



鉄鋼の水素脆性解明の進展

Progress in Solution of Hydrogen Embrittlement of Steels

南雲道彦 早稲田大学 名誉教授
Michihiko Nagumo

1 はじめに

水素が鋼材内部に割れを発生させることは、古くから鋳・鍛鋼の置き割れ、溶接部の冷間割れなどでよく知られており、また使用中の高強度ボルトの遅れ破壊や、鋼管の硫化水素を含む石油やガスによるいわゆる水素誘起割れも重要な問題である。これらは製鋼技術や溶接技術の進歩によってかなり克服されてきた。一方、割れ発生だけではなく、水素の存在によって破断伸びなどの延性や破壊応力の低下があり、疲労特性も水素の存在下で劣化する。これらの現象については多くの研究が行われてきたが¹⁻⁴⁾、材料物性の基本に関わる水素の作用機構の解明は困難を極めた。水素量がppmのオーダーの極微量、かつ軽元素であるために検出されにくく、また拡散速度が大きいことなどがその理由である。

しかし、鋼の高強度化が進められる中で、水素脆性の問題がクローズアップされ、鉄鋼協会では1993年度から1997年度にかけて高強度鋼の遅れ破壊共同研究会を組織し、次いで科学技術庁（現文部科学省）の科学技術振興調整費による総合研究プロジェクトが1998年度から5年間にわたって遂行され、大きな進歩が得られた⁵⁻⁸⁾。研究の観点にも時代の影響があることは避けがたい。水素脆性の基礎的な研究が盛んになった1970年代は大型構造物を対象にして、いわゆる破壊力学を武器とした脆性破壊の研究が活発に行われた時期と一致する。水素によって突然に破壊が起きる現象を脆性破壊の一環として捉えたことは自然な流れであり、「水素脆性」、「hydrogen embrittlement」という用語が一般化している。一方、破壊力学においても塑性変形の影響が重視されるようになり、期せずして1980年代から水素も変形強度に及ぼす影響や、塑性変形を介しての破壊が論じられるようになった。そして“hydrogen-assisted cracking”とか、“hydrogen-related fracture”というような用語が使われるようになってきた。

ことを正確に理解する上で大切なことは、実態を捉えることと、基本原理に素直に立ち返ることである。本報では1990年代から2000年代にかけての進歩をもとに、水素脆性（ここでは厳密な意味ではなく、便宜的に使う）の基本的な考え方を紹介したい。水素脆性への取り組みには大別して鋼への水素の侵入過程と、鋼中の水素による機械的性質の劣化や破壊過程の二つの観点があるが、外部環境や表面反応は単に水素量だけの問題ではなく、水素の存在状態を通して破壊過程に影響する。水素侵入に対する力学的変動を含めた環境条件の作用について重要な知見が最近報告されている^{7,8)}。しかし、最終的には材料内部でのき裂の生成と伝播が問題であり、本稿ではそこに焦点をあてて述べたい。

2 鋼中の水素の存在状態⁹⁾

2.1 水素による格子欠陥の検出

水素脆性が鋼への水素の侵入によって起きる以上、水素量を材料や環境評価の基準にとることは自然な流れである。しかし、鉄鋼中の水素の存在状態や水素の挙動はきわめて複雑で、単に量的な問題だけではない。鉄への水素の侵入は吸熱反応で本質的に水素は鉄原子と反発する。固溶度はSievertの法則に従い²⁾、室温、1気圧の水素ガス雰囲気での固溶水素量は原子比で 2×10^{-8} 程度でしかない。しかし、高温あるいは厳しい環境条件で実効的な外部水素圧が高くなると固溶量が大きくなり、冷却あるいは環境変化に伴って水素ガスとして析出する場合がある。よく知られている割れ生成機構である。また、300℃以下で水素の固溶度や拡散定数のデータがばらつくが、それは水素がいろいろな欠陥にトラップされるためである。実用鋼では結晶粒界、析出物、介在物、転位などさまざまな格子欠陥があり、水素はこれらの欠陥にトラップされるとエネルギーが低い状態になって安定化する。普通測定される1 ppm程度の水素のほとんどはトラップさ

れた状態であり、同じ水素添加条件でも成分や組織によって水素吸蔵量が異なるのはトラップサイトの違いに起因している。したがって、水素脆性における水素の作用機構には欠陥の存在を無視出来ないことは明らかであるが、従来の機構モデルの多くは固溶水素の作用を仮定している。

一方、水素と欠陥との結合の強さは欠陥の種類によって大きく違っていて、水素の拡散速度とともに欠陥の密度自体も変化させる。水素を添加した試料を室温で2、3日放置したときに放出される水素を拡散性水素、比較的長期間残存する水素を非拡散性水素と便宜的に区別することがあるが、これは欠陥との結合エネルギーの違いである。分子状に析出した水素は強くトラップされた状態である。(ただし、報告されている結合エネルギーの値は測定法や欠陥の同定のやり方をよくチェックする必要があることを付記しておく)

ところで、水素脆性は材料に荷重がかかった状態で起きる現象であるから、水素量や水素の存在状態は負荷状態で調べなければならない。ここで重要な発見は水素吸蔵量が塑性歪みによって増大すること、これは塑性歪みによって水素をトラップする欠陥が生成するためである。図1¹⁰⁾ (a) は低炭素フェライト鋼に塑性歪みを与えたときに吸蔵水素量(この場合はトリチウム)が増加する様子を示したものである。注目すべきことは同じ歪み量であっても変形温度が低い方が水素をトラップする欠陥生成が多いことで、これは単に転位密度ではなく、転位組織の形成過程が関与していることを示唆している。また吸蔵量増加の歪み量依存性が下に凸であることも大切で、生成した水素トラップの主体は転位ではないことを意味している。そして重要なことは、図1 (b) に示したように、水素吸蔵量の増加は変形した試料を200℃程度の低い温度で焼なますと消えてしまうことで、検出された塑性歪みによって生成した多量の欠陥は点欠陥(おそらく原子空孔)である。同様な結果はマルテンサイト鋼でも認められている¹¹⁾。この観察は水素をいわば欠陥のプロブとして利用したものである。

2.2 水素脆性との関係

水素脆化感受性は鋼の組成や組織によって敏感に変化し、その原因解明が重要であるが、従来の機構モデルではこれを的確に説明出来ない。いいかえれば、材料の設計指針が得られない。上記の塑性変形誘起欠陥が水素脆化感受性と対応する例を結晶粒の微細化効果についてあげよう¹²⁾。図2は高周波加熱・水冷を繰り返してオーステナイトを細粒化したマルテンサイト鋼の水素吸蔵特性である。熱処理ままでは細粒化に伴って水素量が増加するが、5%の歪みを与えると水素吸蔵量は全体に増えるものの、細粒化でむしろやや少なくなる。すなわち、塑性歪みによる吸蔵量の増加は細粒化によって減

少する。この場合も変形を与えた試料を250℃で焼なますと水素吸蔵特性はもとに戻る。そして、水素脆化感受性を引張りの破断応力や断面減少率が水素添加で低下する比率で表すと、図3に示したように脆化度は細粒化によって低減して、

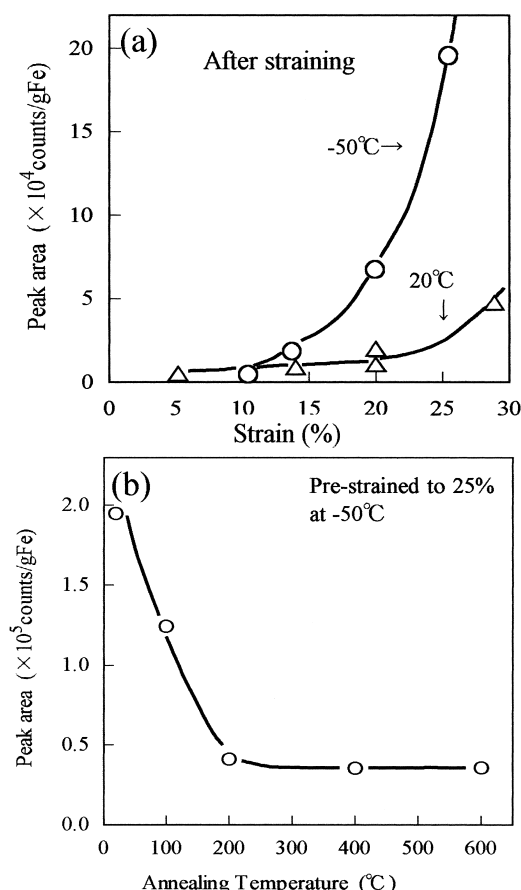


図1 (a) 低炭素フェライト鋼の塑性歪みに伴う水素吸蔵量の増加(変形温度: -50及び20℃)
(b) -50℃で25%の塑性歪みを与えた後に焼なました試料の水素吸蔵量

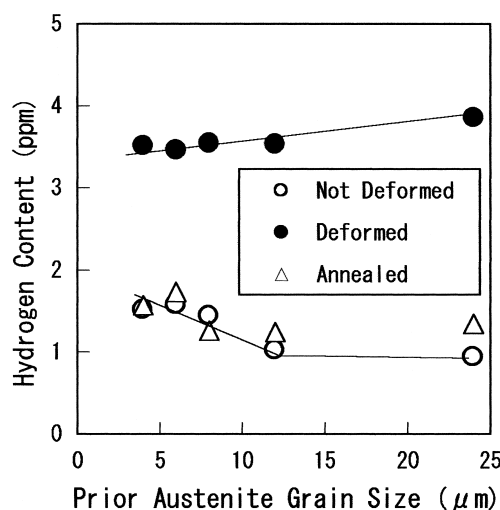


図2 高周波加熱・焼入れの繰り返して旧オーステナイトを細粒化したマルテンサイト鋼の水素吸蔵量: 熱処理まま、5%の歪み付与、歪み付与後250℃、1hの焼なましを行った試料

塑性歪みによって増加した水素量、すなわち塑性変形で導入された点欠陥量とよく対応する。これは細粒化によって水素脆化感受性が減少し、その機構が塑性変形における空孔生成量の減少にあることを示唆するものである。同様の水素脆化感受性と歪み誘起水素量との対応は、Mn 量を変えて粒界破壊形態の水素脆化感受性の異なるマルテンサイト鋼でも見出されている¹³⁾。さらに重要なことは、水素が存在した状態で塑性ひずみを加えると水素吸蔵量の増加がさらに多くなること¹⁴⁾で、図4¹⁴⁾は無負荷、予荷重付加、及び同時荷重状態のマルテンサイト鋼に水素添加した際の水素吸蔵曲線を示したものである。これは水素が塑性変形で生成する欠陥を増加させることを意味しており、水素脆性の機構と密接に関連している。

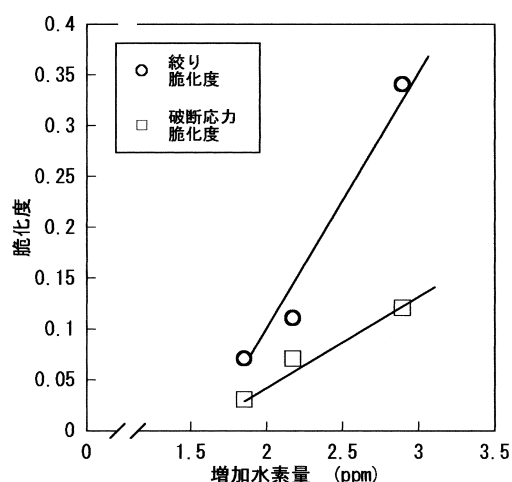


図3 塑性歪みで増加した水素吸蔵量と水素脆化度との関係

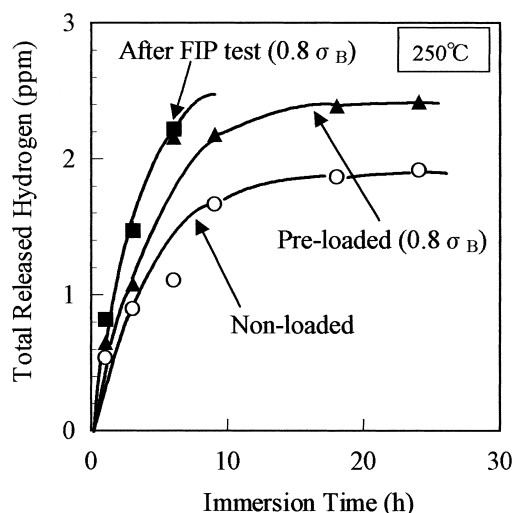


図4 250℃で焼戻したマルテンサイト鋼の水素吸蔵特性：無負荷材、0.8 σ_B の予負荷材、FIP溶液中で負荷中材の比較

2.3 水素の存在状態の解析

しかし、脆化感受性と塑性ひずみで増加する水素吸蔵量との対応は必ずしもあるわけではない。これには水素昇温放出曲線を解析する上での技術的なことと、本質的に水素をトラップする欠陥に起因する二つの場合がある。後者の場合には放出曲線の形状変化が現れる。水素と欠陥との結合が強いと放出曲線は高温にずれる。一般にマルテンサイト鋼の焼戻し温度を高くすると水素脆化（遅れ破壊）感受性が減少するが、その際に放出曲線から塑性ひずみで増加する水素量だけを取り出してみると、図5¹⁴⁾に示したようにピークが二つある。水素添加時間を長くすると低温側のピークが減少して代わりに高温側のピークが増加するが、焼戻し温度の上昇に伴って高温側への変化が遅れている。このような水素脆化感受性と放出曲線の変化との対応は、予疲労を与えたばね鋼¹⁵⁾や水素添加電流の変動¹⁶⁾で水素脆化感受性が増大する場合にも観察されている。このような放出曲線の高温側へのシフトは、塑性ひずみで増加する水素をトラップする欠陥が原子空孔だとすれば、空孔がクラスター化してより強い水素トラップになることを示唆している。そして、その変化は反応速度論から単空孔の生成速度が小さいことに対応するから、結局この場合でも水素脆化特性が空孔生成の容易さに関連するという考えと一致する。

ここで水素の状態分析としてよく使われる昇温放出特性の解析法について骨子を述べておこう。試料から外への水素放出には二種類の律速過程がある。トラップとの結合が強い場合（不可逆トラップ）はトラップからの熱脱離過程が律速となり、原理的にトラップの種類ごとにピークが表れる¹⁷⁾。実際に伸線加工した共析鋼で見られる¹⁸⁾。一方、結合が比較的弱く、固溶水素がトラップされた水素とやりとりしながら

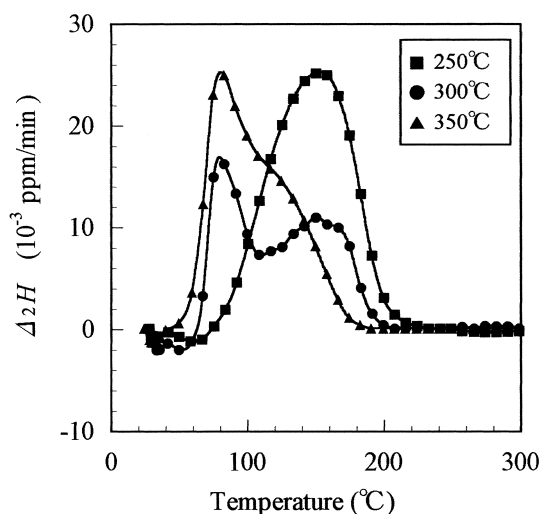


図5 焼戻し温度を変えたマルテンサイト鋼に6hの水素添加（FIP試験）した場合の、塑性歪みで増加した水素（ ΔH_2 ）の昇温放出特性

ら(局所平衡)拡散していく場合(可逆トラップ)には、試料外への水素放出が律速になる^{19,20)}。この場合は水素の拡散速度が欠陥密度や結合エネルギーに依存するので全体の放出特性が変化する。昇温過程でピークをつくる理由は、温度上昇に伴って不可逆トラップでは脱離速度の増加とトラップされている水素量の減少、可逆トラップでは水素拡散速度の増加と試料中の全水素量の減少とが競合するためである。したがって、水素の存在状態によって解析法を使い分ける必要があるが、重要なことは欠陥密度と水素量とは必ずしも1対1の対応がないことである。例えば、Orianiによる可逆的なトラップがあるもとでの水素の拡散速度の定式化¹⁹⁾では、欠陥における水素の占有率は充分小さいことが前提になっていて、実際の欠陥密度は水素量から推定されるよりもはるかに大きい可能性がある。

はじめに述べたように、従来から水素量が脆化の指標として用いられてきた。そして水素の存在状態に立ち入った場合でも、脆化に寄与する水素量、そうでない水素量というような区別も試みられてきた。しかし、遅れ破壊をおこす自然環境下の水素侵入でも、水素量の増加は比較的早期に進むが長期間ではむしろ減少する傾向があること、環境変動がある場合は同一材料でも少ない水素量で早期に破断すること¹⁶⁾などが明らかにされ、水素量の増加によって破壊するという単純な考えは再検討を余儀なくされている。水素脆性のミステリーのひとつは極微量の水素量で破壊することであるが、ppmの水素量は直接の原子数比としては少ないが、結合する欠陥量に視点を移せば材料の破壊特性に重大な影響を持ち得る。そこで次に破壊現象としての水素脆性の特徴を述べよう。

3 破壊現象としての水素脆性

破壊とは素直に考えるとものが二つに分かれることから、最終的には原子結合が切れなくてはならない。それには引張り応力による切断とせん断すべりによる切断との二つの基本的な様式があり、どんな種類の破壊でもこのどれかである。前者が脆性破壊で、破壊条件はGriffithの条件式で与えられる。式には先在き裂の長さや表面エネルギーが含まれているから、水素脆性に当て嵌めるには水素が初期き裂を発生させるか、原子結合を弱めて表面エネルギーを低下させ、き裂が伝播し易くなることになる。一方、原子結合がすべりで切断されていく様式が延性破壊であり、たくさんの微小ボイドが成長し、あるいはボイド間領域の局所くびれによって連結していくモデルがある。したがって水素の作用としては微小ボイドを作り易くするか、あるいは連結し易くするかになる。

破壊の特徴はまず破面形態に表れる。鉄の水素脆性では析出した水素ガスの内圧でき裂が進展するような場合に $\{100\}$ 面のへき開破面を呈することがあるが、水素脆性で特徴的なのは図6²¹⁾(a)に示したように、すべり面である $\{110\}$ あるいは $\{112\}$ 面に沿った筋模様である。結晶の方位によっては図6(b)に示したように高強度鋼などに表れる、いわゆる擬へき開破面になる。マルテンサイト鋼ではしばしば旧オーステナイト粒界割れも起きるが、この場合でも粒界面に擬へき開的な微細パターンを伴うことが多い¹³⁾。水素脆性の機構を考えると、このような特徴的な破面形態が表れる理由を説明出来なくてはならない。

ところで破面はき裂が通過していった跡であるが、破壊ではき裂の発生とその成長の過程を調べなくてはならない。その手法としてき裂伝播抵抗曲線(R曲線)による解析がある。これはき裂の進展に伴う消費エネルギーを示したもので、曲線の勾配は延性き裂伝播抵抗を表す。鉄鋼の延性・脆性遷移温度域では初期き裂先端の鈍化と延性破壊的な成長の後で脆性き裂の発生と不安定伝播がおき、R曲線は破壊靱性を支配している要因を延性き裂の発生・成長と脆性破壊発生とにわけて解析するのに役立つ。鉄鋼の破壊靱性の特徴は強い温度依存性であるが、それは主に脆性破壊の発生で決まり、R曲線の勾配は試験温度でほとんど変わらない²²⁾。しかし、鋼の成分によって延性き裂伝播抵抗が変化する。この原因の一

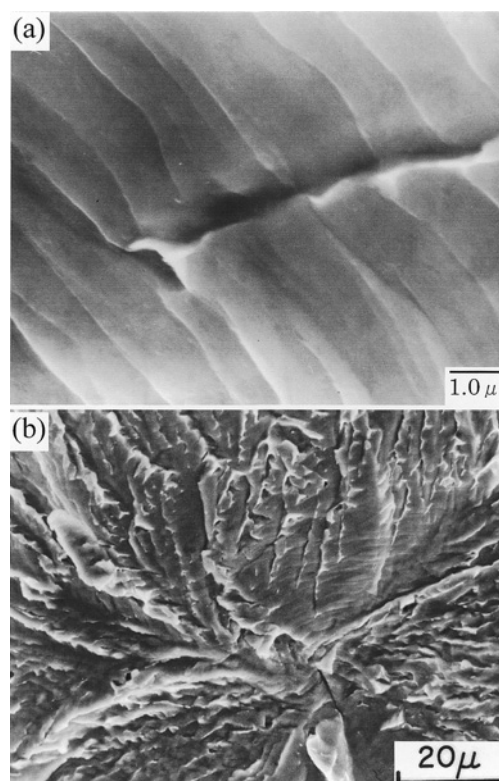


図6 水素添加して引張り破断させた純鉄試料の破面
(a) すべり面に沿った筋模様、(b) 擬へき開的な破面

つとして、さきに述べた塑性変形によって生成する点欠陥量が密接に関連していることが見出された²³⁾。

延性破壊は微小ボイドの生成と連結の過程であり、ボイドは第二相粒子がその起点になることが知られているが、延性破面を特徴づけるディンプルの底には何も見つからない場合がしばしばある。そして原子空孔の凝集で微小ボイドが生成することも確かめられている。これらの結果は、塑性変形における空孔生成がき裂の伝播抵抗を変化させることを意味している。そして、水素が関与すると図7²⁴⁾に示したようにき裂伝播抵抗が著しく低下する。有限要素法による解析では微小ボイドの生成によってき裂先端に歪みとボイド生成が局所化して集中することが明らかになっている。水素が原子空孔密度を増加させることは、最近実験的にも、また熱平衡条件としても見出されているが、同様な効果は塑性変形誘起空孔にもあてはまる。このような破壊特性はさきに述べた水素が存在すると塑性歪みによる水素吸蔵量が増加することと対応するもので、水素脆性は水素そのものの直接的な作用というより、水素によって助長された空孔生成がその原因であるという新しい観点がここに生まれる。したがって、水素脆化感受性と空孔生成とは密接な関係があるはずで、実際に疲労損傷蓄積における空孔生成と、水素が存在すると疲労寿命が著しく減少するという対応関係も明らかにされている²⁵⁾。この新しい観点は水素脆性を一般的な破壊現象として統一的に位置づけるものといえよう。水素脆性に特徴的な破面形態であれば、空孔生成は転位の相互作用によるもので、歪みが集中するすべり面、とくに変形帯や転位セル壁のような箇所でき裂の生成・伝播が起きるためとして理解される。

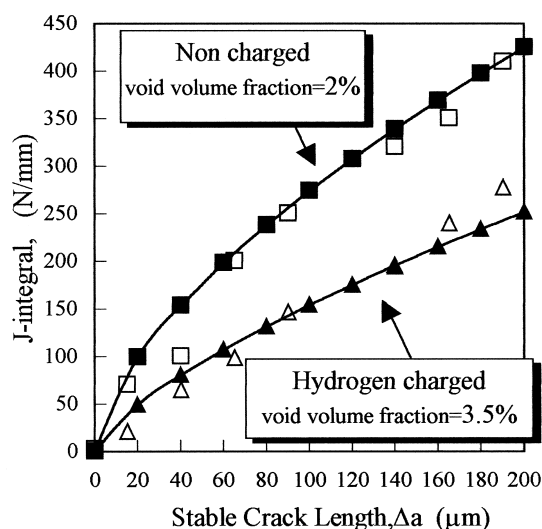


図7 低炭素フェライト鋼のR曲線の水素添加による変化
□、△は実測値、■、▲は表記のボイド体積率を用いた計算値

4 水素脆性機構モデル

さて、ここで今まで提案されている水素脆性の機構モデルを整理してみよう。いろいろな材料ではもとより、鉄鋼でも銅種あるいは置かれた環境条件によって実際に作用する機構は異なるが、水素の存在状態で整理すると図8²⁶⁾のようになる。今まで有力な格子脆化モデル^{27, 28)}は固溶水素の作用を仮定しているが、それを裏付ける実験事実は今まで報告されていない。また、水素誘起局所塑性変形モデル²⁹⁾ (Hydrogen Enhanced Localized Plasticity, HELP) では、雰囲気セルを用いた電子顕微鏡その場観察で、水素が転位を動き易くするという実験結果がもとになっており、やはり固溶水素と転位との作用を想定している。この現象はいろいろな金属に共通して観察されているが、脆化を起こすには 10^{-3} 程度の固溶水素量が必要であるし、また水素脆性に特有な破面形態を説明出来ない。また、第二相粒子での分子状水素析出による内圧モデル、あるいは粒子界面剥離による微小ボイド生成とそれによるせん断歪み集中モデル³⁰⁾ (Autocatalytic Effect) では強くトラップされた析出水素の力学的作用が考えられている。サワー環境で起きる非金属介在物に生成する水素誘起割れが最大せん断応力方向に成長することなどから、水素脆性に延性破壊的な性格があることは確かであるが、その機構における水素の役割が問題である。

図8に見られるように、弱くトラップされた水素の作用は従来見逃されていた。水素によって延性き裂伝播抵抗が減少し、それを水素と塑性歪みで誘起される空孔との相互作用に注目した新しいモデル¹⁴⁾はこの弱くトラップされた水素に注目するものであるが、脆化の原因を水素そのものでなく、水素と結合する原子空孔の作用に移したところに大きな特徴がある。

これらのモデルの妥当性は、破面形態や脆化の組織依存性など観察される現象をいかによく説明出来るかで判断されるが、多くは状況証拠で直接的な証明は困難であった。上記の空孔凝集モデルでは推定される空孔密度は $10^{-5} \sim 10^{-4}$ に達

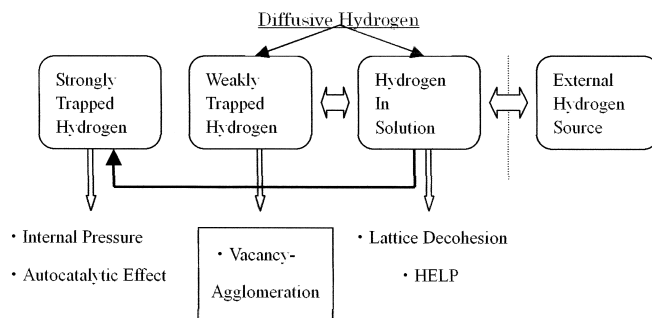


図8 鋼中水素の存在状態と関連した水素脆化機構モデル

する。この値は電気抵抗などで測定された塑性変形誘起空孔密度からも妥当であるが、熱平衡値よりはきわめて大きく、結晶としての安定性を崩してしまうほどの値である。とくに、空孔が水素と結合すると空孔密度が極端に増加することが実験的及び理論的に示されている^{31, 32)}。最近、このような空孔生成と破壊過程への関与について、き裂伝播に伴う変形組織を電子顕微鏡観察で初めて捉えることが出来た。図9³³⁾は水素添加しながら引張り破断させたフェライト鋼試料の破面直下が非晶質化している写真である。非晶質化は高分解能格子像の観察からも確かめられている。このような構造変化は破面から1 μm 以下の狭い領域なので、電顕試料作製には集束イオンビーム (FIB) 法を用いている。破面下は転位密度がセル構造をとるほど高くなっており、非晶質化に先立って転位密度の減少と結晶の分断化が起きている。また、試料内部でも、一つの転位セルに相当する領域でこのような構造変化が起きているところがあり、さらに引張り試験片側面に発生したサブクラックの先端が非晶質化していることも観察された。

以上の結果は空孔そのものを直接に捉えたわけではない。室温の固相反応で非晶質化する例は、メカニカルアロイングのような強加工、相変態過程、ある種の金属化合物の水素吸収などで観察されている⁹⁾。その原因については多くは熱力学的に相の自由エネルギーの比較から考察されているが、空孔生成を伴っていることも報告されている。金属の溶融現象が高温で空孔密度が増加することによって結晶の安定性が失われることから説明されているが³⁴⁾、水素の作用はこれと同じような効果を持つといえよう。非晶質相の機械的特性は歪み硬化を持たないために歪みの局所化がおき、延性は低下する。とくに水素は非晶質相の延性を大きく劣化させることが観察されており、非晶質化はき裂を生成し易くするとともに、伝播抵抗を低下させることになる。すなわち、水素脆性は延性破壊様式のひとつであって、塑性変形に伴う欠陥生成

が強調されたものということが出来よう。

5 おわりに —材料設計や評価法に向けた今後の課題

壊れない材料を作れないように、水素脆性をなくすことは出来ない。しかし、水素脆化感受性を小さくすることは可能だし、そのための材料評価が重要である。経験的な指針も役に立つが、基本原理に基づくことが好ましいことはいうまでもない。実績がある材料を同じような環境条件で使用する場合には、水素量を安全性の指標とすることが可能だろうが、新しい材料の開発には脆化感受性の低減に向けた組織制御と評価の指針が必要になる。

上に述べたように、水素吸蔵特性がいろいろな材料の設計指針にはならないとすれば、水素脆化感受性を支配する材料特性を求めなくてはならない。新しい機構モデルによって塑性変形に伴う空孔生成を抑制するという材料設計の基本方針が得られ、観点は水素そのものよりも空孔生成機構である転位反応に移る。最近、高温焼戻しでV炭化物を析出させたマルテンサイト鋼は同一強度レベルの低温焼戻し材に比べて遅れ破壊を起こしにくく、応力緩和が小さいことが見出されている³⁵⁾。応力緩和特性は転位配列の安定性に対するひとつの指標であるが、これが一般性を持つかどうか、材料評価法についてその他の手法を含めた研究が必要である。

環境条件においても、さび生成過程の影響が明らかにされてきた^{36, 37)}。しかし、従来の静的な試験法に対して、環境条件及び力学条件の変動を伴った試験法が必要であろう。材料を実際に使用する場合のいろいろな条件変動の効果は、単に平均値で置き換えるようなことでは評価出来ないと思われる。材質評価を含めて、これらの研究は系統的に行う必要があり簡単ではないが、宿年の課題であるからには抜本的にブレークスルーするためには取り組まなければならない課題である。

参考文献

- 1) N. R. Moody, S. L. Robinson and W. M. Garrison, Jr.: Res. Mechanics, 3 (1990), 143.
- 2) J. P. Hirth: Metall. Trans. A, 11A (1980), 861.
- 3) 寺崎富久長, 高野則之: まてりあ, 33 (1994), 922.
- 4) I. M. Bernstein: Hydrogen Effects in Materials, ed. by A. W. Thompson and N. R. Moody, TMS, Philadelphia, (1996), 3.
- 5) 遅れ破壊解明の新展開, 日本鉄鋼協会編, (1997)
- 6) 構造材料の環境脆化における水素の機能に関する研究 I—V, 日本鉄鋼協会, (1999-2003)

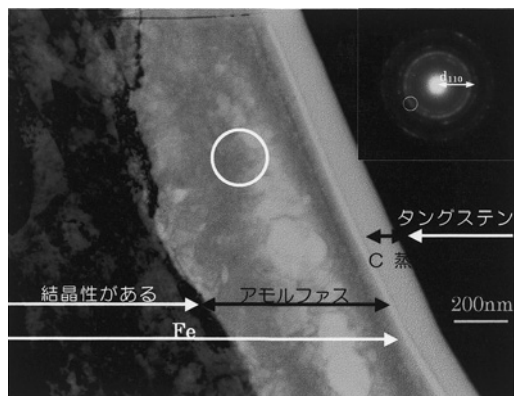


図9 水素添加しながら引張り破断させた低炭素フェライト鋼の破面直下に見られた非晶質層

- 7) 科学技術振興調整費平成12年度成果報告書Disc 3, 総合研究 物質・材料系, 文部科学省, (2002)
- 8) Special Issue on Hydrogen Behavior in Environmental Degradation, ISIJ Int., 44 (2003) 4.
- 9) 南雲道彦: まてりあ, 33 (1994), 914.
- 10) M. Nagumo, K. Ohta, and H. Saitoh: Scripta Mater. 40 (1999), 313.
- 11) 鈴木信一, 石井信幸, 土田豊: 鉄と鋼, 80 (1994), 855.
- 12) 南久雄, 瀧上博邦, 南雲道彦: 材料とプロセス, 14 (2001), 1311.
- 13) M. Nagumo and H. Matsuda: Phil. Mag.A, 82 (2002), 3415.
- 14) M. Nagumo, M. Nakamura and K. Takai: Metall. Mater. Trans. A, 32A (2001), 339.
- 15) M. Nagumo, S. Sekiguchi, H. Hayashi and K. Takai: Mater. Sci. Eng. A, 344 (2003), 86.
- 16) M. Nagumo, H. Uyama and M. Yoshizawa: Scripta Mater., 44 (2001), 947.
- 17) W. Y. Choo and J. Y. Lee, Metall. Trans. A, 13A (1982), 135.
- 18) 高井健一, 山内五郎, 中村真理子, 南雲道彦: 日本金属学会誌, 62 (1998), 267.
- 19) R. A. Oriani, Acta Metall., 18 (1970), 147.
- 20) T. Yamaguchi and M. Nagumo: ISIJ Int., 43 (2003), 514.
- 21) 南雲道彦, 宮本勝良: 日本金属学会誌, 45 (1981), 1309.
- 22) M. Koide, A. Kikuchi, T. Yagi and M. Nagumo: Mater. Sci. Eng. A, 176 (1993), 171.
- 23) M. Nagumo, T. Yagi and H. Saitoh: Acta Mater., 48 (2000), 943.
- 24) M. Nagumo, H. Yoshida, Y. Shimomura and T. Kadokura: Mater. Trans., 42 (2001), 132.
- 25) M. Nagumo, H. Shimura, H. Hyashi and I. Ochiai: Mater. Sci. Eng. A, A348 (2003), 192.
- 26) M. Nagumo: ISIJ Int., 41 (2001), 590.
- 27) A. R. Troiano, Trans. ASM, 52 (1960), 54.
- 28) R. A. Oriani and P. H. Josephic, Acta Metall., 12 (1974), 1065.
- 29) H. K. Birnbaum and P. Sofronis, Mater. Sci. Eng. A, A176 (1994), 191.
- 30) J. P. Hirth, Hydrogen Effects in Materials, ed. by A. W. Thompson and N. R. Moody, TMS Warrendale, PA, (1996), 507.
- 31) M. Iwamoto and Y. Fukai: Mater. Trans. JIM, 40 (1999), 606.
- 32) T. Tateyama and T. Ohno: ISIJ Int., 43 (2003), 573.
- 33) M. Nagumo, T. Ishikawa, T. Endoh, and Y. Inoue: Scripta Mater, 49 (2003), 837.
- 34) R. W. Cahn: Nature, 273 (1978), 491.
- 35) M. Nagumo, T. Tamaoki and T. Sugawara: Hydrogen Effects in Materials and Corrosion Deformation Interactions, ed. by N. R. Moody et al., TMS, Warrendale, (2003) in press
- 36) T. Kushida: ISIJ Int., 43 (2003), 470.
- 37) 水流徹, 黄彦良, 谷口佳子, 西方篤: 構造材料の環境脆化における水素の機能に関する研究-V, 日本鉄鋼協会, (2003), 16.

(2003年6月27日受付)