリリウム銅 25 合金の耐水素脆化特性を評価するため，同合金中への水素の侵入特性を調査するとともに，高圧水素ガス中において SSRT 試験，疲労寿命試験および ASTM 規格に基づいた疲労き裂進展試験と破壊靭性試験を行った．以下に各実験の詳細な手順を示す．

◆水素固溶度と拡散係数の測定

供試材中への水素の固溶度と拡散係数の測定は，材料を 100 MPa，270˚C の水素ガス中に 540 時間曝露して水素をチャージし，その後の水素の放出特性を調べることにより行った．これらの水素侵入特性分析用の試験片は円柱形状であり，直径を 8 mm とし，厚さを 1 ~ 3 mm の間で変化させたものを用いた．高圧水素ガスへの曝露後，水素固溶度算出のために試験片中の水素濃度をガスクロマトグラフィー方式の TDA を用いて測定した．測定時の温度範囲は 25 ~ 800˚C であり，昇温速度は 100˚C/h である．試験片からの水素の脱離を防止するため，水素ガス曝露終了から TDA 測定開始の期間は，試験片を–85˚C の冷凍庫中に保管した．また，測定した水素量からの水素固溶度の算出には，第 3 章で示した式(3.5) ~ (3.7)を用いた．

一方で水素拡散係数の算出にあたっては，水素チャージした試験片を TDA 内で一定温度に保持し，放出水素量と保持時間の関係を理論式でフィッティングする Yamabe らの手法[42]を用いた．水素ガス曝露によって円柱試験片中に水素が飽和していると仮定すれば，一定温度下での試験片中の残留水素濃度 C_{HR} の変化は Demarez らの式により以下のように与えられる[43]．

$$\frac{C_{\mathrm{HR}}}{C_{\mathrm{HS}}}=\frac{32}{\pi}\left\{\sum_{n=0}^{\infty}\frac{\exp\left[-(2n+1)^2\pi^2 Dt_R/z_0^{\,2}\right]}{(2n+1)^2}\right\}\times\left\{\sum_{m=1}^{\infty}\frac{\exp\left[-D\beta_m^{\,2}t_R/r_0^{\,2}\right]}{\beta_m^{\,2}}\right\} \tag{5.1}$$

ここで，C_{HS} は飽和水素濃度，D は水素拡散係数，t_{R} は水素放出開始からの経過時間，z_0 は試料の厚さ，r_0 は試料の半径，β_{m} は 0 次ベッセル関数の根である．水素固溶度の測定から求められた上記水素チャージ条件下での飽和水素量 C_{HS} と TDA 測定中の放出水素量の差から，試験片中の残留水素量 C_{HR} を算出し，残留水素量と経過時間の関係を式(5.1)で最小二乗フィッティングすることによって水素拡散係数を求めた．また，これらの TDA 測定における保持温度は 241˚C, 271˚C および 291˚C の 3 通りとした．

一方で TDA 測定における高温保持は，ベリリウム銅合金において析出物形態の変化をもたらし得ることにも注意しておかなければならない．Yamabe らは先行研究において，30%の引抜き加工後に析出強化処理を施したベリリウム銅合金 25 に対して 100 MPa，270˚C の水素ガス中で 500 時間の水素チャージを行ったところ，過時効（析出物の粗大化）が生じたことにより未チャージ材よりも 5%ほど引張強さが低下することを報告している[3]．本研究においても，特に熱処理時の時効温度（315˚C）に近い，あるいはそれを超える温度にて TDA 分析を行った際には，測定される水素固溶度や拡散係数の値は少なからず過時効の影響を受けているものと推察される．

◆引張試験

平滑丸棒試験片を用いた引張試験を，大気中および 115 MPa 水素ガス中にて行った．試験温度はいずれも室温である．Fig. 5-3 (a)に，引張試験片の形状と寸法を示す．試験片の平行部表面には，エメリー研磨およびダイヤモンドペーストを用いたバフ研磨による鏡面仕上げを施し，間隔 24 mm の標線を導入した．また，試験片の採取方向は軸方向と母材の長手方向が一致する向きとした．大気中での引張試験にはオートグラフを，また水素ガス中での試験には 120 MPa 水素ガスチャンバー付きの油圧サーボ疲労試験機を用いた．圧力容器内に導入する水素ガスの純度は 99.999% (5N)であり，試験水素ガス中の酸素濃度は 1.0 vol. ppm 以下であることが過去の実績から確認されている[44]．試験中のクロスヘッドスピード *CHS* は大気中と水素ガス中においてそれぞれ 0.0167 mm/s および 0.0015 mm/s とした．第 4 章でも述べたように，水素ガス中引張試験における引張ひずみの測定には，ひずみゲージのドリフトの問題から特殊な伸び計が必要となる．したがって本章における引張試験においても第 4 章と同様に，試験片の伸びは試験機のストローク変位を用いて評価した．試験後には，SEM を用いて破面を観察した．

◆疲労寿命試験

平滑丸棒試験片を用いた引張圧縮疲労試験を大気中と 115 MPa 水素ガス中にて行い，応力振幅 σ_a と破断繰返し数 N_f の関係（*S-N* 特性）に及ぼす水素の影響を評価した．試験における応力比は $R = -1$，周波数は $f = 1$ Hz，温度は室温とし，負荷波形はサイン波とした．Fig. 5-3 (b)に，疲労寿命試験片の形状と寸法を示す．これらの試験片の平行部表面には，引張試験片と同様の手順にて周方向の傷がないように鏡面研磨を施した．通常，疲労寿命試験では負荷繰返し数 10^7 回までの疲労試験を実施し，試験片が破断しないときの応力振幅の値を疲労限度 σ_w として評価する．しかしながら，周波数 1 Hz の下で 10^7 回の疲労試験を完了するには 4 か月程度の時間を要し，高圧水素ガス中での材料試験コストを考慮すると現実的ではない．そこで，水素ガス中での試験に関しては，2×10^6 回の負荷後に試験片が非破断の場合，そこで試験を中途終了した．さらに大気中の試験についても試験時間の短縮のため，2×10^6 回にて非破断の場合は周波数を 10 Hz へと変更し，その後破断もしくは 10^7 回まで試験を継続した．また，$R = -1$ の引張圧縮疲労試験においては，試験片軸と試験機の荷重軸との僅かな誤差により，測定される疲労寿命が著しい影響を受けることが想定される．本研究での疲労寿命試験では，Fig. 5-3 (b)に示す試験片の φ13 mm 部分に 90˚毎に 4 か所，試験片の軸方向に沿ってひずみゲージを貼付し，–1 kN の圧縮荷重を負荷した際に試験片軸のブレがないように，試験片取付け時に軸心の調整を行った．

◆疲労き裂進展試験

ASTM-E647[45]に準拠した疲労き裂進展試験を，荷重振幅 ΔP 一定の下で大気中と 115 MPa 水素ガス中にて行った（ΔP 一定試験）．試験における応力比は $R = 0.1$，周波数は大気中において $f = 10$ Hz，水素ガス中では $f = 1$ Hz である．Fig. 5-3 (c)に疲労き裂進展試験用の CT 試験片の形状と寸法を示す．これらの試験片は，母材の長手方向とき裂進展方向が一致するように採取した．応力拡大係数やき裂長さの算出を含め，その他の実験方法に関しては 2.2.2 節で述べたものと同様である．また ΔP 一定試験に加え，き裂進展速度に及ぼす試験周波数の影響を調べる目的で，ΔK 値を 20 MPa·m$^{1/2}$ で一定に保ったまま周波数を 0.01 ~ 10 Hz の間で変化させる ΔK 一定試験を大気中，0.7 MPa 窒素ガス中および 115 MPa 水素ガス中にて実施した．ΔP 一定試験を終えた試験片については，試験後大気中での疲労負荷により試験片を分断し，SEM による破面観察を実施した．また，ΔK 一定試験に使用した試験片については，試験片を板厚中央部に沿って切断し，き裂周辺を研磨の後に EBSD を用いた結晶学的き裂進展経路の分析を実施した．

◆平面ひずみ破壊靭性試験

ASTM-E399[46]に基づく破壊靭性試験を大気中と 115 MPa 水素ガス中にて行い，平面ひずみ破壊靭性値 K_{Ic} に及ぼす高圧水素ガス環境の影響を評価した．Fig. 5-3 (d)に，破壊靭性試験用 CT 試験片の形状と寸法を示す．試験片表面近傍における平面応力領域を取除き，破壊靭性値の試験片板厚依存性を最小化するため，試験片の両面には深さ 1.1 mm のサイドグルーブを，機械加工ノッチ先端からマクロなき裂進展方向に沿って加工した．破壊靭性試験に先がけ，すべての試験片には大気中にて $\Delta K = 15$ MPa·m$^{1/2}$，$R = 0.1$，$f = 10$ Hz での疲労負荷により $a_0/W = 0.5$ となるまで疲労予き裂を導入した．ここで，a_0 は予き裂長さである．

破壊靭性試験は，予き裂導入後の試験片に各試験環境下で一方向の引張負荷を与えることにより実施した．負荷中の試験機のクロスヘッドスピードは $CHS = 0.0002$ mm/s とし，試験は不安定き裂伝播が生じ荷重値の急激な低下が起こるまで継続した．平面ひずみ破壊靭性値 K_{Ic} の算出は以下の式により行った．

$$K_{Ic} = \frac{P_Q(2+a_0/W)}{\sqrt{BB_N W}(1-a_0/W)^{3/2}}[0.886+4.64(a_0/W)-13.32(a_0/W)^2+14.72(a_0/W)^3-5.6(a_0/W)^4] \quad (5.2)$$

ここで，P_Q は不安定き裂伝播が生じる直前の最大荷重，B_N はサイドグルーブ底における試験片板厚である．疲労予き裂長さ a_0 の値は，試験片の両側面と，板厚方向に沿って試験片を 4 等分した位置におけるき裂長さを，破断した試験片の破面上から光学顕微鏡により測定し，その平均値として求めた．

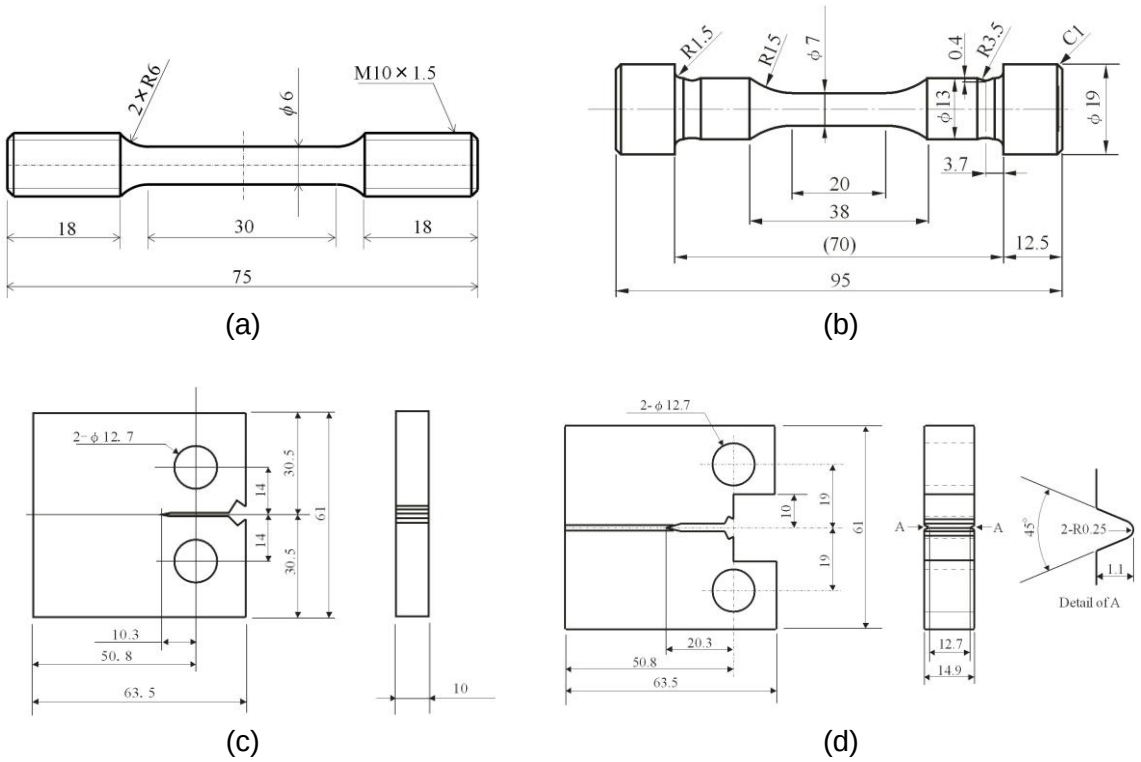


Fig. 5-3 Shapes and dimensions in mm of the specimens for mechanical tests; (a) smooth, round-bar specimen for tensile tests; (b) smooth round-bar specimen for fatigue life tests; (c) CT specimen for fatigue crack growth tests; (d) CT specimen with side grooves for fracture toughness tests.

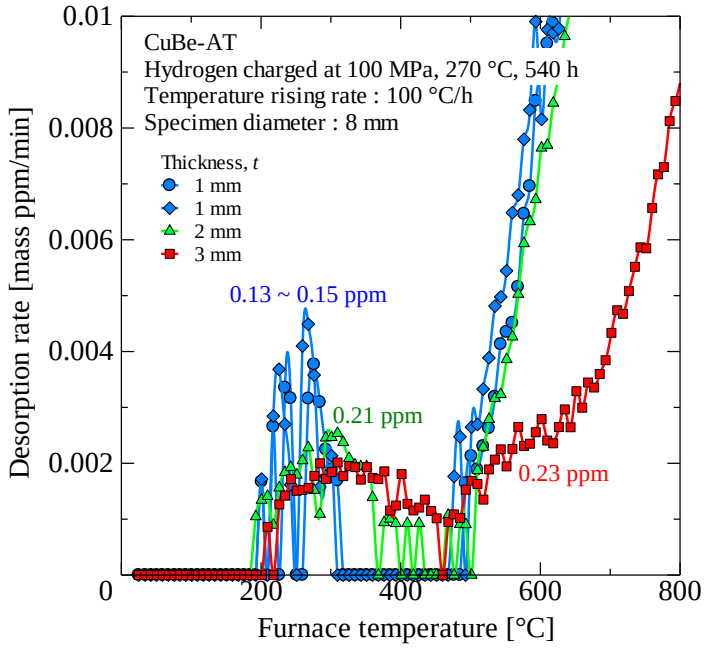


Fig. 5-4 Hydrogen desorption profiles from the cylindrical specimens with different thicknesses exposed to high-pressure hydrogen gas at elevated temperature, measured via TDA.

5.3 実験結果および考察

5.3.1 水素固溶度および拡散係数

Fig. 5-4 に，100 MPa，270˚C の水素ガス中に 540 時間曝露した厚さ 1 ~ 3 mm の円柱状試験片（直径 8 mm）からの TDA 水素放出スペクトルを示す．いずれの試験片においても 200˚C 前後から水素の放出が見られ，500˚C 付近で一度放出が停止した後に再び 800˚C にかけて急激な水素放出が確認された．ここではこの 500˚C 付近以降の急激な水素放出を測定時のバックグラウンド水素とみなし，一度放出水素量がゼロとなった点までを材料中に含まれる固溶水素とみなした．また，図からも分かるように，試験片板厚の低下に伴って，TDA にて測定される侵入水素量は僅かに減少した．この特異な現象の要因は明確にはなっていないが，厚さの小さいサンプルでは水素チャージ終了から TDA 分析開始までの期間に水素が脱離してしまったことが原因として考えられる．そこで本研究では，厚さ 3 mm のサンプルにおける水素量 0.23 wt. ppm を，上記水素チャージ条件におけるこの材料の飽和水素濃度 C_{HS} とし，水素固溶度の算出と式(5.1)によるデータフィッティングに用いた．

Fig. 5-5 に，本研究で測定されたベリリウム銅合金（AT 材）の水素固溶度と水素拡散係数のアレニウスプロットを，従来研究で報告されている純銅および銅合金[47–53]，300 系のオーステナイト系ステンレス鋼[42,54]，および純鉄[55]のデータとともに示す．また同図には比較のために，Yamabe らによる 30%引抜き加工を施したベリリウム銅合金（以後 HT 材とし，図中では CuBe-HT と表記）のデータ[3]も併せてプロットした．Fig. 5-5 から読み取れるように，AT 材における水素固溶度と水素拡散係数は他の銅合金の特性と非常によく一致しており，特に水素固溶度については多量の水素を吸蔵するオーステナイト系ステンレス鋼に比べると 2 オーダー以上小さい．また，本研究で用いた AT 材の結果は Yamabe らが用いた HT 材の結果とも整合しており，引抜加工の有無による水素固溶度や拡散係数の有意な変化は確認されなかった．このことは，ベリリウム銅合金中の水素濃度と拡散速度が強加工による転位密度の増加や結晶粒微細化の影響をほとんど受けず，変形中であっても銅が本来持つ優れた耐水素侵入特性が保持されることを示している．

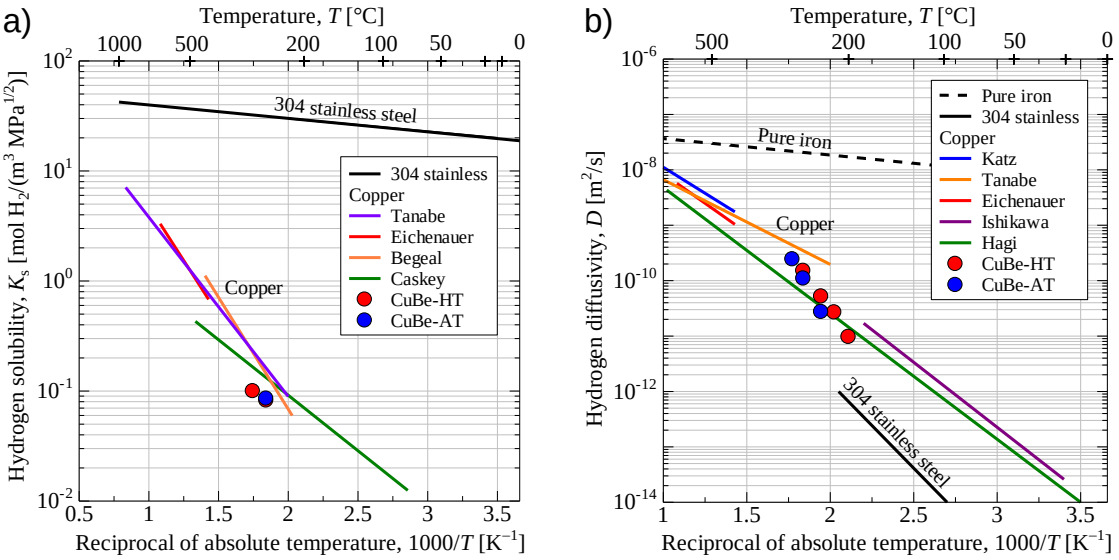


Fig. 5-5 Arrhenius plots of (a) hydrogen solubility and (b) diffusivity in CuBe-AT and CuBe-HT together with the data of various copper-based alloys [47–53], 300 series austenitic stainless steels [42,54] and a pure iron [55].

5.3.2 引張特性

Fig. 5-6 に，AT 材の大気中と 115 MPa 水素ガス中における引張試験中の公称応力と試験機ストローク変位の関係（応力-ストローク線図）を示す．また図中には，測定された引張強さ σ_B と絞り値 φ を併せて示した．大気中における引張強さと絞り値はそれぞれ 1232 MPa および 13.0%であった．一方，115 MPa 水素ガス中における値はそれぞれ 1266 MPa および 13.6%であり，本供試材において水素ガス中での引張強さや延性の低下は全く確認されなかった．この結果は，先行研究における HT 材の結果[3]，ならびに Louthan らや NASA が 69 MPa 水素ガス中で取得したデータ[4,6]と同様である．

Fig. 5-7 には，ヘリウムガス中に対する種々の金属材料の 69 MPa 水素ガス中での相対引張強さ（Relative tensile strength; RTS）および相対絞り（Relative reduction in area; RRA）を評価した NASA のデータベース[6]と，本研究での結果を併せて整理したグラフを示す．また，同図には Yamebe らによる HT 材，および 30%引抜き加工後に時効処理を施していない予ひずみ入り溶体化処理材（H 材）の結果[3]を併せてプロットしている．RTS に関して，ベリリウム銅合金における特性は，他の Fe，Ni，Al，Ti 系の合金におけるトレンドと同様の傾向を示した．その一方で，多くの引張強さ 1000 MPa 以上の材料が極めて低い RRA 値を示すのに対し，本研究で用いた AT 材や Yamabe らの研究で用いられている HT 材は，引張強さが 1200 MPa を超えるにも関わらず水素ガス中で一切の延性低下を示しておらず，同程度の強度レベルを有する他の金属材料と比較しても突出した耐水素性の高さが伺える．

Fig. 5-8 に, AT 材の大気中と 115 MPa 水素ガス中における引張試験後の破面の SEM 像を示す．Yamabe らは時効前に引抜き加工を施したベリリウム銅合金 HT 材の破面が引張軸に対して傾斜したせん断型の破壊となることを報告している[3]．一方で本研究で用いた AT 材では，いずれの環境下においても破面はせん断型や，あるいは延性材料によく見られるカップアンドコーン型でもなく，引張軸に対して垂直な平坦破壊であった（Fig. 5-8 (a)(e)）．また，これらの平坦な破面の外周部には微小なせん断縁（シアーリップ）の形成が認められた．このような同一材料におけるマクロな破壊様式の相違は，引抜加工による結晶方位配向および集合組織の有無によって生じたものであると考えられる．AT 材のような配向の無い組織をもった材料中ではランダムなすべり系の活動によって変形が生じるのに対し，集合組織を有する材料では変形が特定のすべり系へと集中する．Fang らと Ibrahim らは ECAP（Equal channel angular pressing）加工によって集合組織を導入した Al-Cu および Al-Mg 合金において，せん断破壊が促進されることを報告している[56–58]．Fig. 5-8 (b)(f)は，大気中と水素ガス中それぞれにおける破面中央部近傍の拡大像である．比較的低倍率で観察した場合，破面中央部の破面様式は粒界破壊のように見受けられるが，Fig. 5-8 (c)(g)に示すように，これらの粒界破面をより詳細に観察すると，粒界上には微細なディンプルパターンが明瞭に認められた．これと類似の粒界破面上への微細なディンプルの形成は，本研究の供試材と近い Cu-2%Be 合金[59]や，その他の Fe および Al ベースの析出強化型合金[60,61]においても確認されている. 小椋らは Al-Zn-Mg 合金の引張破壊挙動に関して詳細な調査を行い，粒界上へのミクロなディンプルの生成に関して, 粒界に沿って形成された無析出帯（Precipitation free zone; PFZ）内部での局所的な塑性変形の重要性を指摘している[60]．すなわち，Al-Zn-Mg 合金のような粒界析出物を生成する合金においては，粒界に沿って数 100 nm 程度の析出物が疎な層が形成され，粒界析出物を起点として発生したボイドがこの局所的に軟化した領域内で優先的に成長してマクロな粒界破壊を引き起こす．一方でベリリウム銅合金においては先にも述べたように, 粒内での連続析出と同時に粒界から不連続析出セルが形成され，この不連続析出セルの存在は材料を軟化させることが知られている[36]．本合金のミクロな引張破壊機構に対する不連続析出セルの役割を調べた研究例は見当たらないが，Fig. 5-1 に示したように本研究での供試材中にも粒界に沿う不連続析出セルの存在が見受けられることから，Al-Zn-Mg 合金と同様に粒界析出相内部での優先的な変形が，粒界上へのミクロなディンプル形成をもたらしているのではないかと推定される．また Fig. 5-8 (d)(h)に示すように，破面外周のシアーリップ部では最終的なせん断破壊による伸長ディンプルの形成が見られた．いずれにせよ，大気中と水素ガス中でのこれらの破面様式に変化は認められず，マクロな引張特性に加えて，ミクロな破壊形態にも水素ガス環境が影響を及ぼさないことが明らかとなった．

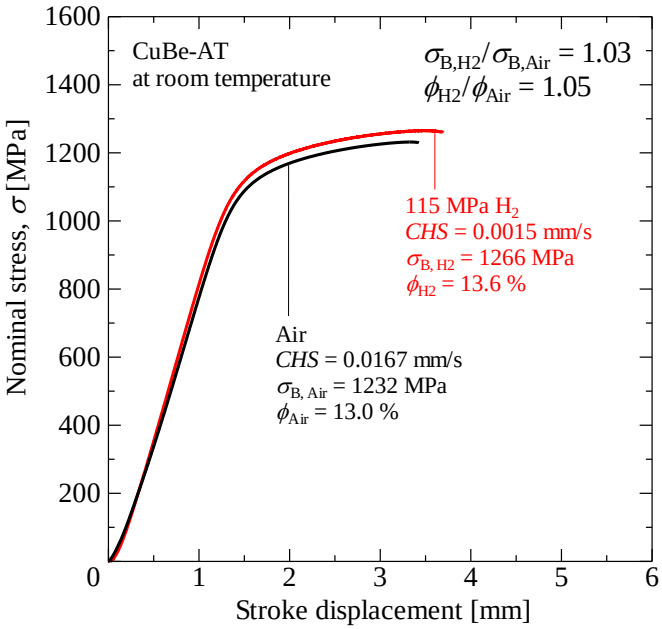


Fig. 5-6 Nominal stress-stroke displacement curves of CuBe-AT in tensile tests performed in laboratory air and in 115 MPa hydrogen gas at room temperature. The σ_B and φ values measured in each environment are indicated together.

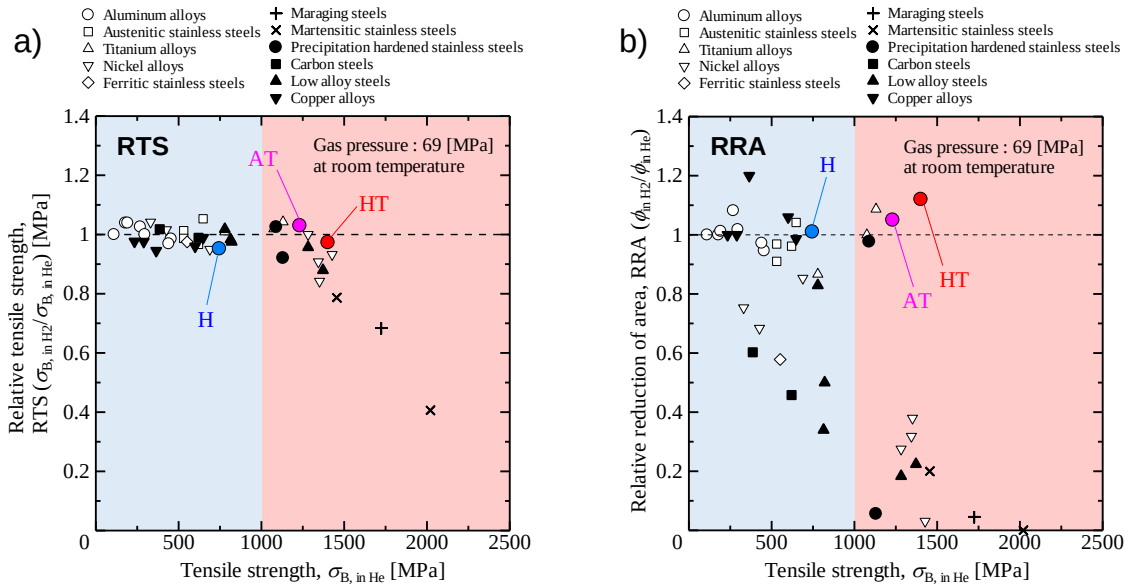


Fig. 5-7 (a) Relative tensile strength (RTS) and (b) relative reduction in area (RRA) values of various metallic materials in high-pressure hydrogen gas as a function of the tensile strength in inert environment studied by NASA[6]. The data of CuBe alloys are indicated together.

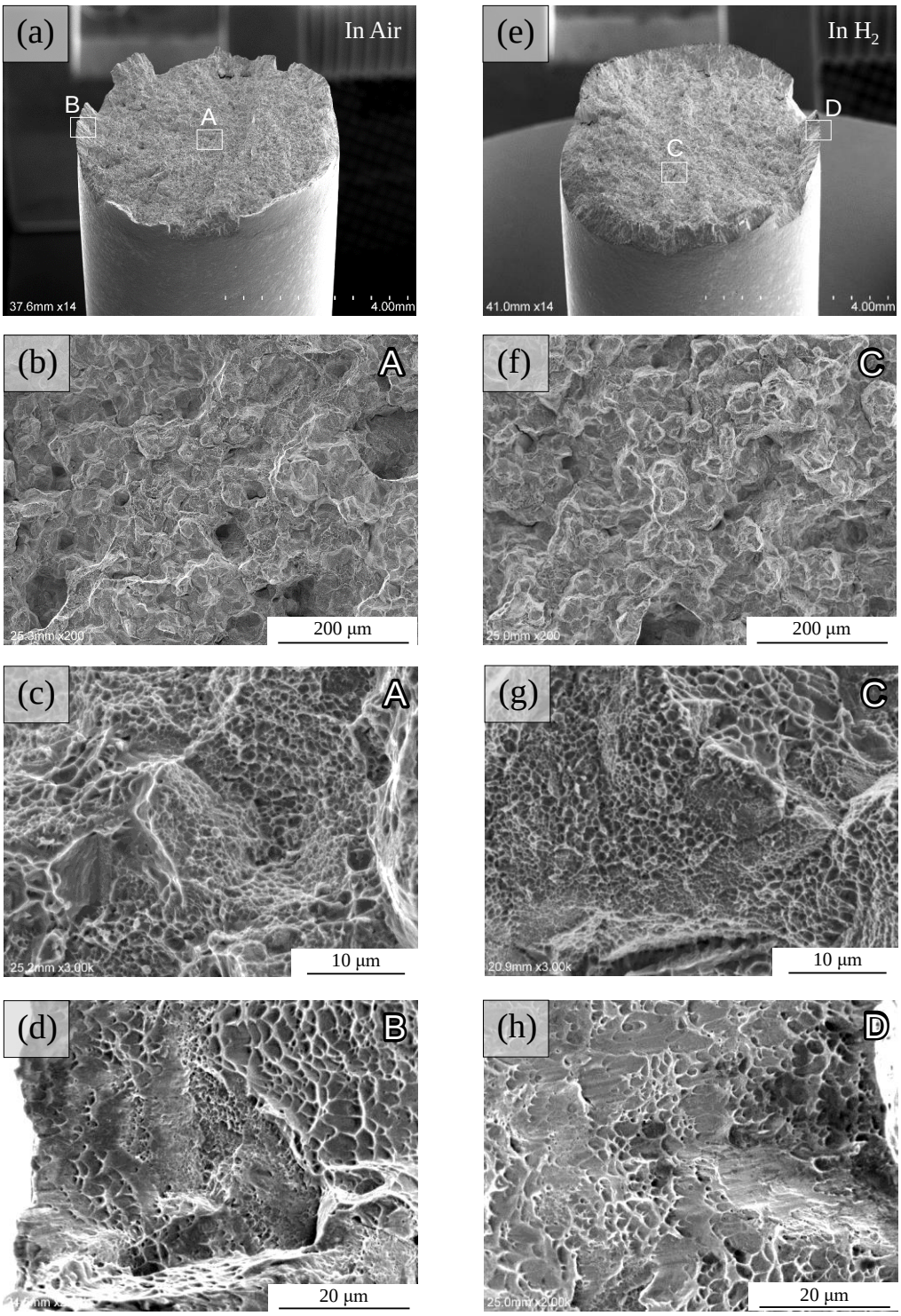


Fig. 5-8 SEM images of tensile fracture surfaces (a)~(d) in air, and (e)~(h) in 115 MPa hydrogen gas. (b) and (c) are magnified images of region A in (a), whereas (f) and (g) show the magnification of region C in (e). (d) and (h) are the details of outer circumference region B in air and D in 115 MPa hydrogen gas, respectively.

5.3.3 *S-N*特性

Fig. 5-9 に，AT 材の大気中と 115 MPa 水素ガス中における *S-N* 線図を示す．同図において，非破断となった試験片については黒色の矢印を付して示した．一般に，炭素鋼や低合金鋼のような水素に対して鋭敏な材料では，水素ガス中で疲労寿命試験を行った際に顕著な寿命低下が見られることが報告されており，その低下量は高応力振幅域（短寿命域）ほど顕著になる[44,62]．このような短寿命域での寿命低下は，第 2～4 章の研究対象でもあった水素による疲労き裂進展の加速現象[63,64]が主な要因であると考えられている．一方でベリリウム銅合金ではその傾向に反し，短寿命域と疲労限度近傍の長寿命域の両方において，水素ガス中での寿命低下は確認されなかった．また特に有限寿命域に関して，115 MPa 水素ガス中の疲労寿命は大気中よりもやや長くなる傾向にあった．このような水素ガス中における疲労寿命特性の僅かな向上については，後に本合金の疲労き裂進展特性に基づいて考察する．

しかしながらここで，本研究で用いた AT 材が 1200 MPa 程度という非常に高い引張強さを有する一方で，疲労寿命試験における疲労限度（10^7 回耐久限度）の値は 200 MPa 付近という低い値を示していることに注目されたい．通常用いられる鉄鋼材料等において，$R = -1$ の疲労試験で得られる疲労限度の値は，引張強さの 50%程度となることが一般則として知られているが，AT 材における疲労限度 σ_w と引張強さ σ_B の比率（疲労限度比）は，$\sigma_w/\sigma_B = 0.16$ であった．このような極めて低い疲労限度比がベリリウム銅合金に特有のものなのか，あるいは他の合金においても共通する特性なのかを判断するために，ここでは FCC 系の析出強化型合金に関して現存する $R = -1$ での疲労試験データ[65–67]と，本研究における AT 材の結果とを比較した．Fig. 5-10 に，物質材料研究機構（National Institute for Materials Science, Japan; NIMS）による Ni 基超合金 Inconel 718 の結果[65]，WADC（Weight air development center）によるアルミニウム合金 7075-T6 の結果[66]，および Goto らによる Cu-Ni-Si 合金の結果[67]をベリリウム銅合金 AT 材の *S-N* 線図と比較した結果を示す．同図において，縦軸は試験における応力振幅 σ_a の値を各材料の引張強さ σ_B の値で無次元化した（正規化 *S-N* 線図）．図から容易に読み取れるように，これらの析出強化型合金における正規化 *S-N* 線図は大きなばらつきもなく 1 つの狭いバンド中に収まり，疲労限度比の値は 0.2 付近へと収束した．すなわち，本研究で見られた 0.16 という低い疲労限度比は，ベリリウム銅合金において特有のものではなく，多くの析出強化型合金に対して共通するものであることが同図から結論される．

ベリリウム銅合金の大気中での *S-N* 特性に関しては，Bonfield，Lloyd と Loretto，および Pang らにより広範な研究が行われてきた[68–70]．彼らはいずれも幅広い加工条件や熱処理条件により製造されたベリリウム銅合金に関して引張試験中の材料特性と疲労強度特性とを比較し，引張特性の向上が必ずしも疲労強度の向上へと結びつく訳ではないことを結論している．Table 5-2 に，これら 3 つの先行研究において得られている引張試験および疲労試験のデータをまとめた．なお，Lloyd と Loretto および Pang らの疲労試験における負荷モードが引張圧縮であるのに対し，Bonfield らの研究では曲げ疲労試験が用いられている．純銅における $R = -1$ での疲労限度の値は 50～80 MPa 程度であることが Murphy の研究によって報告されている[71]が，溶体化処理のみを施したベリリウム銅合金（Table 5-2 中，材料番号 G および I）では純銅の 2 倍程度まで疲労限度の値が上昇している．これは，Cu 中に過飽和に固溶している Be が転位の運動抵抗として働いている（固溶強化）ためであると考えられる．また，時効前に冷間加工を施した材料（A～F）の疲労限度はいずれも 300 MPa 付近であり，溶体化処理のみの材料と比較すると大幅な疲労強度の向上が見られる．一方で，本研究で用いた AT 材にも近い，溶体化処理後にそのまま時効処理を施した材料（H および K）では本研究の結果に近い疲労限度比の値が得られており，また溶体化処理材との疲労限度値の有意差も確認されない．すなわち，溶質元素による固溶強化や予ひずみの導入による転位密度増加が銅の疲労限度向上に大きく寄与するのに対し，析出物の分散による高強度化は疲労特性の向上に対してほとんど意味をなさないことがこれらの一連の結果から伺える．

Bonfield は析出物の形態（G.P.zone，γ’，γ）を変化させた種々のベリリウム銅合金における引張試験中の微小降伏応力（塑性ひずみ 2×10^{-6} に対応する応力）を測定し，その値が析出物形態に依存しないことを示した[68]．彼はこの微小ひずみを，析出物が疎な領域における優先的な転位運動がもたらすものであるとし，疲労限度が析出物の存在に影響を受けないという実験事実と結

び付けている．また，Lloyd と Loretto も Bonfield の説を支持し，粒界析出層やそれに隣接する PFZ を観察して上述の析出物が疎な領域が粒界近傍であることを指摘している[69]．また，彼らは予ひずみで導入された転位について，疲労負荷中の他の転位の運動を阻害するとともに，時効中の析出物分布を均一化し，析出物が疎な領域の形成を抑制する効果があると述べている．一方で第 4 章でも述べたように，一様に分布している析出物と転位との相互作用にはカッティング機構とオロワンのバイパス機構の 2 種類があることが知られており，これらの現象が析出強化材料の疲労特性に及ぼし得る影響についても考慮しなくてはならない．基本的に BCC および FCC 系材料における疲労き裂の発生は非可逆的な転位すべりによる固執すべり帯（Persistent slip band; PSB）の生成と関係しており[72]，銅においても例外ではないことが Wang らによって報告されている[73]．純金属や固溶体金属中の PSB は複数の平行な主すべり面上を運動する刃状転位間の双極子形成と，残された転位ループ上のらせん成分による交差すべり，消滅というプロセスの繰り返しによって形成され，刃状転位双極子の束であるベインと転位密度の低いチャネルが等間隔に配列したラダー状の構造を持つ[72]．これに対し，特に析出物と転位の相互作用がカッティング機構によるものである場合，すべり面上の析出物を転位がカットすることによって転位の運動抵抗が局所的に低下することに加え，交差すべり面での転位の移動距離が析出物の存在によって制限されることから，PSB の形成は 100 nm 以下の非常に希薄な領域へと局所化する．析出強化材料における PSB 形成機構は Differt らによってモデル化されており[74]，また Shin らは転位動力学計算を用いて上述の PSB 形成過程をシミュレーションで実証している[75]．さらに，Worthem らと Merrick は析出強化型 Ni 基超合金の低サイクル疲労試験において，変形帯内部の析出物が繰返しのせん断により破壊され，母相中へと再溶解することを指摘している[76,77]．すなわち，変形の局所化した PSB 内部では，継続的な析出物のカッティングによって本来の強化能が失われるが故にせん断強度が母相と同等になることが想定され，結果として疲労強度に析出強化の影響が現れなかったというのが，今回得られた低い疲労限度比を説明するもう一つの可能性である．

ベリリウム銅合金において，変形中の析出物と転位との相互作用を直接的に観察した例は見当たらず，上記の 2 つの可能性のうちどちらが支配的となって析出強化材の疲労強度が決定されているのか現時点では結論できない．Fig. 5-11 には，本研究で用いた AT 材の 115 MPa 水素ガス中における疲労破面（σ_a = 715 MPa）の SEM 像を一例として示す．大気中で試験を行った試験片にも共通する特徴であったが，破面上の破壊起点と考えられる箇所の近傍には，Fig. 5-11 (b)に示すような無数の平坦なファセットが認められた．疲労破面における類似のファセット形成は，析出物と転位の相互作用がカッティング機構である Ni 基超合金[78]において報告されており[79,80]，焼鈍双晶に隣接する平行すべり面上での析出物のせん断によってき裂が発生することなどが TEM 観察により明らかとなっている[81]．破面上でのファセットの存在は，本研究で用いた AT 材においてもカッティング機構が支配的となって転位運動がもたらされていることを間接的に裏付けており，析出物のせん断による局所的な転位の運動抵抗の低下が，AT 材の低い疲労限度比の主要因であることを示唆するものである．なお，粒界近傍の軟化域が支配的となって疲労破壊が生じる際には，粒界破面が見られることが Lloyd と Loretto によって報告されている[69]．

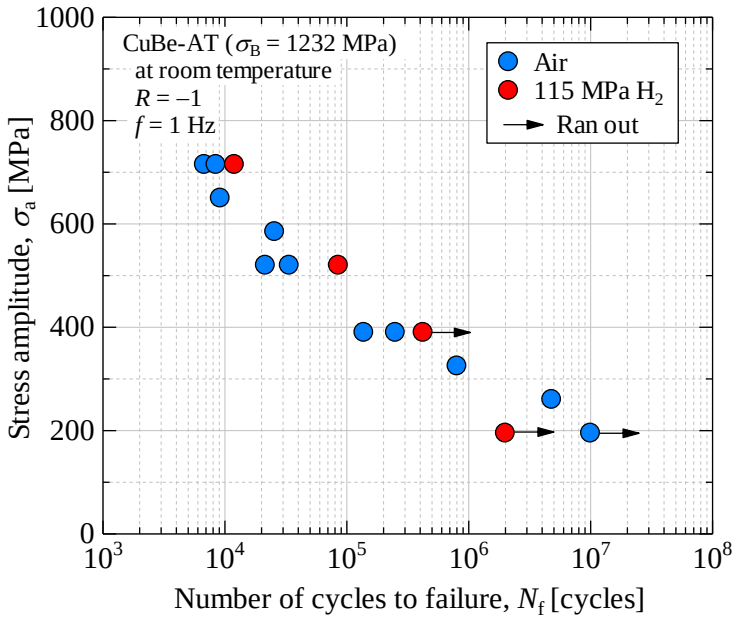


Fig. 5-9 Relationship between stress amplitude and number of cycles to failure (*S-N* diagram) of CuBe-AT as obtained in laboratory air and 115 MPa hydrogen gas at room temperature.

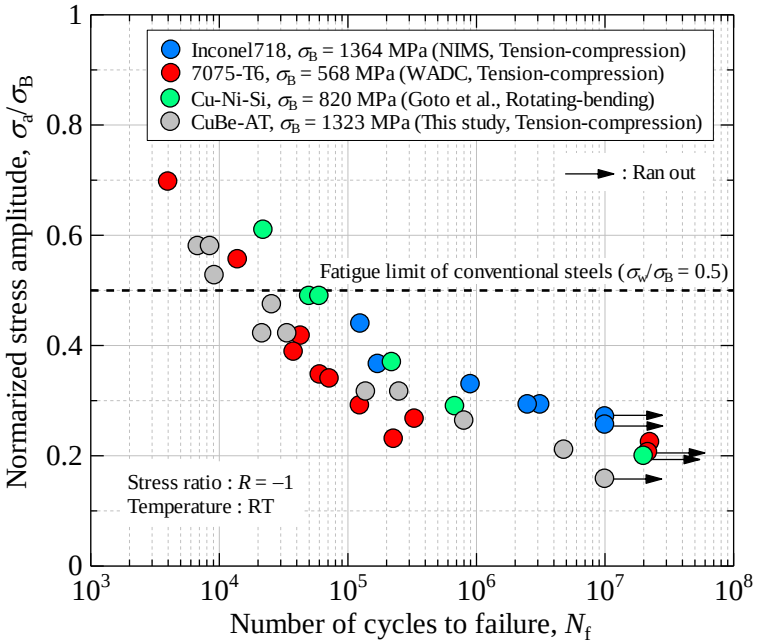


Fig. 5-10 *S-N* diagrams of four different precipitation-hardened FCC alloys at room temperature with fully reversed fatigue loading condition [65–67]. The vertical axis is normalized by tensile strength of each material.

Table 5-2 Literature data of the tensile properties and fatigue strength of beryllium-copper alloys with different mechanical and heat treatment [68–70].

Researcher	Alloy composition	Solution annealing	Pre-straining	Aging treatment	Precipitation states	Yield stress (MPa)	Tensile strength (MPa)	10^7 endurance limit (MPa)	Fatigue ratio σ_w/σ_B	Material No.
Bonfield (1972)	Cu-1.9Be-0.2Co	800˚C, 1 h	40% Cold reduction	-	-	482	723	345	0.48	A
				315˚C, 2 h	G.P. zone + γ'	792	1516	358	0.24	B
				315˚C, 24 h	γ'	723	1240	358	0.29	C
				425˚C, 24 h	γ	413	689	276	0.4	D
Lloyd & Loretto (1975)	Cu-1.8Be	800˚C	60% Cold reduction	327˚C, 0.3 h	No report	830	1017	300	0.29	E
				327˚C, 24 h		580	862	280	0.32	F
			-	-		460	549	140	0.26	G
			-	327˚C, 0.3 h		260	876	140	0.16	H
Pang et al. (2010)	Cu-1.93Be	780˚C, 0.3 h	-	-	No report	180	492	191	0.39	I
				280˚C, 0.3 h		828	1047	235	0.22	J
				220˚C, 1.5 h → 320˚C, 2 h		1135	1274	185	0.14	K
		-	As hot-forged	-		422	670	323	0.48	L

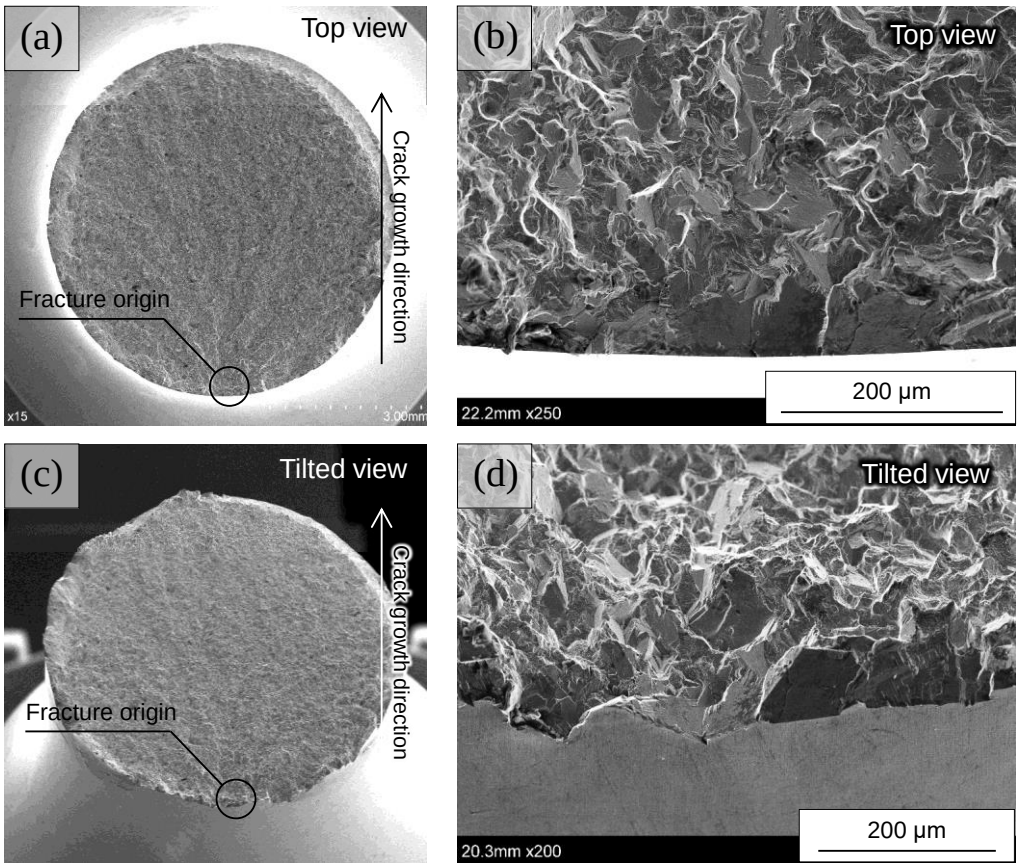


Fig. 5-11 SEM images of the fracture surface of CuBe-AT formed in tension-compression fatigue tests in 115 MPa hydrogen gas at stress amplitude of 715 MPa. (a) and (c) are the overview images of the entire fracture surface, whereas (b) and (d) are the magnified views around the fracture origin.

5.3.4 疲労き裂進展特性

◆Δ*P*一定試験

Fig. 5-12 に，大気中と 115 MPa 水素ガス中における疲労き裂進展速度 d*a*/d*N* と応力拡大係数幅 Δ*K* の関係を示す．同図中には比較対象として，NASA が大気中にて取得した同一規格材料（CDA-C17200）の疲労き裂進展試験データを併せてプロットした[82]．NASA の研究で用いられている供試材は溶体化処理後に 315 ~ 330˚C にて 3 時間の時効処理が施された直径 152 mm の円柱状であり，本研究の AT 材とほぼ同一の製造条件に該当する．また，試験片の採取方向はき裂進展方向が円柱の半径方向と一致する向き（C-R）および円柱の軸方向と一致する向き（C-L）の 2 種類であり，試験周波数は 1~50 Hz である．本研究の AT 材にて測定された大気中のき裂進展速度は NASA によるデータよりもやや遅い傾向を示したが，その差は僅かであり両者は特に Δ*K* = 8 ~ 20 MPa·m$^{1/2}$ の領域において良い対応を示した．NASA のデータでは Δ*K* = 25 MPa·m$^{1/2}$ 付近から急激にき裂進展速度が増大していることが見て取れるが，これは疲労試験中の K_{max} の値が材料の破壊靭性値（K_{Ic} ≈ 28 MPa·m$^{1/2}$ [82]）に達し，パリス則が成立する安定き裂進展域を逸脱したためであると考えられる．一方で，周波数 1 Hz における 115 MPa 水素ガス中のき裂進展速度は，今回試験を実施した全 Δ*K* 範囲において大気中の速度と相違はなく，第 2 章～第 4 章で対象としてきた材料と異なり，ベリリウム銅合金では高圧水素ガス環境が疲労き裂進展特性に対して一切の悪影響を与えないことが明らかとなった．

Fig. 5-13 に，Δ*K* = 15 MPa·m$^{1/2}$ および 25 MPa·m$^{1/2}$ に対応する，大気中と 115 MPa 水素ガス中における疲労破面の SEM 像を示す．疲労き裂進展試験において，AT 材の破面上には 2 つの主な特徴が観察された．1 つ目は疲労寿命試験における破壊起点近傍でも見られたような平坦なファセット状の破面，2 つ目は引張試験で見られたものと類似の，粒界上に細かなディンプルを伴った破面である．これらの 2 つの破壊様式の支配度は Δ*K* の値に依存して遷移した．すなわち，比較的低 Δ*K* 域（Δ*K* = 15 MPa·m$^{1/2}$）ではファセット状破面が（Fig. 5-13 (a)），高 Δ*K* 域（Δ*K* = 25 MPa·m$^{1/2}$）では粒界ディンプル破面が支配的（Fig. 5-13 (c)）となり，中間 Δ*K* 域ではこれら 2 つの破壊形態が混在する傾向が認められた．疲労き裂進展試験におけるファセット状破面の形成は Cu-1.8Be-0.2Co 合金を使った Rosenthal の研究[83]や，Inconel 718 を用いた Andersson と Persson の研究[84]で既に報告されており，ファセットの形成はすべり面（{111}）に沿うき裂進展に起因することが明らかとなっている．つまり，Δ*K* の小さい領域では先述の PSB の形成機構と同様に析出物の繰り返しのせん断によって特定のすべり面上に転位運動が固執し，すべり面に沿う破壊が誘起されたものと考えられる．その一方で Δ*K* が大きくなり，K_{max} の値が材料の破壊靭性値に近い領域では破壊様式が繰り返し負荷中におけるものから単一負荷中におけるものと類似の機構へと遷移し，結果として引張試験と同様の破面が観察されたものと思われる．いずれにせよ，これらの破壊様式そのものや破面形態と Δ*K* 値との関係性に水素ガス中での変化は見られず（Fig. 5-13 (b)(d)），マクロなき裂進展特性に加えて疲労き裂進展試験中のミクロな破壊形態も水素の影響を受けないことが確認された．

◆Δ*K*一定試験

第 1 章でのレビューや第 4 章での実験でも明らかにしたように，マルテンサイト鋼や Ni 基超合金など，引張強さが 1000 MPa を超えるような高強度材料では水素ガス環境下での疲労き裂進展速度に時間依存性が見られ，比較的速い負荷速度の下では加速が見られない場合であっても，0.01 Hz のような低周波数域では顕著な加速を示すことがある[85–87]．ここではベリリウム銅合金の水素ガス中における疲労き裂進展速度の時間依存性の有無を確認するため，中間 Δ*K* 域（Δ*K* = 20 MPa·m$^{1/2}$）において大気中と 115 MPa 水素ガス中で試験周波数を変化させる Δ*K* 一定試験を実施した．Fig. 5-14 に，Δ*K* = 20 MPa·m$^{1/2}$ における疲労き裂進展速度を試験周波数の関数として整理したグラフを示す．115 MPa 水素ガス中の 0.1 Hz におけるき裂進展速度は 1 Hz での進展速度に比べると僅かに増加したが，0.1 Hz と 0.01 Hz 間でのき裂進展速度に有意差は見られなかった．このことから，ベリリウム銅合金においては，周波数を遅くした場合であってもその疲労き裂進展特性に水素の悪影響は現れず，時間依存型破壊を生じないことが結論される．むしろ，水素ガス中のき裂進展速度はどの周波数下においても，大気中で計測されるき裂進展速度よりも遅くなる傾向にあった．このような水素ガス中で大気中よりもき裂進展速度が低下する傾向は，

S-N 線図上の有限寿命域で見られた水素ガス中での疲労寿命向上（Fig. 5-9）を矛盾なく説明している．

水素ガス中のき裂進展速度が大気中よりも低下する理由を説明する 1 つの可能性は，き裂先端新生面への酸素の吸着の有無である．Liang と Laird は純度 99.993%の酸素ガス中と乾燥アルゴンガス中で OFHC 多結晶における疲労き裂の発生と進展挙動を調べている[88]．彼らの報告によると，酸素の存在は銅中の疲労き裂発生に対して大きな影響は与えないが，その一方で結晶粒界に沿うき裂進展を助長して疲労寿命を低下させる．本研究では大気中に含まれる酸素が同様にしてベリリウム銅合金の疲労き裂進展特性に影響を与え得るかを調査するために，上記と同じ ΔK 一定試験を高純度（99.999%）の窒素ガス中においても実施した．その結果を Fig. 5-14 中に示す．想定通り，窒素ガス中における疲労き裂進展速度はすべての周波数において大気中よりも小さい値を示し，同様にして酸素濃度の極めて低い 115 MPa 水素ガス中の結果とも良い対応を示した．また，0.01 ~ 1 Hz でのき裂進展速度がほぼ一定の値を示すのに対し，5 ~ 10 Hz の高周波数域では窒素ガス中で測定されるき裂進展速度は低周波数側よりも低下した．このことは単位時間当たりのき裂進展速度と，き裂面への酸素吸着プロセスの競合を考えることによって説明されよう．つまり，低周波数域では窒素ガス中に不純物として含まれる微量な酸素が 1 サイクルの負荷中にき裂面へと吸着する十分な時間が与えられるのに対し，高周波数域ではき裂先端での酸化膜が十分に形成されないままき裂が進展する．同様の説明は，115 MPa 水素ガス中において 1 Hz でのき裂進展速度が 0.01 ~ 0.1 Hz におけるものよりも遅い現象にも適用できると考えられる．一方で，高周波数側でのき裂進展速度の低下は，窒素ガス中や水素ガス中よりも酸素濃度が桁違いに高い大気中においても確認された．このような大気中での試験周波数依存性をもたらす要因としては，酸素に加えてき裂面への水蒸気の吸着などが考えられる．しかしながら，Liang と Laird は湿潤アルゴンガス中における OFHC 中の疲労き裂進展速度の測定から，酸素とは対照的に水蒸気がき裂進展速度に対してほとんど影響しないことを示しており[88]，これらを含めた先行研究の結果から考えても，大気中における周波数依存性の原因については本研究の範疇では不明である．

ベリリウム銅合金における疲労き裂の進展経路と微視組織の対応，およびそれに及ぼす水素や酸素の影響を調べるため，ここでは ΔK 一定試験後の試験片について，板厚中央部断面の EBSD 観察を行った．Fig. 5-15 に，周波数 1 Hz における大気中，115 MPa 水素ガス中および 0.7 MPa 窒素ガス中のき裂断面の結晶方位マップを示す．大気中における疲労き裂は結晶粒内のすべり面，および結晶粒界をランダムに伝播していることが確認された（Fig. 5-15 (a)）．これらの粒内および粒界に沿うき裂進展パスはそれぞれ，Fig. 5-13 (a)(c)で観察されたファセット状の破面と，表面に微細なディンプルを伴った粒界破面を反映しているものと考えられる．一方で，Fig. 5-15 (b)(c)に示す 115 MPa 水素ガス中と 0.7 MPa 窒素ガス中のき裂に関しても，その伝播経路は粒内と粒界がランダムに混在したものであり，マクロなき裂進展速度が大気中よりも小さいことに反して，破壊様相に大気中との有意な差異は確認できなかった．このことから，本研究で用いた AT 材における疲労き裂の進展形態は，水素や酸素の有無にはほとんど影響を受けないことが結論される．Liang と Laird が報告した OFHC の結果[88]とは異なり，ベリリウム銅合金中で酸素が粒界に沿うき裂進展を促進するような傾向は認められなかった．

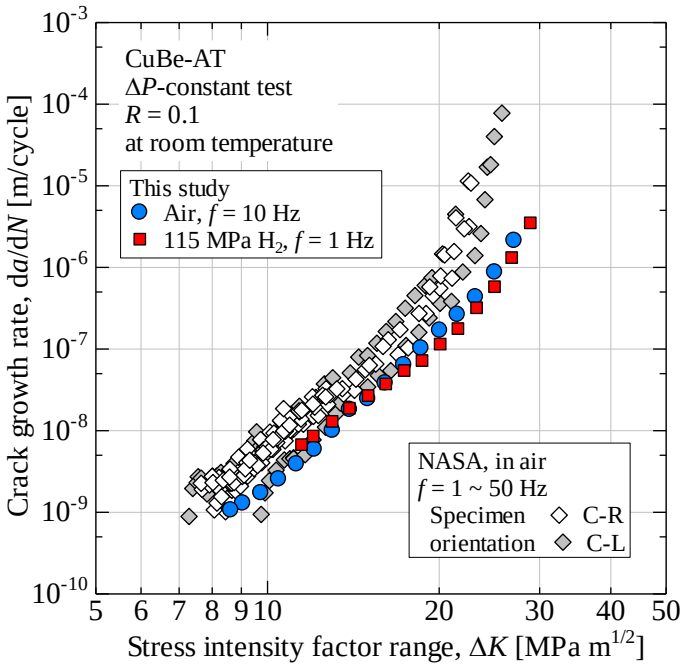


Fig. 5-12 Relationship between fatigue crack growth rate and stress intensity factor range of CuBe-AT in laboratory air and 115 MPa hydrogen gas at room temperature, together with the previously reported data of a similar material as obtained in air [82].

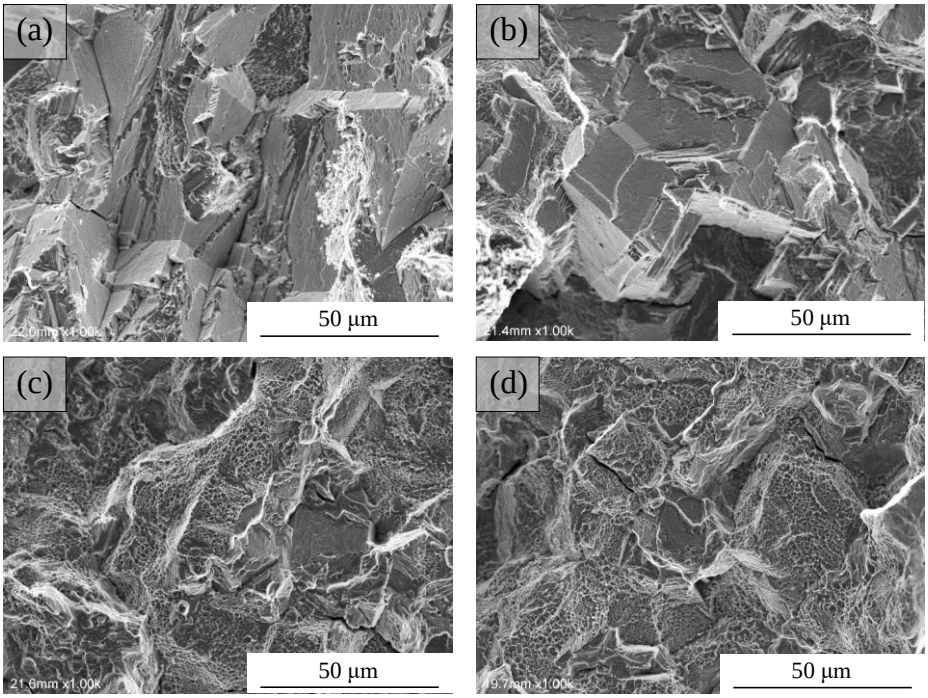


Fig. 5-13 SEM images of the fracture surfaces formed during the Δ*P*-constant tests of CuBe-AT: (a) in air at ΔK = 15 MPa·m$^{1/2}$, (b) in 115 MPa hydrogen gas at ΔK = 15 MPa·m$^{1/2}$, (c) in air at ΔK = 25 MPa·m$^{1/2}$, (d) in 115 MPa hydrogen gas at ΔK = 25 MPa·m$^{1/2}$. The crack growth directions are from bottom to top.

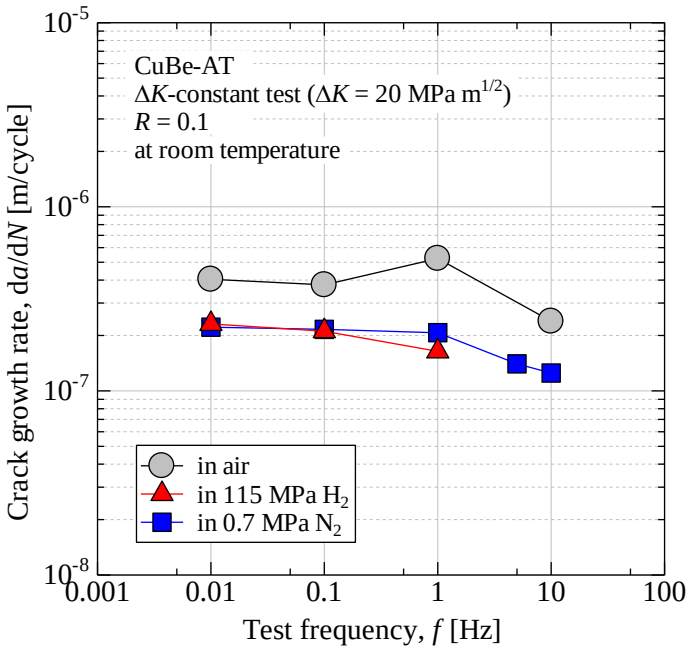


Fig. 5-14 Fatigue crack growth rates of CuBe-AT in air, in 115 MPa hydrogen gas and in 0.7 MPa nitrogen gas at ΔK = 20 MPa·m$^{1/2}$ as a function of test frequency.

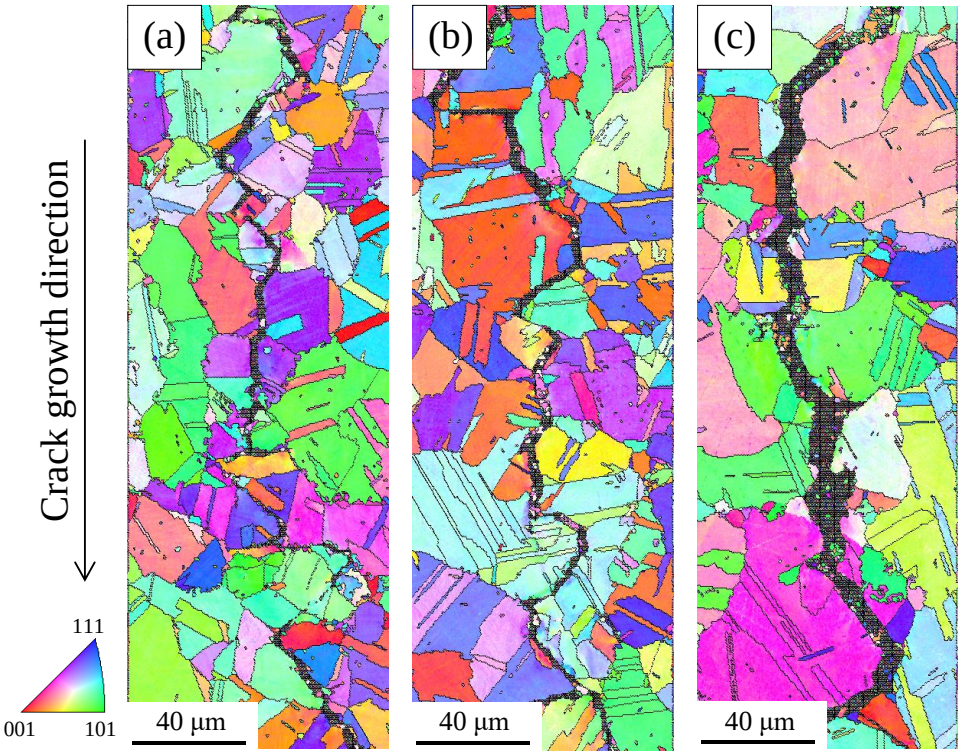


Fig. 5-15 Crystallographic orientation maps along the fatigue cracks formed during ΔK-constant tests at a test frequency of 1 Hz: (a) in air, (b) in 115 MPa hydrogen gas; (c) in 0.7 MPa nitrogen gas.

5.3.5 平面ひずみ破壊靭性値

本章の最後に，ベリリウム銅合金 AT 材の平面ひずみ破壊靭性値 K_{Ic} とそれに及ぼす高圧水素ガス環境の影響について，ASTM 規格 E399[46]に基づいて評価した．Fig. 5-16 に，大気中と 115 MPa 水素ガス中において測定された，試験荷重 P と荷重線上におけるき裂端開口変位 COD の関係を示す．これらの P-COD 応答における最大荷重点 P_{max}（P_Q）と，試験後に破面上で測定した疲労予き裂長さ a_0 の値から，式(5.2)に基づいて各環境下での K_{Ic} の値を算出した．図中に示すように，本研究での大気中における K_{Ic} の測定値は 29.7 MPa·m$^{1/2}$ である．NASA は同一規格材料（CDA-C17200）の CT 試験片を用いて大気中での破壊靭性値を 28 MPa·m$^{1/2}$ 程度と報告しており[82]，本研究における大気中の結果は，この NASA による先行研究の結果と非常によく一致している．これに対し，115 MPa 水素ガス中における K_{Ic} 値は 32.3 MPa·m$^{1/2}$ と算出され，測定値の僅かな誤差はあるものの，大気中における測定値と遜色のない値を示した．すなわち，引張特性や疲労寿命，疲労き裂進展特性が高圧水素ガス環境の影響を全く受けないことに加え，ベリリウム銅合金は破壊靭性の観点からも優れた耐水素脆化特性を有することが本節での実験により明らかとなった．

しかしながらここで，そのように破壊靭性値に対して水素の影響がない一方で，本合金における大気中の K_{Ic} 値は他の実用合金と比較した際に決して優れたものであるとは言えないことに注意されたい．Table 5-3 には比較として，米国 SANDIA 国立研究所がデータベースとしてまとめている，種々の配管・圧力容器用の炭素鋼や低合金鋼の大気中および水素ガス中における破壊靭性値[89]を抜粋して表記した．多くの鉄鋼材料における K_{Ic} 値が 100 ~ 200 MPa·m$^{1/2}$ であるのに対し，AT 材の K_{Ic} 値は先述のように 30 MPa·m$^{1/2}$ 程度であり，炭素鋼や低合金鋼における値に比べると著しく劣っている．また，炭素鋼や低合金鋼では水素ガス中において破壊靭性値（K_{IH}）が 50 ~ 100 MPa·m$^{1/2}$ 程度まで低下するが，そのような水素の影響を受けた破壊靭性値と比較しても，ベリリウム銅合金中の破壊靭性値は小さい．一般的な高圧ガス部材の設計においては，部材の内表面から発生した疲労き裂が肉厚を貫通する際の K 値を使用材料の破壊靭性値よりも小さく設定し，部材の破裂を防止する破壊前漏洩（Leak before break; LBB）評価が行われる[22,23]．この際，今回用いた AT 材のような低破壊靭性値の材料では，言うまでもなく LBB 判定を満たすための設計条件は厳しくなり，故にベリリウム銅合金を高圧水素ガス部材として今後幅広く利用していくためには，製造時の熱処理条件や合金元素の調整などにより，破壊靭性値を向上させる工夫が必要である．

ベリリウム銅合金における靭性や微視き裂の発生を抑制するための簡易的な手法に関する研究は，ここ最近数人の研究者によって行われてきた．Tang らは通常時効材（Normal aging; NA）および 2 段時効材（Interrupted aging; IA）という時効処理条件を変化させた 2 種の Cu-Be-Co-Ni 合金を用意し，熱処理条件の違いによる引張特性と破壊靭性の変化を調べている[41]．彼らの研究における NA 材は，320˚C，3 時間という本研究で用いた AT 材と同等の時効条件により製造されており，一方で IA 材は 320˚C，0.5 時間の時効後に 280˚C，6 時間という 2 段階の時効プロセスによって製造されたものである．Tang らの結果によれば，NA 材に対して IA 材の引張強さは 3%程度低い値を示すものの，一方で破断伸びと破壊靭性値はそれぞれ 17%および 18%改善される．このような時効処理条件の変更による延性と靭性の回復は，粒内における析出物分布の均一化と，粒界析出物の生成が抑制されたことに起因している．これに対し，Monzen らは 0.01 ~ 0.03%の微量な Mg を Cu-Be-Co 合金中に添加することによって粒界析出物の生成が抑制され，曲げ試験中の粒界破壊が抑制されることを示している[40]．すなわち，ベリリウム銅合金における延性や靭性を向上させるためには，結晶粒界に沿う析出層（不連続析出セル）の生成を抑制することが最も効率的な手法であることがこれらの先行研究の結果からも伺える．Fig. 5-1 (c)でも示したように，粒界に沿う析出層の存在は，本研究で用いた AT 材においても明瞭に観察された．このことは，AT 材の破壊靭性が上述の手法の適用によって十分に改善可能であることを意味しており，本合金を実用部材へと応用するに当たって，強度，延性，靭性間のバランスの最適化が求められる．この点に関しては本研究の対象外とし今後の研究に期待するが，少なくとも本研究で実施した実験に基づけば，軽微な加工条件や熱処理条件等の変更によって，本合金が持つ耐水素性が失われることはないと予測される．また，同合金が持つ上記の特性を十分に理解し，実設計の際には部材の形状（肉厚）や負荷条件を綿密に検討することが必要であろう．

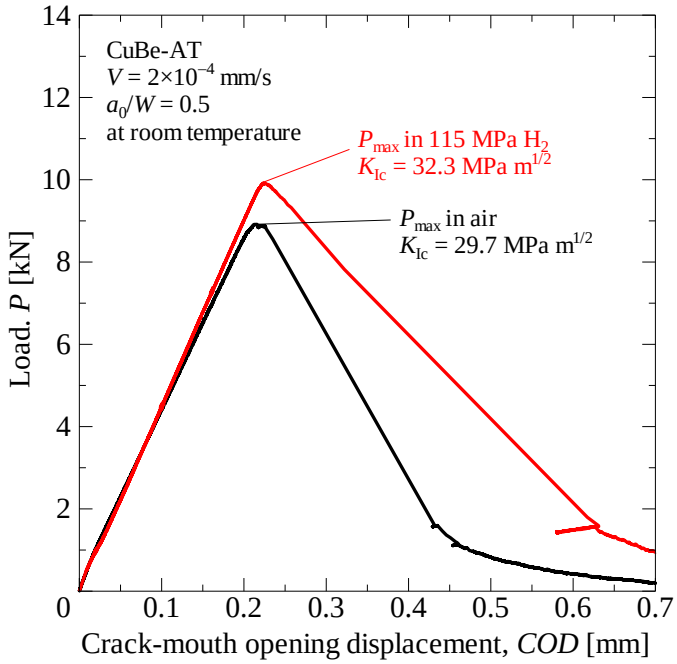


Fig. 5-16 Relationship between the load and crack mouth opening displacement (*COD*) during fracture toughness tests of CuBe-AT in laboratory air and 115 MPa hydrogen gas at room temperature.

Table 5-3 Fracture toughness values of various carbon and low alloy commercial steels used for pipelines and pressure vessels in inert environment or in gaseous hydrogen [89].

Steel type	Material	Yield stress (MPa)	Test environment	K_{Ic} (MPa m^1/2)	K_{IH} (MPa m^1/2)
Plain carbon steel	A516	375	Air	166	-
			34.5 MPa H2	-	90
	X60	473	6.9 MPa He	142	-
			6.9 MPa H2	-	104
	X70	584	6.9 MPa N2	197	-
			6.9 MPa H2	-	95
Tempered Cr-Mo steel	4130	635		125	-
			97 MPa H2	-	52
	4147	725		155	-
			97 MPa H2	-	46

5.4 結言

本章では第 2 章～第 4 章までの知見を踏まえ，高強度と優れた耐水素脆化特性を両立させた次世代高圧水素機器用の候補材料として，析出強化型ベリリウム銅合金 CDA-C17200 を供試材に選定した．115 MPa の高圧水素ガス中で引張試験，疲労寿命試験，疲労き裂進展試験および破壊靭性試験を実施し，同材料の各種機械的性質に及ぼす高圧水素ガス環境の影響を評価した．得られた結論を以下に示す．

1. 析出強化型ベリリウム銅合金は，引張試験，疲労寿命試験，疲労き裂進展試験，破壊靭性試験のいずれにおいても高圧水素ガス中での材料特性の劣化を示さず，極めて優れた耐水素脆化特性を有することが明らかとなった．

2. 69 MPa 水素ガス中での引張試験を基に作成された NASA のデータベースでは，引張強さ 1000 MPa 以上の材料で水素による延性低下を生じないものはほとんど存在しない．一方，本研究で用いた AT 材では，1232 MPa という極めて高い引張強さを有するにも関わらず，115 MPa 水素ガス中での延性低下は一切確認されなかった．この値は，水素ガス中で延性低下を示さない材料の中では，Yamabe らが報告したベリリウム銅合金引抜加工材（引張強さ約 1400 MPa）に次いで 2 番目に高い値である．

3. 水素固溶度の測定により，析出強化型ベリリウム銅合金はオーステナイト系ステンレス鋼よりも 2 オーダー以上小さい，純銅に匹敵する極めて低い水素固溶度を有することが明らかとなった．本合金が持つ優れた耐水素脆化特性は，この優れた耐水素侵入特性に起因するものであると考えられる．

4. 高強度と優れた耐水素脆化特性に加えて、ベリリウム銅合金が持つもう一つの優れた性質は，その熱伝導率の高さである．これらの特性を活用し，本合金は水素ステーションで使用される水素プレクーラー内の配管など，水素機器中の熱交換機用材料としても利用されることが期待される．

5. 数々の優れた特性の反面，析出強化型ベリリウム銅合金には疲労限度比の低さや破壊靭性値の低さなど，実設計上の課題となる点もいくつか見受けられた．本合金を実用部材として利用する際には，加工・熱処理条件の調整によってこれらの特性と強度とのバランスを最適化するとともに，部材形状や負荷条件等を十分に検討する必要がある．

6. 第 2 章～第 4 章における検討と併せ，高強度と耐水素性を両立させた金属材料の探索および開発のためには，水素固溶度の小さい安定な FCC 母相と析出強化処理の組み合わせを用いることが最適な手段の一つであることを，本章および本論文での提案とする．

第 5 章の参考文献

[1] McLellan RB. Solid solutions of hydrogen in gold, silver and copper. J Phys Chem Solids 1973;34:1137–41. doi:10.1016/S0022-3697(73)80022-8.

[2] Nakahara S, Okinaka Y. The hydrogen effect in copper. Mater Sci Eng A 1988;101:227–30. doi:10.1016/0921-5093(88)90069-X.

[3] Yamabe J, Takagoshi D, Matsunaga H, Matsuoka S, Ishikawa T, Ichigi T. High-strength copper-based alloy with excellent resistance to hydrogen embrittlement. Int J Hydrogen Energy 2016;41:15089–94. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.05.156.

[4] Louthan MR, Caskey GR. Hydrogen transport and embrittlement in structural metals. Int J Hydrogen Energy 1976;1:291–305. doi:10.1016/0360-3199(76)90024-0.

[5] Michler T, Naumann J. Influence of high pressure hydrogen on the tensile and fatigue properties of a high strength Cu–Al–Ni–Fe alloy. Int J Hydrogen Energy 2010;35:11373–7. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.07.093.

[6] NASA. Safety Standard for Hydrogen and Hydrogen Systems. vol. NSS 1740.1. Washington, DC: 1997. doi:NSS 1740.16.

[7] Rudee ML, Huggins RA. The Effect of Hydrogen on the Stacking Fault Probability in Copper. Phys Status Solidi 1964;4:K101–3. doi:10.1002/pssb.19640040325.

[8] Troiano AR. The Role of Hydrogen and Other Interstitials in the Mechanical Behavior of Metals. Metallogr Microstruct Anal 2016;5:557–69. doi:10.1007/s13632-016-0319-4.

[9] Barnoush A, Vehoff H. Recent developments in the study of hydrogen embrittlement: Hydrogen effect on dislocation nucleation. Acta Mater 2010;58:5274–85. doi:10.1016/j.actamat.2010.05.057.

[10] Butt MZ. Effect of hydrogen attack on the strength of high purity copper. J Mater Sci Lett 1983;2:1–2. doi:10.1007/BF00719940.

[11] Panagopoulos CN, El-Amoush AS, Georgarakis KG. The effect of hydrogen charging on the mechanical behaviour of α-brass. J Alloys Compd 2005;392:159–64. doi:10.1016/j.jallcom.2004.09.011.

[12] Okinaka Y. Hydrogen Embrittlement of Electroless Copper Deposits. J Electrochem Soc 1976;123:475. doi:10.1149/1.2132858.

[13] Okinaka Y. The Effect of Inclusions on the Ductility of Electroless Copper Deposits. J Electrochem Soc 1986;133:2608. doi:10.1149/1.2108489.

[14] Nakahara S, Okinaka Y. Microstructure and ductility of electroless copper deposits. Acta Metall 1983;31:713–24. doi:10.1016/0001-6160(83)90086-X.

[15] AL-Marahle GS, El-Amoush AS. Effect of Cathodically Charged Hydrogen on the Microhardness of Pure Copper. Am J Appl Sci 2005;2:526–32. doi:10.3844/ajassp.2005.526.532.

[16] Kim JJ, Byrne JG. Mechanical and kinetic effects of cathodic hydrogen charging of copper and of Cu-Al alloys. Mater Sci Eng 1985;74:201–14. doi:10.1016/0025-5416(85)90432-X.

[17] Asano S, Otsuka R. The lattice hardening due to dissolved hydrogen in iron and steel. Scr Metall 1976;10:1015–20. doi:10.1016/0036-9748(76)90119-8.

[18] Matsui H, Kimura H, Moriya S. The effect of hydrogen on the mechanical properties of high purity iron I. Softening and hardening of high purity iron by hydrogen charging during tensile deformation. Mater Sci Eng 1979;40:207–16. doi:10.1016/0025-5416(79)90191-5.

[19] Boniszewski T, Smith G. The influence of hydrogen on the plastic deformation ductility, and fracture of nickel in tension. Acta Metall 1963;11:165–78. doi:10.1016/0001-6160(63)90209-8.

[20] Lei Q, Li Z, Xiao T, Pang Y, Xiang ZQ, Qiu WT, et al. A new ultrahigh strength Cu–Ni–Si alloy. Intermetallics 2013;42:77–84. doi:10.1016/j.intermet.2013.05.013.

[21] Copper Development Association. Beryllium Copper. CDA Publ 1962;54.

[22] ASME. ASME Boiler & Pressure Vessle Code. Section VIII. Construction of Pressure Vessels. Division 2. New York, NY: American Society of Mechanical Engineers; 2007.

[23] KHK. KHK Standards for pressure equipment containing ultrahigh pressure gas. Tokyo: High Pressure Gas Safety Institute of Japan; 2010.

[24] 日本ガイシ. NGKベリリウム銅 Copper Beryllium. 日本ガイシ株式会社 金属事業部; 2000.

[25] GUINIER A, JACQUET P. Guinier.pdf. Rev Mel 1944;41.

[26] GUINIER A, JACQUET P. Striated Structure of Age-hardened Alloys. Nature 1945;155:695–695. doi:10.1038/155695a0.

[27] Tanaka K, Mannami M, Izumi K, Marukawa K. Structure of G.P. zone in Cu-2%Be alloy. Acta Metall 1963;11:79–81. doi:10.1016/0001-6160(63)90137-8.

[28] Wilkes P, Jackson MM. An Electron-Microscope Study of Precipitation in Cu–Be Alloys. Met Sci J 1969;3:130–3. doi:10.1179/msc.1969.3.1.130.

[29] Geisler AH, Mallery JH, Steigert FE. On the Mechanism of Precipitation in Copper-Beryllium Alloys. JOM 1952;4:307–16. doi:10.1007/BF03397696.

[30] Shimizu K, Mikami Y, Mitani H, Otsuka K. Electron Microscopy Study of the Precipitation Processes in Cu-2 wt% Be Alloy. Trans Japan Inst Met 1971;12:206–13. doi:10.2320/matertrans1960.12.206.

[31] Guoliang X, Qiangsong W, Xujun M, Baiqing X, Lijun P. The precipitation behavior and strengthening of a Cu–2.0wt% Be alloy. Mater Sci Eng A 2012;558:326–30. doi:10.1016/j.msea.2012.08.007.

[32] Zhou YJ, Song KX, Xing JD, Zhang YM. Precipitation behavior and properties of aged Cu-0.23Be-0.84Co alloy. J Alloys Compd 2016;658:920–30. doi:10.1016/j.jallcom.2015.10.290.
[33] Monzen R, Seo T, Sakai T, Watanabe C. Precipitation Processes in a Cu-0.9 mass% Be Single Crystal. Mater Trans 2006;47:2925–34. doi:10.2320/matertrans.47.2925.
[34] Bonfield W, Edwards BC. Precipitation hardening in Cu 1.81 wt % Be 0.28 wt % Co Part 1 Continuous precipitation. J Mater Sci 1974;9:398–408. doi:10.1007/BF00737839.
[35] Bonfield W, Edwards BC. Precipitation hardening in Cu 1.81 wt % Be 0.28 wt % Co - Part 3 The effect of prior deformation on the ageing sequence. J Mater Sci 1974.
[36] Morinaga T, Goto T, Takahashi T. On the Anomalous Softening and Structure Change of Cu-2%Be Alloys due to Discontinuous Precipitation. J Japan Inst Met 1960;24:777–81. doi:10.2320/jinstmet1952.24.12_777.
[37] Tsubakino H, Nozato R. On the Cell Growth of Discontinuous Precipitation in Cu-Be Alloys. J Japan Inst Met 1979;43:42–8. doi:10.2320/jinstmet1952.43.1_42.
[38] Hagiwara H, Tsubakino H, Nozato R. Discontinuous Precipitation in Cu-2.1 wt%Be Alloy. J Japan Inst Met 1977;41:1310–6. doi:10.2320/jinstmet1952.41.12_1310.
[39] Bonfield W, Edwards BC. Precipitation hardening in Cu 1.81 wt % Be 0.28 wt % Co Part 2 Discontinuous precipitation. J Mater Sci 1974;9:409–14.
[40] Monzen R, Hosoda T, Takagawa Y, Watanabe C. Bend formability and strength of Cu–Be–Co alloys. J Mater Sci 2011;46:4284–9. doi:10.1007/s10853-010-5232-7.
[41] Tang Y, Kang Y, Yue L, Jiao X. The effect of aging process on the microstructure and mechanical properties of a Cu–Be–Co–Ni alloy. Mater Des 2015;85:332–41. doi:10.1016/j.matdes.2015.06.157.
[42] Yamabe J, Awane T, Matsuoka S. Investigation of hydrogen transport behavior of various low-alloy steels with high-pressure hydrogen gas. Int J Hydrogen Energy 2015;40:11075–86. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.07.006.
[43] Demarez A, Hock AG, Meunier F. Diffusion of hydrogen in mild steel. Acta Metall 1954;2:214–23. doi:10.1016/0001-6160(54)90162-5.
[44] Matsunaga H, Yoshikawa M, Kondo R, Yamabe J, Matsuoka S. Slow strain rate tensile and fatigue properties of Cr–Mo and carbon steels in a 115 MPa hydrogen gas atmosphere. Int J Hydrogen Energy 2015;40:5739–48. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.02.098.
[45] ASTM. E647-08-1. Standard test method for measurement of fatigue crack growth rates. West Conshohocken: ASTM International; 2010.
[46] ASTM. E399-09-2. Standard test method for linear-elastic plane-strain fracture toughness KIc of metallic materials. 2010:1–33.
[47] Eichenauer W, Loeser W, Witte H. Solubility and rate of diffusion of hydrogen and deuterium in nickel and copper single crystals. Z Met 1965;56.
[48] Katz L, Guinan M, Borg RJ. Diffusion of H2, D2 and T2 in single-crystal Ni and Cu. Phys Rev B 1971;4:330–41. doi:10.1103/PhysRevB.4.330.
[49] CASKEY GR, DEXTER AH, HOLZWORTH ML, LOUTHAN MR, DERRICK RG. The Effect of Oxygen on Hydrogen Transport in Copper. CORROSION 1976;32:370–4. doi:10.5006/0010-9312-32.9.370.
[50] Begeal DR. Hydrogen and deuterium permeation in copper alloys, copper–gold brazing alloys, gold, and the i n s i t u growth of stable oxide permeation barriers. J Vac Sci Technol 1978;15:1146–54. doi:10.1116/1.569527.
[51] Ishikawa T, McLellan RB. The diffusivity of hydrogen in copper at low temperatures. J Phys Chem Solids 1985;46:445–7. doi:10.1016/0022-3697(85)90110-6.
[52] Hagi H. Diffusion Coefficients of Hydrogen in Ni-Cu and Ni-Co Alloys. Trans Japan Inst Met 1986;27:233–40. doi:10.2320/matertrans1960.27.233.
[53] Tanabe T, Yamanishi Y, Sawada K, Imoto S. Hydrogen transport in stainless steels. J Nucl Mater 1984;123:1568–72. doi:10.1016/0022-3115(84)90304-0.
[54] Mine Y, Kimoto T. Hydrogen uptake in austenitic stainless steels by exposure to gaseous hydrogen and its effect on tensile deformation. Corros Sci 2011;53:2619–29. doi:10.1016/j.corsci.2011.04.022.
[55] Kiuchi K, McLellan RB. The solubility and diffusivity of hydrogen in well-annealed and deformed iron. Acta Metall 1983;31:961–84. doi:10.1016/0001-6160(83)90192-X.
[56] Fang DR, Zhang ZF, Wu SD, Huang CX, Zhang H, Zhao NQ, et al. Effect of equal channel angular pressing on tensile properties and fracture modes of casting Al–Cu alloys. Mater Sci Eng A 2006;426:305–13. doi:10.1016/j.msea.2006.04.044.
[57] Fang DR, Duan QQ, Zhao NQ, Li JJ, Wu SD, Zhang ZF. Tensile properties and fracture mechanism of Al–Mg alloy subjected to equal channel angular pressing. Mater Sci Eng A 2007;459:137–44. doi:10.1016/j.msea.2007.01.062.
[58] El Aal MIA, El Mahallawy N, Shehata FA, El Hameed MA, Yoon EY, Lee JH, et al. Tensile properties and fracture characteristics of ECAP-processed Al and Al-Cu alloys. Met Mater Int 2010;16:709–16. doi:10.1007/s12540-010-1003-x.
[59] Sudhakar KV, Cisneros JC, Cervantes H, Pineda CG. Machining Characteristics and Fracture Morphologies in a Copper-Beryllium (Cu-2Be) Alloy. J Mater Eng Perform 2006;15:117–21. doi:10.1361/105994906X83510.

[60] Ogura T, Hirosawa S, Sato T. Quantitative characterization of precipitate free zones in Al–Zn–Mg(–Ag) alloys by microchemical analysis and nanoindentation measurement. Sci Technol Adv Mater 2004;5:491–6. doi:10.1016/j.stam.2004.02.007.
[61] TAJIMA N, ORITA A, MATSUO T, YAMAGUCHI Y, YAMABE J, MATSUOKA S. Effect of Internal Hydrogen on Tensile Properties of Iron-Based Superalloy SUH 660. Trans JAPAN Soc Mech Eng Ser A 2012;78:1173–88. doi:10.1299/kikaia.78.1173.
[62] MIYAMOTO T, MATSUO T, KOBAYASHI N, MUKAIE Y, MATSUOKA S. Characteristics of Fatigue Life and Fatigue Crack Growth of SCM435 Steel in High-Pressure Hydrogen Gas. Trans JAPAN Soc Mech Eng Ser A 2012;78:531–46. doi:10.1299/kikaia.78.531.
[63] Matsuoka S, Tanaka H, Homma N, Murakami Y. Influence of hydrogen and frequency on fatigue crack growth behavior of Cr-Mo steel. Int J Fract 2011;168:101–12. doi:10.1007/s10704-010-9560-z.
[64] Amaro RL, Rustagi N, Findley KO, Drexler ES, Slifka AJ. Modeling the fatigue crack growth of X100 pipeline steel in gaseous hydrogen. Int J Fatigue 2014;59:262–71. doi:10.1016/j.ijfatigue.2013.08.010.
[65] 物質・材料研究機構（NIMS）. アロイ718（1338 K 溶体化処理）母材，溶接継手の破壊靭性および高サイクル疲労特性データシート. 物質・材料研究機構 宇宙関連材料強度データシート 2015;No. 24.
[66] Lazan BJ, Blatherwick AA. Fatigue Properties Of Aluminum Alloys At Various Direct Stress Ratios, Part 1 - Rolled Alloys. Wright Air Development Center (WADC); 1952.
[67] Goto M, Han SZ, Lim SH, Kitamura J, Fujimura T, Ahn J-H, et al. Role of microstructure on initiation and propagation of fatigue cracks in precipitate strengthened Cu–Ni–Si alloy. Int J Fatigue 2016;87:15–21. doi:10.1016/j.ijfatigue.2016.01.004.
[68] Bonfield W. Precipitate substructure and fatigue of Cu 1.9WT% BE. Scr Metall 1972;6:77–80. doi:10.1016/0036-9748(72)90254-2.
[69] Lloyd CH, Loretto MH. The Effect of Precipitate Distribution on the Tensile and Fatigue Behaviour of a Copper-1.8% Beryllium Alloy. Met Sci 1975;9:195–200. doi:10.1179/030634575790444955.
[70] Pang JC, Duan QQ, Wu SD, Li SX, Zhang ZF. Fatigue strengths of Cu–Be alloy with high tensile strengths. Scr Mater 2010;63:1085–8. doi:10.1016/j.scriptamat.2010.08.009.
[71] MURPHY MC. THE ENGINEERING FATIGUE PROPERTIES OF WROUGHT COPPER. Fatigue Fract Eng Mater Struct 1981;4:199–234. doi:10.1111/j.1460-2695.1981.tb01121.x.
[72] Mughrabi H. Cyclic Slip Irreversibilities and the Evolution of Fatigue Damage. Metall Mater Trans B 2009;40:431–53. doi:10.1007/s11663-009-9240-4.
[73] Wang R, Mughrabi H, McGovern S, Rapp M. Fatigue of copper single crystals in vacuum and in air I: Persistent slip bands and dislocation microstructures. Mater Sci Eng 1984;65:219–33. doi:10.1016/0025-5416(84)90084-3.
[74] Differt K, Essmann U, Mughrabi H. Models of particle destruction in fatigued precipitation-hardened alloys. Phys Status Solidi 1987;104:95–106. doi:10.1002/pssa.2211040107.
[75] Shin CS, Fivel MC, Verdier M, Robertson C. Dislocation dynamics simulations of fatigue of precipitation-hardened materials. Mater Sci Eng A 2005;400–401:166–9. doi:10.1016/j.msea.2005.01.079.
[76] Worthem DW, Robertson IM, Leckie FA, Socie DF, Altstetter CJ. Inhomogeneous deformation in INCONEL 718 during monotonic and cyclic loadings. Metall Trans A 1990;21:3215–20. doi:10.1007/BF02647316.
[77] Merrick HF. The low cycle fatigue of three wrought nickel-base alloys. Metall Trans 1974;5:891–7. doi:10.1007/BF02643144.
[78] Xiao L, Chen DL, Chaturvedi MC. Shearing of γ″ precipitates and formation of planar slip bands in Inconel 718 during cyclic deformation. Scr Mater 2005;52:603–7. doi:10.1016/j.scriptamat.2004.11.023.
[79] Ono Y, Yuri T, Sumiyoshi H, Matsuok S, Ogata T. High-cycle fatigue properties at cryogenic temperatures in forged- and rolled-Ti-5% Al-2.5% Sn ELI alloys. Sci Technol Adv Mater 2003. doi:10.1016/S1468-6996(03)00062-7.
[80] KOBAYASHI K, YAMAGUCHI K, HAYAKAWA M, KIMURA M. Internal Fracture of Nickel-base Alloy718 in High Temperature Fatigue. Tetsu-to-Hagane 2004;90:33–6. doi:10.2355/tetsutohagane1955.90.1_33.
[81] Miao J, Pollock TM, Wayne Jones J. Microstructural extremes and the transition from fatigue crack initiation to small crack growth in a polycrystalline nickel-base superalloy. Acta Mater 2012;60:2840–54. doi:10.1016/j.actamat.2012.01.049.
[82] Forman RG, Henkener JA. An evaluation of the fatigue crack growth and fracture toughness properties of beryllium-copper alloy CDA172. NASA Tech Memo 1990;102166.
[83] Rosenthal Y. Mechanical properties and fracture characteristics of aged Cu-1.8 wt% Be-0.2 wt% Co alloy in various loading modes. J Mater Sci 1992;27:2193–8. doi:10.1007/BF01117936.
[84] Andersson H, Persson C. In-situ SEM study of fatigue crack growth behaviour in IN718. Int J Fatigue 2004;26:211–9. doi:10.1016/S0142-1123(03)00172-5.
[85] Yamabe J, Matsumoto T, Matsuoka S, Murakami Y. A new mechanism in hydrogen-enhanced fatigue crack growth behavior of a 1900-MPa-class high-strength steel. Int J Fract 2012;177:141–62. doi:10.1007/s10704-

012-9760-9.
[86] Sun Z, Moriconi C, Benoit G, Halm D, Henaff G. Fatigue Crack Growth under High Pressure of Gaseous Hydrogen in a 15-5PH Martensitic Stainless Steel: Influence of Pressure and Loading Frequency. Metall Mater Trans A 2013;44:1320–30. doi:10.1007/s11661-012-1133-5.
[87] FUKUYAMA S, YOKOGAWA K, ARAKI M, KOYARI Y, AOKI H, YAMADA Y. Fatigue crack growth properties of Ni-base alloys in high pressure hydrogen at room temperature. J Soc Mater Sci Japan 1989;38:539–45. doi:10.2472/jsms.38.539.
[88] Liang F-L, Laird C. The effect of environment on the mechanism of fatigue crack initiation and propagation in polycrystalline copper. Mater Sci Eng A 1989;117:83–93. doi:10.1016/0921-5093(89)90089-0.
[89] San Marchi C, Somerday BP. Thchnical Reference for Hydrogen Compatibility of Materials. vol. SAND2012-7. Sandia National Laboratories; 2012. doi:10.1016/j.juro.2008.04.178.

第 6 章　総括

近年，地球温暖化をはじめとした環境問題ならびに化石燃料枯渇への懸念から，よりクリーンかつ持続可能な代替エネルギーへの転換が，世界的に喫緊の課題として浮上している．そのような背景の中，最も注目を集めている次世代エネルギーの一つとして挙げられるのが水素エネルギーである．水素エネルギーを利用した機器の代表的なものは燃料電池自動車（FCV）や，FCV に水素を充填するための水素ステーションであるが，これら水素利用機器および水素インフラの普及拡大には未だに多くの技術的課題が残されている．特に大きな課題として認識されているのは，金属材料中へと侵入した水素原子が材料の機械的性質を劣化させる現象，いわゆる水素脆化であり，この現象が高圧水素ガス環境下で使用される部材の安全設計を困難にしている．現在，水素脆化に起因した破壊への懸念と，その現象自体への理解の乏しさから，FCV の水素タンクや水素インフラ用の配管，バルブ，蓄圧器など高圧水素ガスに直接曝される部材に対しては，耐水素性に優れた数種の材料しか使用が認可されていない．これらの材料は強度が低いことに加えて高価であることから FCV および水素インフラの高コスト化を招いており，耐水素性と高強度を両立させた構造用材料の探索および開発が，水素社会の実現に向けて必要不可欠であるとされている．水素ガスに限らず，一般的な高圧ガス部材の強度設計基準では，対象材料中の疲労き裂の進展特性が重要パラメータの一つとして位置付けられている．したがって，様々な金属材料中の疲労き裂進展特性に及ぼす水素の影響を網羅的に把握し，その微視的メカニズムを学術的に理解することは，耐水素性に優れた高強度材料の探索および創生に向けた最優先課題の一つであると考えられる．

本論文では，高強度かつ水素侵入環境下での疲労き裂進展特性に優れた次世代の水素利用機器向け構造用材料の選定・開発指針を提案することを目的とした．そのため，純鉄，オーステナイト系ステンレス鋼，Ni 基超合金を含む広範な BCC および FCC 材料の疲労き裂進展試験を水素ガス環境中あるいは水素チャージ下で行い，マクロな疲労き裂進展特性に及ぼす侵入水素の影響を評価するとともに，光学顕微鏡や複数の電子顕微鏡観察手法を駆使したき裂先端における変形組織のマルチスケールな解析により，各種材料において水素環境下での疲労き裂進展加速を引き起こす決定メカニズムについて検討を行った．また，これらの材料に関して得られた知見を基に高圧水素機器用の候補材料として析出強化型ベリリウム銅合金を選定し，その機械的特性を高圧水素ガス環境中において評価した．以下に本研究で得られた結論を総括する．

第 2 章では，工業用純鉄の疲労き裂進展試験を 0.2 ~ 90 MPa の水素ガス中で行い，マクロな疲労き裂進展特性に及ぼす水素ガス環境の影響を評価するとともに，き裂先端における変形組織に着目して，水素ガス中でのき裂進展特性の変化をもたらす微視的な機構について検討した．本章で得られた結論を以下に示す．

1. 水素ガス中において，純鉄の疲労き裂進展特性は二段階の挙動を示した．すなわち，き裂進展加速率の小さい低 ΔK 領域（ステージ I）と，水素ガス圧力に関わらず大気中に対して 30 倍程度の加速を示す比較的 ΔK の大きい領域（ステージ II）である．ステージ I において，き裂進展加速率は水素ガス圧力への依存性を示し，0.2 ~ 0.7 MPa 水素ガス中におけるき裂進展速度は大気中とほぼ同等であったが，20 MPa 水素ガス中では 2 ~ 3 倍の加速が見られた．また，ステージ I から II への遷移点となる ΔK 値（ΔK^{T}）は水素ガス圧力の増加に従って低下した．

2. ステージ I において，水素が結晶粒界に沿うき裂伝播を促進するのに対し，ステージ II のき裂進展域では擬へき開破面が観察された．ステージ I における破面上の粒界破壊の割合は水素ガス圧力の増大にともなって増加した．一方，ステージ II においては破面全体を擬へき開破面が占め，破面形態の水素ガス圧力依存性は見られなかった．

3. 純鉄の水素ガス中疲労き裂進展における粒界破壊は，破面直下に転位セルや亜結晶粒組織の形成など，相当量の塑性変形を伴った延性破壊であり，その破壊機構は高強度鋼で見られ

る脆性的な粒界破壊とは全く異なる．また，EBSD，ECCI および TEM 観察の結果から，水素による転位組織発達の僅かな促進と結晶粒界に沿う微小ボイドの生成が，ステージ I における粒界破壊をもたらす支配因子であることを明らかにした．

4. ステージ I における転位組織発達の促進に反し，き裂進展の加速が顕著なステージ II では水素が転位組織の発達を抑制し，部分的に{100}面に沿うき裂伝播を促進する傾向が確認された．この事実は，従来から提唱されてきたき裂先端への塑性変形局所化等の延性破壊に立脚した機構ではなく，へき開破壊を伴うミクロな脆性き裂伝播が低強度 BCC 鋼におけるき裂進展加速の支配因子の一つであることを示唆するものである．

5. 水素ガス中で確認される純鉄の二段階の疲労き裂進展挙動は，上記 3 および 4 で述べた 2 つの機構のプロセスコンペティションにより生じる．いずれのき裂進展領域においても水素は破面様式の変化をもたらすが，特にステージ I ではき裂先端で著しい塑性変形を伴うことから，破壊が結晶粒界に沿う一見脆性的なものであってもマクロなき裂進展速度への影響は小さい．一方，塑性変形をほとんど伴わない脆性的き裂伝播が支配的となるステージ II においては，き裂先端での塑性変形に消費されるエネルギー量の低下に起因して，30 倍程度の顕著なき裂進展の加速が生じたものと考えられる．

第 3 章では， 2 種類の準安定オーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 および SUS316L の疲労き裂進展試験を 0.7 および 90 MPa の水素ガス中（外部水素），ならびに 90 mass ppm 程度の水素を一様にチャージした状態（内部水素）で行い，水素環境下での疲労き裂進展加速に対する α’マルテンサイト変態の役割について検討した．また，内部水素と外部水素それぞれによるマクロなき裂進展加速率に関して，γ 相の安定性に及ぼす水素の影響の観点から考察した．得られた結論を以下に示す．

1. オーステナイト安定度の低い SUS304 においては，すべての水素環境下で顕著なき裂進展の加速が認められ，特に外部水素環境の場合には水素ガス圧力の増大とともにき裂進展加速率も増大した．一方，SUS316L では外部水素，内部水素の場合ともに有意なき裂進展加速は確認されなかった．

2. いずれの材料においても，水素環境下では α’相のラス構造に起因すると思われる擬へき開破面が観察され，その形成頻度はき裂進展加速率の大きい SUS304 において特に顕著であった．内部水素と外部水素の場合における破面形態に大きな相違は見られず，このことは両環境下においてき裂進展の加速をもたらす破壊機構が等しいことを示唆している．

3. 外部水素環境の場合，き裂周辺の α’変態域は大気中のき裂周辺と比較してき裂の近傍へと局所化した．このような α’相の局在化は，従来提唱されているように局所的な塑性変形が助長されたことによるものではなく，α’に沿う早期的なき裂伝播によってき裂先端で繰り返される塑性ひずみのサイクル（累積塑性ひずみ）が減少したことによって生じたものである．

4. 内部水素試験におけるき裂進展加速率は，約 90 mass ppm という高い固溶水素量に反して，外部水素の場合よりも低い値を示した．この特異な結果は，γ 相中の水素がプラナーな塑性変形を助長し，α’相の核生成サイトとなる変形帯交差部の数を減少させることに起因する．

5. 準安定オーステナイト系ステンレス鋼中の水素誘起疲労き裂進展加速に対しては，き裂先端での α’変態の生じ易さ，すなわちオーステナイト安定度が最重要因子となる．また，α’相に関連したき裂進展の加速は局所的な水素拡散係数の増加によるものではなく，α’相自身のイントリンシックな耐水素性の乏しさに起因するものであると考えられる．

6. 予め水素をチャージした試験片を水素ガス中で試験した場合，き裂進展加速率は水素ガス（外部水素）のみの場合よりも低下する．すなわち，内部水素によるγ相安定化の効果は，外部水素が重畳した場合であっても有効に作用する．

第 4 章では，δ析出相を含む（LST 材）および含まない（HST 材）2 種の析出強化型 Ni 基超合金 Alloy 718 の SSRT 試験を水素ガス環境中および水素を予めチャージした状態で行い，マクロな引張特性に及ぼす内部水素と外部水素の影響を調査するとともに，水素による微視的な破壊形態の変化を明らかにした．また，引張試験で得られた知見を基に，HST 材の疲労き裂進展特性への内部水素と外部水素の影響について評価を行い，EBSD と ECCI 法によるき裂先端の変形組織の精緻な分析から，水素環境下での疲労き裂進展加速をもたらす決定メカニズムについて検討を行った．本章で得られた結論を以下に示す．

1. δ相を含む（LST 材）および含まない（HST 材）材料ともに，水素ガス中や水素チャージ材における引張延性は水素を含まない場合と比較して大きく低下し，またその低下量は水素ガス圧力および含有水素量の増大に伴って顕著になった．外部水素試験において，HST 材の延性は LST 材よりもやや優れた傾向を示したが，内部水素試験の場合において特に水素量が大きい場合，両者の特性に大きな差は見られなかった．

2. δ相を含む LST 材では外部水素および内部水素の場合に関わらず，SSRT 試験における水素脆性破壊はすべてδ相と母相γの界面剥離により生じる．一方，HST では外部水素試験の特徴として粒界破壊，および内部水素試験の特徴としてすべり面破壊が観察された．また，HST 材の内部水素試験において水素量が数 ppm と極めて少ない場合，水素脆性破壊を支配するのは結晶粒界に沿う微小ボイドの結合であった．

3. HST 材の 95 MPa 水素ガス中における疲労き裂進展試験において，周波数 1 Hz の条件下では $\Delta K = 20 \sim 80$ MPa·m$^{1/2}$ の範囲で大気中と比較して 3～5 倍程度のき裂進展加速が認められた．一方，100 MPa，270˚C の水素ガス中で水素をチャージした試験片においては，$\Delta K > 30$ MPa·m$^{1/2}$ の領域においてのみき裂進展の加速が確認され，その加速率は ΔK の増加とともに大きくなった．

4. ΔP 一定試験において加速が確認される ΔK 域（$\Delta K = 50$ MPa·m$^{1/2}$）では，内部水素試験と外部水素試験の両方において，HST 材の疲労き裂進展速度は試験周波数の低下にしたがって増大する，いわゆる時間依存型破壊を示した．また時間依存型破壊に伴うき裂進展加速率は外部水素試験よりも内部水素試験においてより顕著となった．

5. 外部水素試験における時間依存型破壊は主き裂の先側での粒界二次き裂発生，およびその主き裂との連結によって引き起こされ，この機構は高強度鋼における遅れ破壊機構と類似のものである．これらの粒界二次き裂はマクロな水素拡散係数に基づいて算出される 1 サイクル負荷中の水素侵入距離よりも 2 オーダー以上離れた領域で形成され，これらのき裂発生サイトへの水素の運搬を担うのは結晶粒界に沿う水素の拡散であると考えられる．

6. 内部水素試験における時間依存型破壊は，変形帯に沿うすべり面分離，および変形帯同士の交差部における微小ボイドの生成・合体という 2 つの機構が混合することにより生じる．この機構を引き起こすのは変形中におけるすべり変形の離散化（プラナーすべりの助長）とそれに伴う変形帯内部への塑性変形の局所化であり，これらは固溶水素による変形モードの変化と材料中に分散した析出物の重畳作用によりもたらされる．第 3 章では，比較的マイルドな転位運動のプラナー化がき裂先端でのマルテンサイト変態を抑制し，準安定 FCC 鋼中の耐水素性を向上せさせるポジティブな側面を持つことを示した．しかしながら，析出物導入に伴って極度にプラナー化が進行した高強度 FCC 合金においてその効果は一変し，塑性変形の局所化とすべり面破壊を助長して水素環境下での疲労き裂進展特性を悪化させる決定因子として作用することを，本章で明らかにした．

第 5 章では第 2 章～第 4 章までの知見を踏まえ，高強度と優れた耐水素脆化特性を両立させた次世代高圧水素機器用の候補材料として，析出強化型ベリリウム銅合金 CDA-C17200 を供試材に選定した．115 MPa の高圧水素ガス中で引張試験，疲労寿命試験，疲労き裂進展試験および破壊靭性試験を実施し，同材料の各種機械的性質に及ぼす高圧水素ガス環境の影響を評価した．得られた結論を以下に示す．

1. 析出強化型ベリリウム銅合金は，引張試験，疲労寿命試験，疲労き裂進展試験，破壊靭性試験のいずれにおいても高圧水素ガス中での材料特性の劣化を示さず，極めて優れた耐水素脆化特性を有することが明らかとなった．

2. 69 MPa 水素ガス中での引張試験を基に作成された NASA のデータベースでは，引張強さ 1000 MPa 以上の材料で水素による延性低下を生じないものはほとんど存在しない．一方，本研究で用いた AT 材では，1232 MPa という極めて高い引張強さを有するにも関わらず，115 MPa 水素ガス中での延性低下は一切確認されなかった．この値は，水素ガス中で延性低下を示さない材料の中では，Yamabe らが報告したベリリウム銅合金引抜加工材（引張強さ約 1400 MPa）に次いで 2 番目に高い値である．

3. 水素固溶度の測定により，析出強化型ベリリウム銅合金はオーステナイト系ステンレス鋼よりも 2 オーダー以上小さい，純銅に匹敵する極めて低い水素固溶度を有することが明らかとなった．本合金が持つ優れた耐水素脆化特性は，この優れた耐水素侵入特性に起因するものであると考えられる．

4. 高強度と優れた耐水素脆化特性に加えて、ベリリウム銅合金が持つもう一つの優れた性質は，その熱伝導率の高さである．これらの特性を活用し，本合金は水素ステーションで使用される水素プレクーラー内の配管など，水素機器中の熱交換機用材料としても利用されることが期待される．

5. 数々の優れた特性の反面，析出強化型ベリリウム銅合金には疲労限度比の低さや破壊靭性値の低さなど，実設計上の課題となる点もいくつか見受けられた．本合金を実用部材として利用する際には，加工・熱処理条件の調整によってこれらの特性と強度とのバランスを最適化するとともに，部材形状や負荷条件等を十分に検討する必要がある．

6. 第 2 章～第 4 章における検討と併せ，高強度と耐水素性を両立させた金属材料の探索および開発のためには，水素固溶度の小さい安定な FCC 母相と析出強化処理の組み合わせを用いることが最適な手段の一つであることを，本章および本論文での提案とする．

謝辞

本研究の全般にわたりご指導をいただきました，九州大学工学研究院　松永久生　教授に心より厚くお礼申し上げます．本研究に関連する材料強度学，金属疲労，水素脆性に関する基礎についてご指導いただいたことに加え，多数の国際会議での発表や短期留学など，研究者としての基盤を構築するための貴重な機会を与えていただきました．重ねて深く感謝いたします．

本論文の作成にあたり，大変貴重なご助言をいただきました，九州大学工学研究院　津崎兼彰　教授，田中將己　教授に深くお礼申し上げます．また，津崎兼彰　教授には著者が九州大学　材料強度学研究室在籍時，論文執筆やプレゼンテーション資料の作成方法等についてご指導いただきました．ここに記して改めて感謝いたします．

本研究の遂行にあたり多大なるご助言をいただきました，九州大学　松岡三郎　名誉教授，福岡大学工学部　山辺純一郎　教授，九州大学工学研究院　高桑脩　准教授に厚くお礼申し上げます．

本研究内で実施した実験および分析に際し，装置の使用方法等についてご指導いただきました，九州大学水素材料先端科学研究センター（HYDROGENIUS）　学術研究員　岡﨑三郎 氏，中村眞実 氏，特任助教　佐藤慎巳 氏，テクニカルスタッフの皆様，および神戸工業試験場株式会社　吉川倫夫 氏，粟根徹 氏に心より感謝いたします．

本論文第 2 章に関する共同研究者として透過型電子顕微鏡観察にご尽力いただいた，オスロ大学（ノルウェー）博士後期課程学生　Domas Birenis 氏，および論文投稿時の共著者として多大なるご助言をいただいたオスロ大学　Øystein Prytz 準教授，SINTEF（ノルウェー）　Annett Thøgersen 博士に深くお礼申し上げます．

本論文の作成にご尽力いただきました，九州大学 水素材料先端科学研究センター テクニカルスタッフの高木さや子 氏，研究室生活を支えていただいた九州大学 水素貯蔵システム研究室および材料強度学研究室の学生の皆様に心より感謝いたします．

本論文の一部は，JSPS 科研費　課題番号 JP16H04238，JP16J02960（第 2 章，第 3 章）および文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業課題として九州大学微細構造解析プラットフォームの助成を受けたものである．また，本論文第 5 章の作成にあたり，国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）水素利用技術研究開発事業（平成 25 年度～29 年度）の研究成果を引用させていただきました．NEDO，石油エネルギー技術センター（JPEC），高圧ガス保安協会（KHK）の皆様をはじめとする本事業に関係する皆様に心より感謝申し上げます．

平成 31 年 2 月 4 日
小川　祐平