



|              |                                                                                     |
|--------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| Title        | ローカルアプローチに基づく超高強度鋼の水素割れ感受性評価手法に関する研究                                                |
| Author(s)    | 高木, 周作                                                                              |
| Citation     | 大阪大学, 2005, 博士論文                                                                    |
| Version Type | VoR                                                                                 |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/23445">https://hdl.handle.net/11094/23445</a> |
| rights       |                                                                                     |
| Note         |                                                                                     |

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka



ローカルアプローチに基づく超高強度鋼の  
水素割れ感受性評価手法に関する研究

2005 年 3 月

高 木 周 作



# ローカルアプローチに基づく超高強度鋼の 水素割れ感受性評価手法に関する研究

2005年 3月

高木周作

## 目次

### 第1章 序論

|                                                           |    |
|-----------------------------------------------------------|----|
| 1.1 本研究の背景                                                | 1  |
| 1.2 従来の遅れ破壊特性の評価に関する研究と問題点                                | 4  |
| 1.2.1 従来の遅れ破壊感受性評価方法と問題点                                  | 6  |
| 1.2.2 力学的条件が異なる場合においても統一的な遅れ破壊感受性評価を<br>可能とする手法に関する研究と問題点 | 12 |
| 1.3 本研究の目的                                                | 15 |
| 1.4 本論文の構成                                                | 17 |
| 参考文献                                                      | 19 |

### 第2章 高強度鋼の水素割れ感受性におよぼす力学的条件の影響および 水素割れ破壊過程の特徴

|                                     |    |
|-------------------------------------|----|
| 2.1 緒言                              | 25 |
| 2.2 実験方法                            | 27 |
| 2.2.1 供試材                           | 27 |
| 2.2.2 定荷重水素割れ感受性試験                  | 29 |
| 2.2.3 定荷重水素割れ感受性試験中の割れの発生および進展の調査方法 | 33 |
| 2.2.4 未破断試験片中の旧 $\gamma$ 粒界割れの確認方法  | 33 |
| 2.2.5 試験片内の応力分布解析方法                 | 35 |
| 2.3 実験結果                            | 35 |
| 2.3.1 定荷重水素割れ感受性試験結果                | 36 |
| 2.3.2 定荷重水素割れ感受性試験後の破面観察結果          | 36 |
| 2.4 考察 -超高強度鋼の水素割れの特徴-              | 43 |
| 2.4.1 水素割れ起点の特徴                     | 43 |
| 2.4.2 水素割れ伝播過程の特徴                   | 50 |
| 2.4.3 水素割れしなかった試験片の特徴               | 53 |
| 2.5 結言                              | 53 |
| 参考文献                                | 55 |

|                                                         |    |
|---------------------------------------------------------|----|
| 第3章 平均負荷応力・軸方向最大主応力を用いた超高強度鋼の水素割れ感受性評価                  |    |
| 3.1 緒言                                                  | 57 |
| 3.2 応力および水素濃度分布解析方法および実験方法                              | 59 |
| 3.2.1 試験片内の応力分布解析方法                                     | 59 |
| 3.2.2 試験片内の水素濃度分布の計算方法                                  | 59 |
| 3.3 平均負荷応力・軸方向最大主応力を用いた水素割れ感受性評価                        | 61 |
| 3.3.1 平均負荷応力と限界拡散性水素濃度による評価                             | 61 |
| 3.3.2 軸方向最大主応力と集積拡散性水素濃度最大値による水素割れ感受性評価結果               | 64 |
| 3.4 考察 -応力分布形状が水素割れ感受性におよぼす影響-                          | 64 |
| 3.5 結言                                                  | 69 |
| 参考文献                                                    | 71 |
| 第4章 水素割れ感受性評価へのBereminモデルの適用                            |    |
| 4.1 緒言                                                  | 72 |
| 4.2 Bereminモデルの概要                                       | 73 |
| 4.3 ワイブル応力による水素割れ感受性評価                                  | 76 |
| 4.3.1 ワイブル応力の計算方法                                       | 76 |
| 4.3.2 水素濃度評価パラメータ                                       | 77 |
| 4.3.3 $\sigma_w$ と $Hc^*(ave.)$ による水素割れ感受性評価結果          | 78 |
| 4.4 実験により求めたワイブル形状パラメータ $m$ を用いた水素割れ感受性評価               | 78 |
| 4.4.1 水素濃度分布の時間変化の計算方法                                  | 80 |
| 4.4.2 ステップワイズ水素割れ感受性試験条件の設定                             | 81 |
| 4.4.2.1 低応力負荷条件(初期負荷応力702MPa)                           | 83 |
| 4.4.2.2 高応力負荷条件(初期負荷応力982MPa)                           | 85 |
| 4.4.3 ステップワイズ試験結果                                       | 90 |
| 4.4.4 ワイブル形状パラメータ $m$ および限界ワイブル応力 $\sigma_{w,cr}$ の決定方法 | 92 |
| 4.4.5 ステップワイズ試験結果より求めた $m$ を用いて計算したワイブル応力による水素割れ感受性評価結果 | 93 |

|                                                            |     |
|------------------------------------------------------------|-----|
| 4.5 考察 -Bereminモデルを適用した水素割れ感受性評価におよぼす<br>諸因子の影響-           | 95  |
| 4.5.1 水素割れ感受性評価におよぼすプロセスゾーンの影響                             | 97  |
| 4.5.2 鋼中水素の部分モル体積値の影響                                      | 99  |
| 4.5.3 水素濃度分布の影響                                            | 99  |
| 4.6 結言                                                     | 102 |
| 参考文献                                                       | 104 |
| <br>第5章 水素濃度分布を組み入れたBereminモデルによる水素割れ感受性<br>評価             |     |
| 5.1 緒言                                                     | 107 |
| 5.2 Bereminモデルへの水素濃度分布の組み入れ                                | 107 |
| 5.2.1 水素割れのメカニズム                                           | 108 |
| 5.2.2 破壊確率分布の導出                                            | 109 |
| 5.2.2.1 原子間凝集力低下説に基づいた導出                                   | 109 |
| 5.2.2.2 水素と転位の相互作用説, 原子空孔濃度増加説に基づいた導出                      | 110 |
| 5.3 水素濃度分布を組み入れたBereminモデルによるTS1400MPa級<br>超高強度鋼の水素割れ感受性評価 | 113 |
| 5.3.1 $\gamma$ の決定手法                                       | 113 |
| 5.3.2 $m$ および $\Sigma_u$ の決定                               | 116 |
| 5.3.3 形状の異なる試験片での水素割れ感受性評価                                 | 116 |
| 5.4 考察 -ステップワイズ試験結果から求めた $\gamma$ および $m$ の妥当性の検討-         | 119 |
| 5.5 Bereminモデルによる水素割れ感受性評価における今後の課題                        | 124 |
| 5.6 結言                                                     | 127 |
| 参考文献                                                       | 130 |
| <br>第6章 総括                                                 | 132 |
| <br>本論文に関連する発表論文                                           | 138 |
| 謝辞                                                         | 139 |

## 記号一覧

以下に本論文で頻繁に使用する記号を記す。

- $c(\text{peak})$  : 最大主応力位置での炭化物サイズ  
size of cementite at maximum principal stress point
- $H_c$  : 限界拡散性水素濃度 (定荷重水素割れ感受性試験において破断しない最多の水素濃度)  
maximum diffusible hydrogen content among unfractured specimens in constant loading test
- $H_c^*(\text{ave.})$  : 限界拡散性水素濃度  $H_c$  を有する試験片の破壊プロセスゾーン内の平均拡散性水素濃度  
average diffusible hydrogen content in fracture process zone in sample with  $H_c$
- $H_c^*(\text{element})$  : 限界拡散性水素濃度  $H_c$  を有する試験片における各要素の拡散性水素量  
diffusible hydrogen content of each element used in FE-analysis
- $H_c^*(\text{peak})$  : 限界拡散性水素濃度  $H_c$  を有する試験片内の拡散性水素濃度の最大値  
peak value of hydrogen content distribution in sample with  $H_c$
- $H_D$  : 拡散性水素濃度  
diffusible hydrogen content in specimen

- $H_f$  :定荷重水素割れ感受性試験において破断した最少の水素濃度  
minimum diffusible hydrogen content in fractured samples in constant loading test
- $H_f^*(ave.)$  :拡散性水素濃度  $H_f$ を有する試験片の破壊プロセスゾーン内の平均拡散性水素濃度  
average diffusible hydrogen content in fracture process zone in sample with  $H_f$
- $H_s$  :ステップワイズ試験で破断した試験片の拡散性水素濃度  
diffusible hydrogen contents in fracture samples by stepwise test
- $H_s^*(ave.)$  :拡散性水素濃度  $H_s$ を有する試験片の破壊プロセスゾーン内の平均拡散性水素濃度  
average diffusible hydrogen content in fracture process zone in sample with  $H_s$
- $H_s^*(peak)$  :拡散性水素濃度  $H_s$ を有する試験片内の拡散性水素濃度の最大値  
peak value of hydrogen content distribution in sample with  $H_s$
- $K_t$  :応力集中係数  
stress concentration factor
- $m$  :ワイブル形状パラメータ  
Weibull shape parameter
- $V_0$  :材料の破壊基本体積  
reference volume of fracture unit



- $V_f$  : 破壊プロセスゾーンの体積  
volume of fracture process zone
- $\Delta V$  : 鋼中の水素の部分モル体積  
partial molar volume of hydrogen in  $\alpha$ -Fe
- $\gamma$  : 水素割れにおける水素と応力の寄与の比率  
effect ratio of hydrogen to stress in hydrogen embrittlement
- $\sigma(\text{ave.})$  : 試験片最小断面の平均負荷応力  
average applied stress at minimum cross sectional area
- $\sigma_{\text{eff}}$  : 破壊プロセスゾーン内の破壊に寄与する有効応力  
effective stress for fracture in fracture process zone
- $\sigma_h$  : 静水圧応力  
hydrostatic stress
- $\sigma_h(\text{peak})$  : 静水圧応力最大値  
peak value of hydrostatic stress
- $\Delta \sigma_h(\text{element})$  : 各要素の静水圧応力と試験片胴体部の静水圧応力の差  
difference between hydrostatic stresses in each element used in FE-analysis and unnotched region of test piece
- $\sigma_{nB}$  : 切欠き引張強さ  
tensile strength of notched specimen
- $\sigma_p$  : 軸方向主応力  
principal stress in axial-direction

- $\sigma_p(\text{peak})$  : 最大主応力値  
peak value of principal stress in axial direction
- $\sigma_p(\text{element})$  : 各要素の軸方向主応力  
principal stress in axial-direction in each element used in FE-analysis
- $\sigma_u$  : ワイブル尺度パラメータ  
Weibull scale parameter
- $\sigma_w$  : ワイブル応力  
Weibull stress
- $\sigma_{w,cr}$  : 破壊限界時のワイブル応力  
critical Weibull stress at brittle fracture
- $\Sigma_u$  : ワイブル尺度パラメータ  
Weibull scale parameter in the Beremin model considering effect of hydrogen content distribution
- $\Sigma_{w,cr}$  : 水素濃度分布の影響を考慮した Beremin モデルにおける水素割れ限界時の水素割れ感受性評価パラメータ  
evaluation parameter for critical hydrogen embrittlement condition by the Beremin model considering effect of hydrogen content distribution

$\Sigma_0$  : 水素割れ破壊確率が一定のときの，応力項のみからなる水素割れ感受性評価パラメータ。

stress parameter for hydrogen embrittlement susceptibility evaluation by the Beremin model considering effect of hydrogen content distribution when probability of hydrogen embrittlement fracture is constant

## 第1章 序論

### 1.1 本研究の背景

鉄鋼業は、環境破壊抑制のために鉄鋼生産効率の向上、鉄鋼生産時に発生する副生物の有効利用、高性能・高機能製品の開発による種々の最終製品の性能向上等を達成してきた。21世紀にはさらなる技術の向上を目指した取り組みがなされる。特に高性能・高機能製品の開発については、鋼材の用途により種々の可能性が考えられるが、20世紀から常に検討され続けてきた高強度鋼の性能向上および適用範囲拡大がさらに検討されることは明らかである。高強度鋼の使用により、構造部材の軽量化、小サイズ化、高性能化を達成し、排出CO<sub>2</sub>削減等に貢献することができる。

鉄鋼材料は、鉄に添加する合金元素の調整や焼入-焼戻し等の熱処理により、引張強さ(TS:Tensile Strength)を300MPa程度から2000MPa程度まで比較的容易に変化させることができる<sup>1)</sup>。さらには、種々の手法を駆使することにより5000MPaを超えるピアノ線をも製造することができる<sup>1)</sup>。しかし、これまで構造部材として実用化されてきた鉄鋼材料の使用強度レベルは、ほとんどがTS1000MPa以下である。TS1000MPaを超える超高強度鋼の実用化を阻害している原因のひとつとして、遅れ破壊の発生が挙げられる<sup>2)</sup>。遅れ破壊は水素脆化の一種であり、松山<sup>3)</sup>は金属材料の遅れ破壊と呼ばれる水素脆化について広義にTable 1.1のような分類を行っている。また、中里<sup>4)</sup>は鉄鋼材料の水素による材質劣化現象についてTable 1.2やFig.1.1のようにおおまかに分類している。本論文では、超高強

Table 1.1 Classification of delayed fracture in broad sense<sup>3)</sup>

|                                  |                                 |                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                     |
|----------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Hydrogen Embrittlement (HE)      | Environmental Embrittlement     | Delayed fracture of high strength bolts in atmospheric environment and prestressed steels in concrete poles<br>(Internal HE)<br>Hydrogen Gas Embrittlement (External HE)<br>Sulphide Stress Corrosion Cracking of oil well tubulars (SSCC, SCC) | Delayed fracture in narrow sense<br>(Hydrogen Assisted Cracking, HAC)<br>(Hydrogen Stress Cracking, HSC)<br>(Hydrogen Cracking, HC) |
|                                  | Classical Embrittlement         | Brittle fracture caused by plating a metal<br>Brittle fracture caused by pickling<br>Cold cracking in welds<br>Season cracking in quenched steels                                                                                               |                                                                                                                                     |
|                                  | Hydrogen Blistering             | Hydrogen Induced Cracking (HIC) in line pipes                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                     |
|                                  | Hydrogen Reaction Embrittlement | Hydrogen attack                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                     |
| Stress Corrosion Cracking (SCC)  |                                 | Season cracking in brasses<br>Intergranular fracture in stainless steels                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                     |
| Liquid Metal Embrittlement (LME) |                                 | High temperature brittle fracture in steel with Cd plating                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                     |



Table 1.2 Terms for mechanical property degradation of steels caused by hydrogen<sup>4)</sup>.

| Tensile strength level of steel                           | Term                                                                                                                  |
|-----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Ultra high strength ( $TS \geq 980\text{MPa}$ )           | Delayed fracture                                                                                                      |
| High strength ( $980\text{MPa} > TS \geq 490\text{MPa}$ ) | Sulphide cracking<br>Sulphide corrosion cracking<br>Sulphide stress corrosion cracking                                |
| Normal strength ( $490\text{MPa} > TS$ )                  | Hydrogen cracking<br>Hydrogen embrittlement<br>Hydrogen induced embrittlement<br>Hydrogen induced cracking<br>Blister |

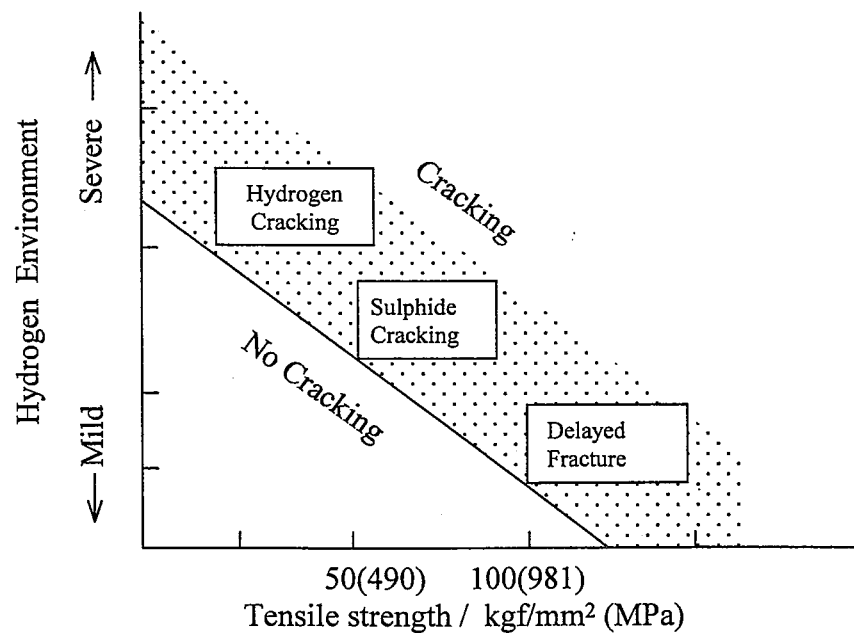


Fig. 1.1 Classification of mechanical property degradation of steels caused by hydrogen<sup>4)</sup>.

度鋼を用いて製造された部材が大気腐食環境中で使用中に破壊する遅れ破壊を対象とし、この破壊現象について論じる。TSが1000MPaを超える超高強度鋼で遅れ破壊の発生する事例が認められた部材には、高力ボルト<sup>2, 5)</sup>がある。

遅れ破壊は、鋼材の製造時もしくは使用中の腐食により鋼材中に侵入し吸蔵された水素と、鋼材に作用している応力もしくはひずみが直接的または間接的な原因となって引き起こされると考えられている<sup>2)</sup>。そのため、遅れ破壊の防止策としては、鋼材中への水素侵入の抑制、水素に対する破壊抵抗力の高い鋼材の開発、鋼材への応力集中の低減等が検討されている。具体的にはTable 1.3に示したような研究・開発がある<sup>6-26)</sup>。

しかし、上記のような多数の研究・開発がなされているにもかかわらず、遅れ破壊の発生が懸念される部位での超高強度鋼の実用化はあまり進んでいない。この理由として、研究・開発された鋼材は従来の鋼材と比較して相対的に遅れ破壊が発生し難いと結論されており、開発鋼材が実使用環境下において遅れ破壊するか否かを定量的に評価できていないことが挙げられる。したがって、超高強度鋼の実用化を促進するためには、実使用環境での遅れ破壊発生の有無を定量的に評価可能な手法を確立することが重要である。

## 1.2 従来の遅れ破壊特性の評価に関する研究と問題点

遅れ破壊の原因は、鋼材中の水素と鋼材に作用する応力もしくは付与されたひずみと考えられている。そのため、鋼材の遅れ破壊発生の評価にあたっては、実使用中の鋼材への水素の侵

Table 1.3 Methods of suppressing delayed fracture in ultra high strength steels.

| Viewpoint                                             | Means                                                                                                                                     |
|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Suppression of intergranular fracture                 | Reduction of content of elements (Mn, P, etc.) which cause intergranular fracture on prior austenite grain boundaries <sup>6-8)</sup>     |
|                                                       | Restraint of carbide precipitation on prior austenite grain boundaries by transformation from austenite to lower bainite <sup>9-10)</sup> |
|                                                       | Reduction of prior austenite grain boundaries by ferrite precipitation <sup>11)</sup>                                                     |
|                                                       | Control of shape and distribution of carbides on prior austenite grain boundaries <sup>12-15)</sup>                                       |
|                                                       | Austenite grain refining <sup>6,8,16)</sup>                                                                                               |
| Suppression of diffusion and accumulation of hydrogen | Hydrogen trapping by various precipitates, for example VC or TiC <sup>17-21)</sup>                                                        |
|                                                       | Increase of dislocations as hydrogen trap sites near surface of parts by shot peening <sup>22)</sup>                                      |
| Prevention of hydrogen intrusion                      | Blocking hydrogen intrusion into steels by Ni-enriched layer on surface of parts <sup>23)</sup>                                           |
|                                                       | Addition of compressive stress at surface of parts by shot peening <sup>24)</sup>                                                         |
| Reduction of stress concentration                     | Optimization of shape of high tension bolts <sup>25-26)</sup>                                                                             |

入・吸蔵特性と、吸蔵された水素に対する鋼材の水素割れ感受性の両者をとらえる必要がある。

現在、最も信頼性の高い遅れ破壊特性評価として、実使用環境で実部材を用いた暴露試験がなされている。しかし、暴露試験では評価結果を得るために少なくとも十数年を必要とする。材料や部材の使用可否の判断に十数年を要しては、迅速な材料開発を行うことができない。そのため、遅れ破壊発生の有無をより短期間で評価可能な加速試験法を開発することが切望されている。

#### 1.2.1 従来の遅れ破壊感受性評価方法と問題点

Table 1.4に、これまで提案されてきた代表的な遅れ破壊の加速試験法<sup>17, 27-30)</sup>とその特徴および問題点を示す。

Table 1.4(a)に示すJIS原案法<sup>27)</sup>は、1980年に遅れ破壊試験方法のJIS化を目指して、種々の観点からの調査・研究がなされ、提案された。pH2の溶液中に浸漬したノッチ付角棒に曲げモーメントを加えることにより、遅れ破壊破断限界を求める手法である。しかし、試験環境と実使用環境との相違が遅れ破壊感受性評価結果にどのように影響するかは、実使用環境でのデータが乏しいために十分に検討されなかった。また、試験片形状・寸法、応力負荷、応力集中係数等の力学的条件が試験結果におよぼす影響についての検討も詳細には行われていない。JIS原案法はその適用範囲に記載のあるとおり、種々の鋼材の相対的な遅れ破壊感受性の評価は可能であるが、遅れ破壊発生の有無の定量的な評価までを可能とするものではなかった。最近の研究<sup>17)</sup>では、この手法より得られた鋼種間の遅れ破壊感受性

の相 対 的 な 評 価 結 果 が，実 ボルトを用いた暴 露 試 験 により得られた結果と一致しないという報告もあり，JIS原案法の有用性についてさらに議論が必要である。

Table1.4(b)に示すFIP(Fédération Internationale de la Précontrainte:国際プレストレストコンクリート連盟)により1980年に規格化された試験<sup>28)</sup>はPC鋼棒の遅れ破壊試験に用いられる。コンクリート中がアルカリ性であるため，アルカリ性の水溶液に丸棒試験片を浸漬して引張応力を負荷し，割れ限界を求める。試験対象が限定されているため，鋼材の使用環境を模擬しやすい。しかし，鋼材に作用する応力や試験環境のpHが評価結果におよぼす影響が明確にされておらず，高力ボルトや自動車用部品などの使用環境や形状が多種多様である部材への適用は困難である。

Table1.4(c)に示すSSRT (Slow Strain Rate Technique:低ひずみ速度試験)法<sup>29)</sup>は1960年以前から現在に至るまで遅れ破壊感受性評価によく用いられる試験法である。試験片が破断するまで応力を増加させていくため，試験結果が数日で得られる。しかし，ひずみ速度の影響がどのように現われるか不明であり，実使用環境での遅れ破壊感受性を評価可能なひずみ速度が明らかにされていない。また，試験の力学的条件が遅れ破壊感受性におよぼす影響についての詳細な研究はなく，材料の遅れ破壊感受性の定量的な評価は現在のところ不可能である。

最近提唱されている櫛田の評価法<sup>30)</sup>や山崎らの評価法<sup>17)</sup>では，試験環境をpHで評価するのではなく，鋼中の水素の吸蔵

量で評価し、その吸蔵量を制御して試験を行っている。

Table 1.4(d)に示す櫛田の評価法<sup>30)</sup>では、鋼中の水素透過係数を使用環境における値に設定して試験片が破断しない上限の応力を求めている。遅れ破壊特性評価に必要な水素割れ感受性と水素吸蔵特性を同時に評価する手法である。

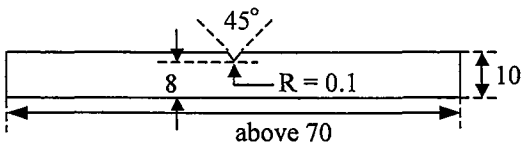
Table 1.4(e)に示す山崎らの評価法<sup>17)</sup>では、水素割れ感受性を、鋼材使用時と同等の応力を負荷した状態で試験片が破断しない上限の拡散性水素濃度（限界拡散性水素濃度  $H_c$ ）を求めることで評価する。一方、水素吸蔵特性評価は、実環境の加速試験の一手法であるCCT (Cyclic Corrosion Test)により求めた鋼中に吸蔵される拡散性水素濃度  $H_e$  を評価指標としている。そして、 $H_c$  が  $H_e$  以上であれば、その鋼材は遅れ破壊しないと判断する、水素割れ感受性と水素吸蔵特性を分離して評価する手法である。

これら2つの最近の評価法は、鋼材の使用環境を示すパラメータとして遅れ破壊の主たる原因である拡散性水素に着目し、その水素濃度を定量評価した点で非常に革新的といえる。しかしこれらの評価法においても、遅れ破壊試験結果におよぼす力学的条件の影響は検討されていない。

以上、5つの評価手法についてまとめたが、水素吸蔵特性評価は、水素濃度の定量評価を行うことで、より実環境に近い条件での試験が可能となっていることがわかる。しかし、水素割れ感受性評価については、試験片の形状・寸法や応力集中係数等の力学的条件が評価結果にどのように影響するかの検討が未だ十分にはなされておらず、上記の評価法で得られた試験結

Table 1.4 Conventional evaluation methods for delayed fracture.

(a) Delayed fracture evaluation method for ultra high strength steels proposed to JIS<sup>27)</sup>.

| Criteria            | Critical fracture stress, Fracture stress at time after test starts                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
|---------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Specimen dimensions | <p>Rectangular specimen with notch<br/>Dimensions of specimen (unit : mm)</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| Test conditions     | <p>Constant stress is applied to specimens. Hydrogen is charged in specimens by soaking in acid during the tests.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Acid : Aqueous solution containing HCl and CH<sub>3</sub>COONa, pH = 2</li> <li>• Load : Constant stress of various levels by bending</li> <li>• Testing time : Max. 240h even if specimen does not fracture</li> </ul>                                                            |
| Problems            | <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Influence of dynamic conditions (ex. specimen dimensions, applied stress conditions) on evaluation results</li> <li>2. Differences between influence of corrosion conditions on test and atmospheric corrosion conditions on evaluation results (One thesis concluded that evaluation results of various steels by this method do not correspond to evaluation results of weathering tests.)</li> </ol> |

(b) Method standardized by FIP (Federation Internationale de la Precontrainte)<sup>28)</sup>.

| Criteria            | Critical fracture stress, Fracture stress at time after test starts                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
|---------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Specimen dimensions | Prestressed steels with length over 300mm                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| Test conditions     | <p>Constant load is applied to specimens while charging hydrogen by soaking in alkali during tests.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Alkali : Aqueous solution containing 20% NH<sub>4</sub>SCN.</li> <li>• Testing temperature : 323K</li> <li>• Length of part soaked in the solution : 200mm</li> <li>• Load : Constant stress of various levels by tension</li> <li>• Testing time : Max. 200h even if specimen does not fracture.</li> </ul> |
| Problems            | <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Influence of dynamic conditions (ex. specimen dimensions, applied stress conditions) of the test on evaluation results</li> <li>2. Corrosion conditions in test are very different from atmospheric corrosion conditions.</li> </ol>                                                                                                                                                                                |



Table 1.4 Conventional evaluation methods for delayed fracture.

(c) SSRT (Slow Strain Rate Technique) method<sup>29)</sup>.

| Criteria            | Critical fracture stress, Fracture stress at a time after test starts                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
|---------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Specimen dimensions | Depending on aims of test                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| Test conditions     | <p>Tensile test is conducted with special low strain rate of about <math>10^{-6}</math>/s.</p> <p>Hydrogen is charged by various methods as follows</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Cathode hydrogen charging during test</li> <li>• Soaking in various solutions during test</li> <li>• Cathode hydrogen charging before tensile test (hydrogen evolution is protected by plating of Cd or Zn.)</li> </ul> |
| Problems            | <p>1. Influence of dynamic conditions (ex. specimen dimensions, applied stress conditions) of the test on evaluation results</p> <p>2. Influence of strain rates on evaluation results</p>                                                                                                                                                                                                                               |

(d) Method proposed by Kushida<sup>30)</sup>.

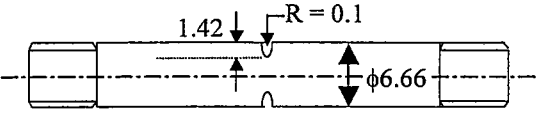
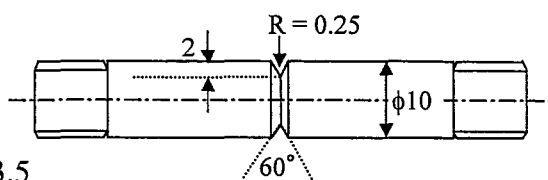
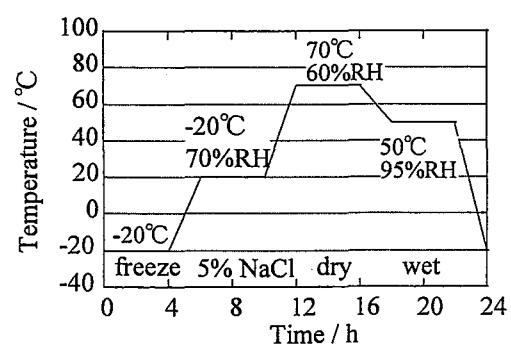
| Criteria            | Critical fracture stress > Stress applied to bolts                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
|---------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Specimen dimensions | <p>Round bar specimen with circumferential notch</p> <p>Dimensions of specimen : </p> <p>(Unit : mm)</p> <p>Stress concentration factor : 5</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| Test conditions     | <p>Constant load is applied to specimens after hydrogen cathode charging.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Conditions of hydrogen cathode charging <ul style="list-style-type: none"> <li>: 0.1mA/cm as hydrogen permeation factor</li> <li>Diffusible hydrogen content of about 0.1ppm</li> <li>Ex. In 3%NaCl aqueous solution, -1500mV vs Ag/AgCl electrode</li> </ul> </li> <li>• Load and testing time <ul style="list-style-type: none"> <li>: Constant load for 200h.</li> <li>Increase of 100MPa if specimen does not fracture in 200h.</li> <li>This process is repeated until specimen fractures.</li> </ul> </li> <li>• Definition of critical fracture stress <ul style="list-style-type: none"> <li>: Average stress between maximum unfractured stress and minimum fractured stress</li> </ul> </li> </ul> |
| Problems            | Influence of dynamic conditions of the test on evaluation results                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |

Table 1.4 Conventional evaluation methods for delayed fracture.

(e) Method proposed by Yamasaki and Takahashi<sup>17)</sup>.

| Criteria                    |                     | Critical diffusible hydrogen content obtained by hydrogen embrittlement test                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | > | Diffusible hydrogen content absorbed in a specimen obtained by cyclic corrosion test |
|-----------------------------|---------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---|--------------------------------------------------------------------------------------|
| Hydrogen embrittlement test | Specimen dimensions | <div>Round bar specimen with circumferential notch</div> <div>Dimensions of specimen :</div> <div></div> <div>Stress concentration factor : 3.5</div>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |   |                                                                                      |
|                             | Test conditions     | <div>Constant stress is applied to specimen, after hydrogen is charged and Cd is plated to protect hydrogen evolution.</div> <div>• Conditions of cathode hydrogen charging</div> <div>Solution : Aqueous solution containing 3%NaCl 1L+ NH<sub>3</sub>SCN 3g</div> <div>Hydrogen content : Various contents controlled by current density and charging time</div> <div>Current density : 0.05~1.00mA/cm<sup>2</sup></div> <div>Hydrogen charging time : 6~24hr</div> <div>• Conditions of Cd plating</div> <div>Cd(BF<sub>4</sub>) : 240g/L, NH<sub>4</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> : 60g/L, H<sub>3</sub>BO<sub>4</sub> : 27g/L</div> <div>Voltage : 4~6V</div> <div>• Load</div> <div>: 0.9 times tensile strength of a round specimen without a notch</div> <div>• Definition of critical diffusible hydrogen content</div> <div>: Maximum diffusible hydrogen content among unfractured specimens</div> |   |                                                                                      |
| Cyclic corrosion test       | Specimen dimensions | No information                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |   |                                                                                      |
|                             | Test conditions     | <div>Spraying 5mass% NaCl water solution on specimen for 30 days by cycle described below:</div> <div></div> <div>Hydrogen content is measured by thermal desorption analysis after removing rust by sand blasting</div>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |   |                                                                                      |
| Problems                    |                     | Influence of dynamic conditions of the test on evaluation results                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |   |                                                                                      |

果の相関は不明である。さらに実用的に使用される高力ボルト等の部材の形状，寸法，応力集中係数，負荷応力も種々異なっており，力学的条件は一定していない。そのため従来の試験法で得られた結果が，部材の特性を適切に評価できているかどうかは明らかではない。

#### 1.2.2 力学的条件が異なる場合においても統一的な遅れ破壊感受性評価を可能とする手法に関する研究と問題点

以上のような状況から，力学的条件が変化した場合でも統一的かつ定量的に水素割れ感受性を評価できる手法を確立することが望まれている。この評価法が確立できれば，以下の(1)～(3)が可能となる。

- (1) 小型かつ単純形状のサンプルを用いた実験室での評価から，任意形状の部材の実使用条件下での遅れ破壊発生の有無を定量的に予測できる。
- (2) 定量的な評価結果から，部材設計の際に考慮される安全率を適正に設定可能となり，材料に対しての過大な特性要求が不要となる。
- (3) 従来から行われてきた種々の評価手法による膨大な評価結果を相互に関連づけることが可能となり，遅れ破壊に関して，より多くの知見を得ることができる。

力学的条件が異なる場合でも水素割れの発生の有無を統一的に判断できるか否かを検討した例としては，野末の解析<sup>31)</sup>がある。野末はノッチを有する部材に引張応力が付与された条件での水素割れ破壊現象において報告されている次の特徴に着目した。

A: 水素割れ起点は、静水圧応力を駆動力として集積する試験片内の拡散性水素濃度の最大位置 (= 静水圧応力最大位置) であり、その位置は同時に引張軸方向応力の最大位置である<sup>17, 32-34)</sup>。

B: 一度旧  $\gamma$  粒界割れが発生すると必ず破断する<sup>17)</sup>。

野末はAおよびBから、水素割れは最初の旧  $\gamma$  粒界割れ発生支配型の破壊で、その駆動力は引張軸方向応力最大値と拡散性水素濃度最大値で決まると考えた。そして種々の強度レベルの鉄鋼材料の遅れ破壊試験結果について、水素割れ発生限界を整理し、Fig.1.2を得た。この結果から、野末は両パラメータにより鋼材の水素割れ破断限界を試験片形状や負荷応力条件によらず一義的に整理できる可能性があることを指摘した。しかし、Fig.1.2では水素割れ発生限界のばらつきが大きく、提案されたパラメータが水素割れ感受性の統一的な評価指標となりうるかどうか判断できないとも考えられる。野末が解析に用いたデータは、特性の異なる鋼材や異なる試験法で得られた結果を含んでいるため、それがばらつきの要因となっていることも考えられる。両パラメータによる評価が適切であるか否かを判断するためには、同一材料で、力学的条件が異なる場合の試験を行うことが必要である。

一方、脆性破壊靱性評価の分野で、力学的条件が変化したときにも統一的に評価を行うことを目指したローカルアプローチ<sup>35-46)</sup>と呼ばれる確率論的評価手法が注目を集めている。この手法は、試験片内の応力分布を考慮した一般的な最弱リンクモデルを用いて切欠き材の脆性破壊限界を定量評価する

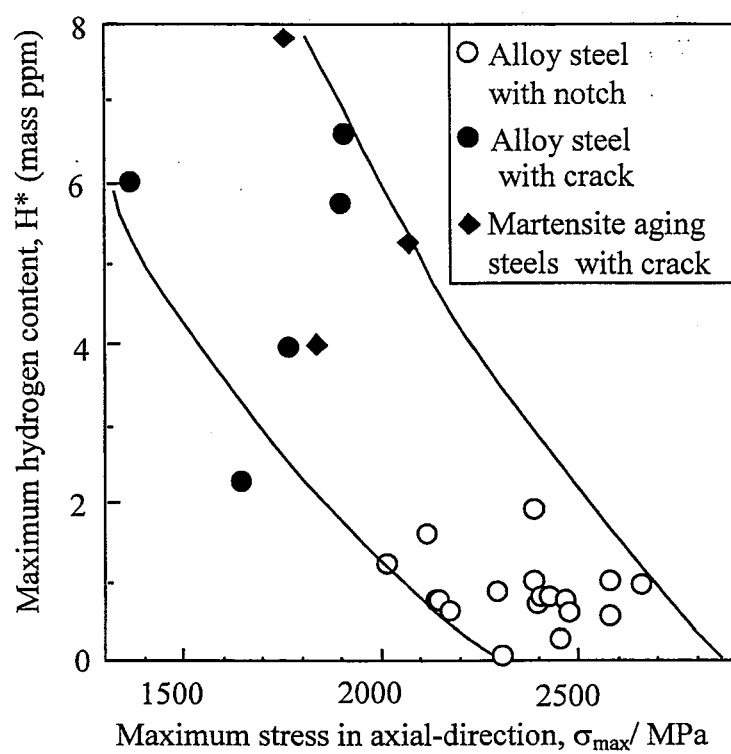


Fig. 1.2 Hydrogen embrittlement evaluation result by maximum hydrogen content and maximum stress in axial-direction<sup>31)</sup>.

Beremenモデル<sup>35-36)</sup>に基づいて導出されたワイブル応力により、脆性破壊靱性評価を行う手法である。破壊限界状態でのワイブル応力  $\sigma_{w,cr}$  の分布は試験片形状・寸法や負荷様式に依存しない材料定数と考えられており、形状の異なるき裂材の破壊試験結果を統一的に評価できる。R.P.Huら<sup>47)</sup>は、ワイブル応力によりTS1100MPa級鋼の水素割れ感受性評価を行い、応力集中係数2.5と6.4の試験片で破壊限界ワイブル応力の分布がほぼ一致することを示した。これより、R.P.HuらはBereminモデルが水素割れ感受性評価にも有効であると主張している。しかし、この研究では、水素割れに大きな影響をおよぼす破断限界時の鋼中の水素濃度についての定量的な評価や解析がなされていない。

### 1.3 本研究の目的

本研究では、任意形状部材の実使用条件下での遅れ破壊発生の有無を定量的に予測できる手法を確立することを目指し、遅れ破壊特性評価に必要な水素割れ感受性評価と水素侵入・吸蔵特性評価のうち、前者の水素割れ感受性評価を研究対象とする。

評価対象部材として高力ボルトを想定し、高力ボルトを模擬した環状ノッチ付き丸棒試験片に引張応力を負荷した場合について、試験片形状や応力集中係数等の力学的条件が異なる場合でも水素割れ感受性を統一的に評価できる手法を確立することを目的とする。Fig.1.3に本研究の目標とする水素割れ感受性評価の模式図を示す。水素割れの要因である水素濃

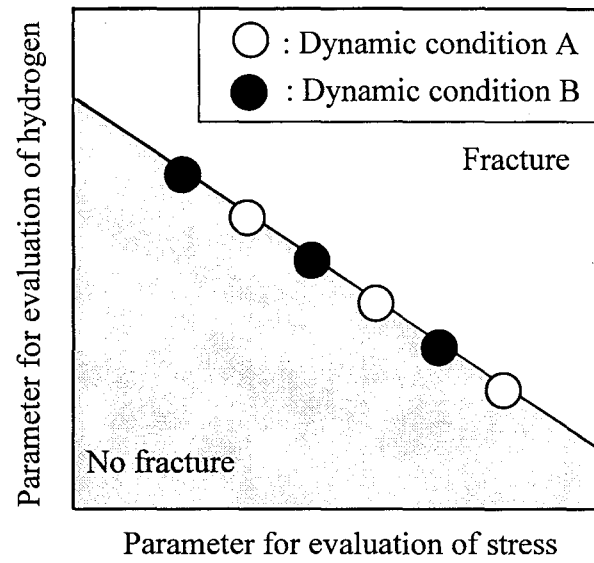


Fig. 1.3 Schematic diagram of ideal hydrogen embrittlement evaluation result by method to be established in this study.

度を評価する指標と応力の評価指標を適切に決定することにより、一義的に水素割れ破断限界が整理される。

#### 1.4 本論文の構成

本論文の構成は以下のとおりである。

第2章では、TS1400MPa級超高強度鋼を用い、鋼材中の拡散性水素濃度、試験片形状、応力集中係数、負荷応力を系統的に変化させて、定荷重水素割れ感受性試験を行う。それによって、水素割れ感受性におよぼす力学的条件・拡散性水素濃度の影響および水素割れ破壊過程を調査し、まとめる。

第3章では、第2章で得られた実験結果を用いて、従来の提案されていた水素割れ感受性評価、すなわち、山崎らが提案した試験片への平均負荷応力と限界拡散性水素濃度による水素割れ感受性評価および野末が提案した軸方向最大応力と最大水素濃度による評価を行う。その結果から

、力学的条件が異なる条件においても、一義的に水素割れ感受性評価を行うために必要な因子を明確化する。

第4章では、試験片形状・寸法や応力負荷様式等の力学的条件に依存しない脆性破壊靱性評価が可能であると期待されている確率論的評価手法であるローカルアプローチを導くBereminモデルを水素割れ感受性評価に適用し、TS1400MPa級超高強度鋼の水素割れ感受性評価した結果について述べる。

第5章では、Bereminモデルに水素濃度分布の影響を組み入れた新しい水素割れ感受性評価手法を考案し、その手法に



よりTS1400MPa級超強度鋼の水素割れ感受性評価を行った結果について示す。

第6章では、以上の結果を総括する。

## 参考文献

- 1) T.Maki : Possibilities of Further Increase in Strength of Steels, Bull. Iron Steel Inst. Jpn., 3(1998), pp.781-786. (in Japanese)
- 2) S.Matsuyama : Delayed Fracture, (The Nikkan Kogyo Shimbun, LTD. , Tokyo), (1989), pp.25-66. (in Japanese)
- 3) S.Matsuyama : Delayed Fracture, (The Nikkan Kogyo Shimbun, LTD. , Tokyo), (1989), p.5. (in Japanese)
- 4) F.Nakasato : Delayed Fracture of Bolts, Tetsu-to-Hagané, 88(2002), pp.606-611. (in Japanese)
- 5) Detroit Free Press, 194(1981), No.296(1981.2.24.Tues.).
- 6) T.Tsumura, F.Nakasato, T.Ueda and N.Murai : Development of Delayed Fracture Resistant High-strength Steel ADS-2, Sumitomo Met., 40(1988), pp.19-30. (in Japanese)
- 7) N.Bandyopadhyay, J.Kameda and C.J.McMahon, Jr : Hydrogen-Induced Cracking in 4340-Type Steel : Effect of Composition, Yield Strength, and H<sub>2</sub> Pressure, Metall.Trans.A, 14A(1983), pp.881-888.
- 8) T.Tsumura and H.Ohtani : Effect of Heat Treatment Conditions on the Strength, Toughness and Delayed Fracture Characteristics of Low Alloy Steels, Sumitomo Met., 42(1990), pp.40-46. (in Japanese)
- 9) K.Fukui and T.Kaneko : Effect of Carbon Content on Delayed Fracture of High Strength Bainitic Sheet Steel, Proc. 8th Int. Cong. on Heat Treatment of Materials, ed. by I.Tamura., (Japan Technical Information Service, Tokyo), (1992), pp.183-186.
- 10) F. Nakasato and F. Terasaki : Delayed Fracture Characteristics of Tempered Bainitic (B<sub>III</sub>-type) and Tempered Martensitic Steels, Tetsu-to-Hagané, 61(1975), pp.856-868.

(in Japanese)

- 11) J. Watanabe, K. Takai and M. Nagumo : Improvement of Delayed Fracture Strength of High Strength Steels by Intergranular Ferrite Precipitation, Tetsu-to-Hagané, 82(1996), pp.947-952. (in Japanese)
- 12) T. Shiraga, N. Ishikawa, M. Ishiguro, E. Yamashita and S. Mizoguchi : Effect of Ni, Cu and Si on Delayed Fracture Properties of High Strength Steels with Tensile Strength of 1450N/mm<sup>2</sup>, CAMP-ISIJ, 7(1994), pp.1646-1649. (in Japanese)
- 13) T. Kimura, Y. Kurebayashi and S. Nakamura : Effects of Alloying Elements on Delayed Fracture Resistance of CrMoV Steel for High Strength Bolt, CAMP-ISIJ, 7(1994), pp.1642-1645. (in Japanese)
- 14) H. Matsumoto, F. Nakasato, N. Kuratomi, T. Kushida and T. Tsumura : Effects of Metallurgical Factors on Delayed Fracture in High Strength Steels (Delayed Fracture in 1300N/mm<sup>2</sup> Grade High Strength Bolt Steel-2-), CAMP-ISIJ, 7(1994), pp.1602-1605. (in Japanese)
- 15) S. Yusa, T. Hara, K. Tsuzaki and T. Takahashi : Improvement in Delayed Fracture Resistance of Medium Carbon Tempered Martensite by Control of Grain Boundary Structure, Proceedings of the International Workshop on the Innovative Structural Materials for Infrastructure in 21st Century ULTRA-STEEL 2000, Tsukuba, (2000), pp.195-204.
- 16) K. Kawasaki, T. Chiba and T. Yamazaki : Characteristics of Micro-structure of Induction Heating Tempered Spring Steel, Tetsu-to-Hagané, 74(1988), pp.342-349. (in Japanese)
- 17) S. Yamasaki and T. Takahashi : Evaluation Method of Delayed Fracture Property of High Strength Steels, Tetsu-to-Hagané, 83(1997), pp.454-459. (in Japanese)

- 18) K. Takai : Effect of Hydrogen Behavior on Delayed Fracture of Prestressed Steels in Concrete Poles, Doctor's thesis in Waseda University School of Science and Engineering, (1998), pp.158-189. (in Japanese)
- 19) T. Kushida, H. Matsumoto, N. Kuratomi, T. Tsumura, F. Nakasato and T. Kudo : Delayed Fracture and Hydrogen Absorption of 1.3GPa Grade High Strength Bolts Steel, Tetsu-to-Hagané, 82(1996), pp. 297-302. (in Japanese)
- 20) T. Kimura and S. Nakamura : Delayed Fracture Resistance of High Temperature Tempered CrMoV Steel for Bolts, Denki Seiko, 65(1994), pp. 31-40. (in Japanese)
- 21) K. Takai, J. Seki, E. Sakita and K. Takayama : Effect of Si and Ca Addition on Delayed Fracture of High-Strength Steels, Tetsu-to-Hagané, 79(1993), pp. 685-691. (in Japanese)
- 22) Y. Watanabe, N. Hasegawa, and M. Inoue : Effect of Shot Peening on Delayed Fracture of High Strength Steel, J. Soc. Mater. Sci. Jpn., 41(1992), pp. 933-938. (in Japanese)
- 23) T. Shiraga and N. Ishikawa : Effect of Ni, Si, Cu and Surface Conditions on Delayed fracture, Advances in Delayed Fracture Solution, (The Iron and Steel Institute of Japan, Tokyo), (1997), pp. 105-110. (in Japanese)
- 24) B. E. Wilde and I. Chattoraj : The Effect of Shot Peening on Hydrogen Absorption by and Hydrogen Permeation through AISI 4130 Steels, Scr. Metall., 26(1992), pp. 627-632.
- 25) K. Wakinyama : Development of Super-High Tension Bolt, JSSC, 40(2001), pp. 47-51. (in Japanese)
- 26) N. Uno : On the Torque Control Blind Bolt (TCBB), J. Jpn. Res. Inst. Screw Threads Fasten., 28(1997), pp. 256-273. (in Japanese)

- 27) S. Matsuyama : Delayed Fracture, (The Nikkan Kogyo Shimbun, LTD., Tokyo), (1989), pp.183-203. (in Japanese)
- 28) Fédération Internationale de la Précontrainte : Report on Prestressing Steel:  
5. Stress Corrosion Cracking Resistance Test for Prestressing Tendons, 5(1980), Sep.
- 29) W. Wurushihara, F. Yuse, T. Nakayama, Y. Namimura and N. Ibaraki : Evaluation of High Strength Steels Delayed Fractures with SSRT, Kobe Steel ENG. Rep., 52(2002), pp.57-61. (in Japanese)
- 30) T. Kushida : Suggestion of Evaluation Method for Hydrogen Embrittlement Fracture of Steels and Application of the Method for Development of High Strength Steels, Doctor's thesis in Tokyo University School of Engineering, (1997), pp.89-96. (in Japanese)
- 31) A. Nozue : Stress - Hydrogen Content Diagram of Delayed Fracture of High Strength Steels -Stress Concentration Condition-, Advances in Delayed Fracture Solution, (The Iron and Steel Institute of Japan, Tokyo), (1997), pp.197-205. (in Japanese)
- 32) A. R. Troiano : The Role of Hydrogen and Other Interstitials in the Mechanical Behavior of Metals, Tras. ASM, 52(1960), pp. 54-80.
- 33) W. J. Barnett and A. R. Troiano : Crack Propagation in the Hydrogen-Induced Brittle Fracture of Steel, J. Metals, Trans. AIME, 9(1957), pp.486-494.
- 34) H. H. Johnson, J. G. Morlet and A. R. Troiano : Hydrogen, Crack Initiation, and Delayed Failure in Steel, Trans. Metall. Soc. AIME, 212(1958), pp.528-536.
- 35) F. M. Beremin : A Local Criterion for Cleavage Fracture of a Nuclear Pressure Vessel Steel, Metall. Mater. Trans. A, 14A(1983), pp.2277-2287.
- 36) F. Mudry : A Local Approach to Cleavage Fracture, Nucl. Eng. Des., 105(1987),

pp. 65-76.

- 37) F. Minami, A. Brückner-Foit, D. Munz and B. Trollidenier : Estimation Procedure for the Weibull Parameter Used in the Local Approach, *Int. J. Fract.*, 54(1992), pp. 197-210.
- 38) F. Minami, C. Ruggieri, M. Ohata and M. Toyoda : Evaluation of Specimen Geometry Effect on Brittle Fracture Resistance Based on the Local Approach, *J. Soc. Mater. Sci. Jpn.*, 45(1996), pp. 544-551. (in Japanese)
- 39) C. S. Weisner : The 'Local Approach' to Cleavage Fracture Concepts and Applications, An Abington Publishing Special Report, (1996).
- 40) T. Miyata, A. Otsuka and T. Katayama : Probabilistic Analysis of Cleavage Fracture and Fracture Toughness of Steels, *J. Soc. Mater. Sci. Jpn.*, 37(1988), pp. 1191-1196. (in Japanese)
- 41) F. Minami, M. Ohata, M. Toyoda and K. Arimochi : Determination of Required Fracture Toughness of Materials Considering Transferability to Fracture Performance Evaluation for Structural Components -Application of the Local Approach to Fracture Control Design (Part 1)-, *J. Soc. Naval Arch. Japan*, 182(1997), pp. 647-657. (in Japanese)
- 42) F. Minami, T. Kato, T. Nakamura and K. Arimochi : Parametric Study on Fracture Toughness Requirement Based on the Equivalent CTOD Concept -Application of the Local Approach to Fracture Control Design (Part 4), *J. Soc. Naval Arch. Japan*, 185(1999), pp. 293-307. (in Japanese)
- 43) F. Minami, M. Ohata and R. Nagao : Local Approach to Brittle Fracture Strength Evaluation of Large Component with Shallow V-Notch -Application of the Local Approach to Fracture Control Design (Part 5)-, *J. Soc. Naval Arch. Japan*, 186(1999), pp. 465-473. (in Japanese)

- 44) F.Minami : Application of Local Approach for Evaluation of Brittle Fracture Property of Structural Parts, Science of Machine 51(1999), pp.1285-1294. (in Japanese)
- 45) C. Ruggieri, X. Gao and R. H. Dodds Jr. :Transferability of Elastic-Plastic Fracture Toughness Using the Weibull Stress Approach: Significance of Parameter Calibration, Eng. Fract. Mech., 67(2000), pp.101-117.
- 46) T.Tagawa, H. Shimanuki, Y.Hagiwara and T.Miyata : Application of Local Fracture Criterion Approach for Dynamic Fracture Toughness, J. Soc. Naval Arch. Japan, 185(1999), pp.309-317. (in Japanese)
- 47) R. P. Hu, M. Habashi, G. Hu and J. Galland : Local Approach of Fracture in a Tempered Martensitic Steel Cathodically Hydrogenated at High pH, Hydrogen Effect in Materials, Edited by A. W. Thompson and N. R. Moody (The Minerals, Metals & Materials Society), (1996), pp.435-444.

## 第2章 超高強度鋼の水素割れ感受性におよぼす力学的条件の影響と水素割れの特徴

### 2.1 緒言

力学的条件が変化した場合でも統一的に水素割れ感受性を評価する手法を確立するためには、まず、水素割れ感受性におよぼす種々の因子、具体的には負荷応力、応力集中係数や鋼中水素濃度等の影響を把握しておくことが重要である。さらに、これらの因子が水素割れの破壊形態や破壊起点の位置、停留き裂の有無等におよぼす影響についても調査し、水素割れ感受性を支配している因子を見出す必要がある。

水素割れの特徴については、従来の研究において、本研究で対象とする環状ノッチ付丸棒試験片を用いて破面観察およびAE計測を利用した割れ発生・伝播挙動の解析が行われ、以下のような知見が得られている。

A.R.Troiano<sup>1)</sup>、W.J.Barnettら<sup>2)</sup>およびH.H.Johnsonら<sup>3)</sup>は、環状ノッチ付き丸棒試験片に水素をチャージした後、Cdめっきを施して水素を試験片中に封じ込めた後に引張応力を破断しない時間負荷し、除荷後に試験片の断面を観察することにより、割れが静水圧応力最大位置近傍に発生していることを明らかにした。

また、山崎ら<sup>4)</sup>は、応力集中係数3.5の環状ノッチ付き丸棒試験片を用いて、A.R.Troianoら<sup>1-3)</sup>と同様に、Cdめっきにより水素を試験片中に封じ込めて引張応力を付与する水素割れ感受性試験を行った。その試験中にアコースティックエミッション(AE)を測定することにより、水素割れ起点の位置を特定している。



その結果，水素割れ起点は旧  $\gamma$  粒界であり，その位置は試験片中の静水圧応力最大位置近傍であることを確認した。破壊起点で発生した旧  $\gamma$  粒界割れのサイズは，破面観察およびAEの原波形解析の結果から，半径  $40\mu\text{m}$  程度であった。さらに，この試験条件では，試験片内の最初の水素割れ発生に必要な水素濃度は，発生した割れが進展するために必要な水素濃度よりも低いことを明らかにした。この結果から，山崎らは，試験片に定荷重が付与された状態で，かつ試験片中の拡散性水素濃度が一定である条件では，一度旧  $\gamma$  粒界割れが発生した後は試験片は必ず破断すると結論した。

応力集中の小さい試験片については，白石ら<sup>5)</sup>は平滑試験片に半円状のピットを加工し，破壊様式がピットの周囲から擬へき開割れ，旧  $\gamma$  粒界割れ，ディンプル破面へと変化することを示した。また，山田らの研究グループは，完全な平滑試験片を用いて，SNCM439 鋼<sup>6,7)</sup>，S35C 鋼<sup>7,8)</sup>，ASTM A-490 鋼<sup>9)</sup>，AISI4340 鋼<sup>10)</sup>を熱処理によりTS1300MPa以上に調整した材料に水素チャージを行った後に定荷重を負荷した水素割れ感受性試験を行った。試験片の破面観察を行った結果，いずれの材料でも，介在物を中心として放射状に拡がった擬へき開割れのうち，最大寸法を有するものから破断に至っていることを確認した。また，試験片の応力集中係数が大きくなると擬へき開破面が減少し，旧  $\gamma$  粒界割れが発生しやすくなる<sup>11)</sup>ことを明らかにした。これらの結果は，応力集中係数に依存して水素割れのメカニズムや水素割れ感受性が変化する可能性を示唆している。

しかし、従来の研究において、応力集中係数や負荷応力等の力学的条件が水素割れ感受性（例えば水素割れ破断限界）におよぼす影響についての定量的な調査・検討は行われていない。

本章では、本研究の対象である環状ノッチ付き丸棒試験片のノッチ形状を種々変化させて、水素割れ感受性におよぼす応力集中係数および引張負荷応力の影響を系統的かつ定量的に把握すること、および水素割れ破壊の特徴を明確にすることを目的とした。

## 2.2 実験方法

### 2.2.1 供試材

供試材には、Table 2.1に示す組成の直径22mmのSCM440鋼の熱間圧延材を用いた。この供試材を直径12mmの丸棒に切削加工した後、ソルトバスを用いて、1153Kで45分間のオーステナイト化処理後に油焼入れした。引き続き、723Kで90分間の焼戻しを行い水冷した。Fig.2.1にこの処理を施された供試材の光学顕微鏡組織を示す。旧 $\gamma$ 粒径は17 $\mu$ mであった。

引張試験は直径3.5mm、平行部長さ25mmの丸棒試験片を用い、クロスヘッドスピード0.5mm/min（ゲージ長12.7mm）の条件で行った。Fig.2.2に、供試材の応力-ひずみ曲線を示す。0.2%耐力は1276MPa、引張強さは1403MPaであった。

また、供試材をFig.2.3に示す水素割れ感受性試験片に加工後に引張試験（クロスヘッドスピード：0.5mm/min）を行った。図中に示すそれぞれの形状の試験片で2本もしくは3本の試験

Table 2.1 Chemical composition of steel used. (mass%)

| C    | Si   | Mn   | P     | S     | Cr   | Mo   | Fe   |
|------|------|------|-------|-------|------|------|------|
| 0.40 | 0.24 | 0.81 | 0.020 | 0.007 | 1.03 | 0.16 | bal. |

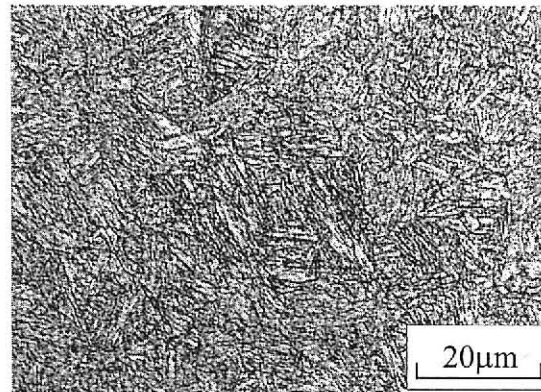


Fig. 2.1 Optical microstructure of steel used.

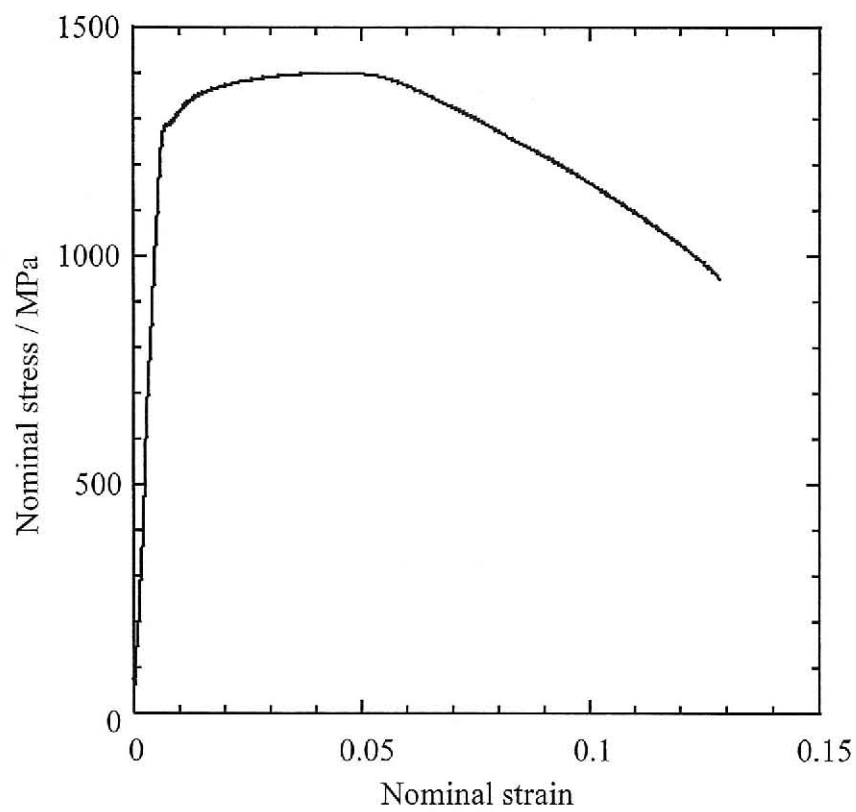


Fig. 2.2 Nominal stress – nominal strain curve of steel used.

を行い、各形状のノッチ付き試験片の平均引張強さを求めた。  
その値をFig.2.3にあわせて示す。

### 2.2.2 定荷重水素割れ感受性試験

定荷重水素割れ感受性試験は、山崎らの方法<sup>12)</sup>に基づいて行った。試験条件は、Fig.2.3に示す環状ノッチ付丸棒試験片を用い、応力集中係数 $K_t$ と負荷する引張応力を種々変化させた、Table 2.2に示す12条件とした。試験を行った $K_t$ と負荷応力レベルの組み合わせの欄には、各条件において求められた限界拡散性水素濃度を示している。

試験片ノッチ底の $K_t$ は、西田<sup>13)</sup>の提唱する式(2.2)を用いて評価した。

$$K_t(\theta) = 1 + \frac{1 - \exp(-0.9\sqrt{B/d}(\pi - \theta))}{1 - \exp(-0.9\pi\sqrt{B/d})} (K_t(0) - 1) \quad (2.2)$$

ここで、 $\theta$ はノッチ開き角、 $B$ はノッチのない部分の試験片半径、 $d$ はノッチ深さ、 $K_t(0)$ はノッチ開き角 $0^\circ$ のときの応力集中係数である。

試験片への負荷応力は、試験片のノッチ底の最小断面積で負荷荷重を割った値(ネット応力)で評価した。負荷応力は、Fig.2.3に示す切欠き試験片の平均引張強さ2148MPa(以降 $\sigma_{nB}$ と表記する)の0.33倍から0.72倍に設定した。この応力水準は、平滑試験片の引張強さの0.51倍から1.10倍、降伏強さの0.56倍から1.21倍に相当する。

環状ノッチ付き丸棒試験片に引張応力を付与して水素割れ感受性試験を行った理由は、本研究では遅れ破壊感受性評価の対象に高力ボルトを想定しているからである。ボルトによる接

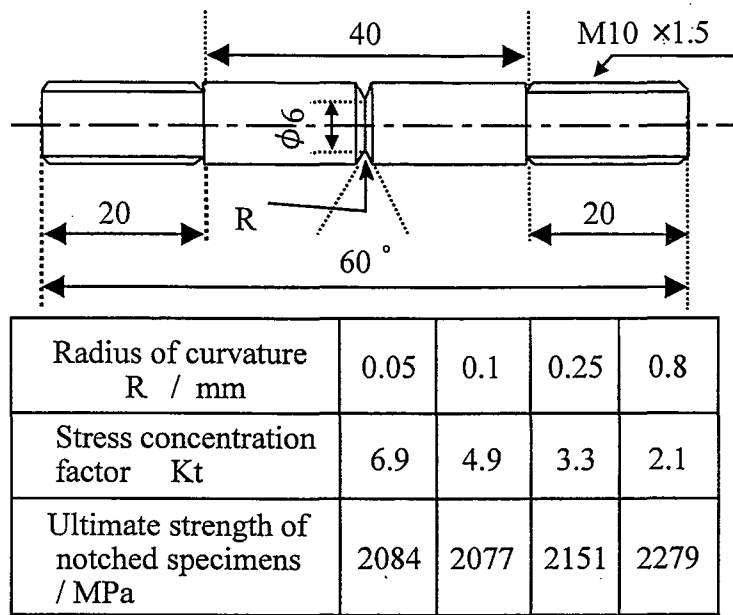


Fig. 2.3 Specimen used in constant load hydrogen embrittlement tests .  
(unit : mm)

Table 2.2 Conditions of hydrogen embrittlement tests and maximum diffusible hydrogen content among unfractured specimens.  
(H<sub>c</sub>; mass ppm)

|                                                            |                                                       | Stress concentration factor K <sub>t</sub> |      |      |      |
|------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|--------------------------------------------|------|------|------|
|                                                            |                                                       | 2.1                                        | 3.3  | 4.9  | 6.9  |
| Applied stress for minimum cross section area (net stress) | Tensile strength of notched specimen, σ <sub>nB</sub> |                                            |      |      |      |
|                                                            | 0.33                                                  |                                            |      | 0.52 | 0.34 |
|                                                            | 0.40                                                  |                                            |      | 0.22 | 0.14 |
|                                                            | 0.47                                                  |                                            | 0.39 | 0.13 | 0.09 |
|                                                            | 0.60                                                  | 0.44                                       | 0.14 | 0.11 | 0.09 |
|                                                            | 0.72                                                  |                                            |      | 0.08 |      |

合は、摩擦接合法<sup>14)</sup>と呼ばれる接合様式で、ボルトで板を強く締め付けることにより増加する板間の摩擦を利用して接合している。ナットにトルクを与えることにより、ボルトには軸力が付与される。実ボルトのねじ部はらせん状になっているが、らせん状では応力状態が複雑となるため、ボルトのねじ部の応力状態解析は回転体にモデル化して行われることが一般的である<sup>15,16)</sup>。そのため、本研究でもボルトのモデルとしてFig.2.3に示すような環状ノッチ付き丸棒試験片を用い、軸方向に引張応力を付与した。

水素割れ感受性試験手順を、Fig.2.4に示す。まずFig.2.3に示した試験片に種々の量の水素を陰極チャージし、試験中に水素が試験片中から逃散することを防止するために、カドミウムメッキを施した。その後、水素チャージ時に生じる試験片内の水素濃度分布を均一化するために24時間以上室温で放置した。その試験片に所定の軸方向引張荷重を負荷し、試験片の破断後、拡散性水素濃度を測定するために100K/hの速度で昇温分析を実施した。昇温分析には、四重極質量分析計(LEDA-MASS社製 Microvision Plus)を用いた。荷重負荷後100時間経過しても破断しなかった試験片については、除荷後に未破断のまま昇温分析を行った。試料を試験機に挿入後、水素分析開始までの時間は約10分であった。拡散性水素の一部は水素分析開始までに消失している可能性があるが、本研究ではその拡散性水素は無視した。

得られた水素放出曲線に基づいて、室温から573Kまでに放出された水素濃度を拡散性水素濃度と定義した。Fig.2.5に供試材の水素放出曲線の一例を示す。水素放出のピーク温

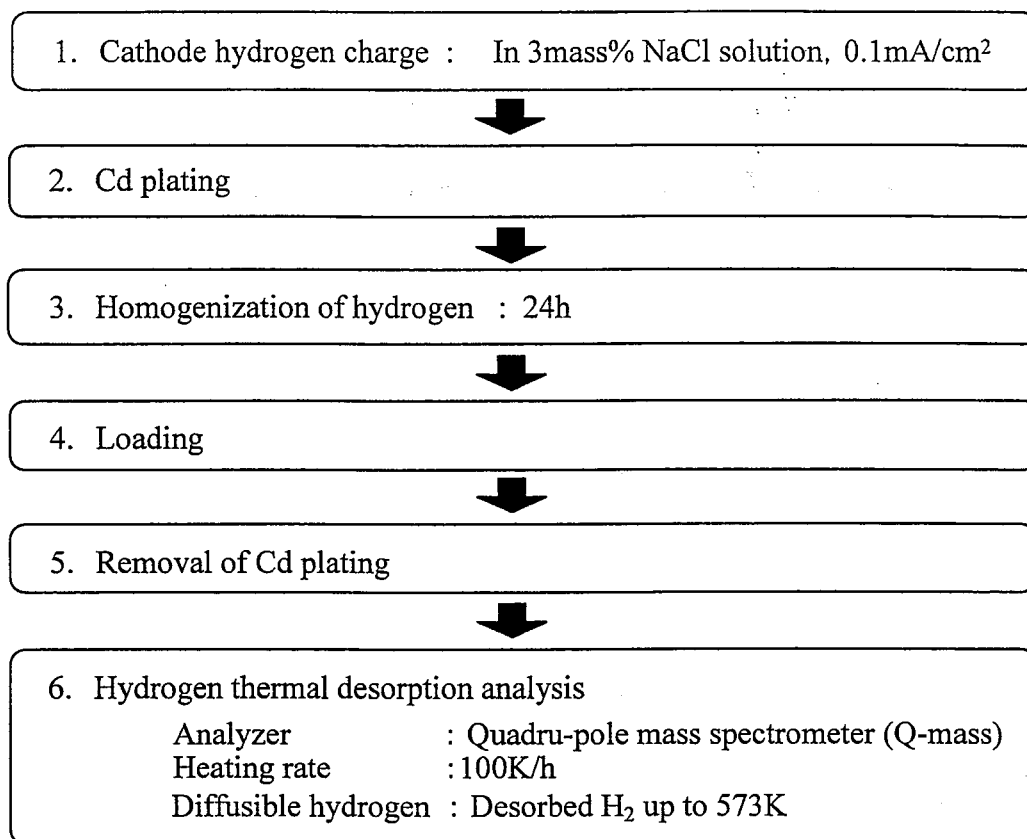


Fig. 2.4 Procedure of constant load hydrogen embrittlement test<sup>4)</sup>.

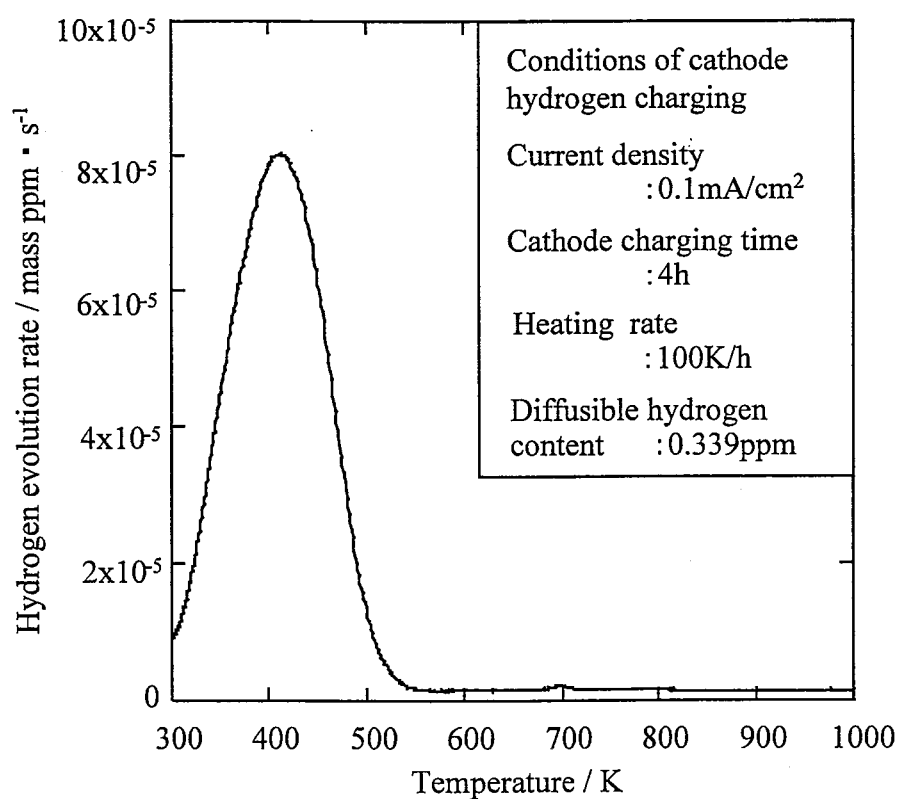


Fig. 2.5 Typical example of hydrogen evolution rate curve.

度は，チャージした水素量によらず，約423Kであった。非拡散性水素と考えられている673K以上で現れる水素放出のピーク値は拡散性水素のピーク値よりもはるかに小さく，約1/40であった。

### 2.2.3 定荷重水素割れ感受性試験中の割れの発生および進展の調査方法

水素割れ感受性試験中のき裂発生の有無およびき裂の進展過程を明確にするため，アコースティックエミッション(AE)を測定した。AE計測には，150kHz共振型センサーを用い，フィルターは20kHzから1200kHz間のバンドパスフィルターとした。AEセンサーは，Fig.2.6に示す試験片側面の幅3mmに平面研削した部分に，真空シール用グリースを介してビニールテープで固定した。水素割れ発生に対応するAEのしきい値は，水素割れ感受性試験中にセンサー出力126 $\mu$ V未満のAEのみ発生した5本以上の試験片について，脱水素後引張破断させて破面を観察した結果，どの試験片にも旧 $\gamma$ 粒界割れが観察されなかったため126 $\mu$ Vとした。

### 2.2.4 未破断試験片中の旧 $\gamma$ 粒界割れの確認方法

未破断試験片中の旧 $\gamma$ 粒界割れの有無およびその発生位置を確認するために，試験片からカドミウムメッキを電氣的に除去し，電気炉により873Kで1h焼鈍し水冷した後に，室温，もしくは173K以下の温度で引張破断（クロスヘッドスピードは3mm/min）させて，破断面のSEM観察を行った。873Kでの1h焼鈍は，試験片から拡散性水素を放出させると同時に試験片を軟質化することにより，引張破断時の旧 $\gamma$ 粒界割れの発生を抑制するために行った。



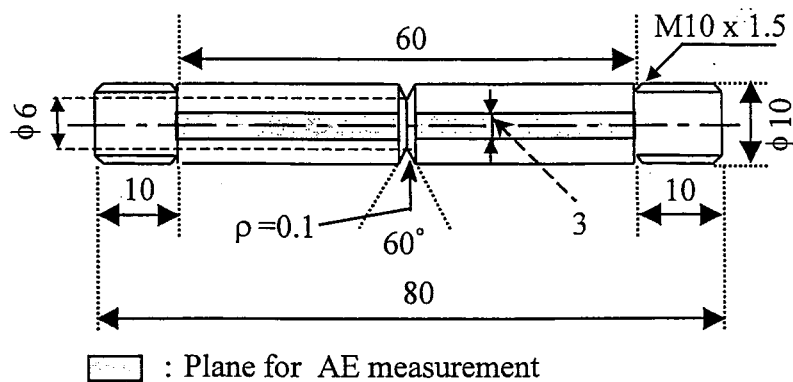


Fig. 2.6 Configuration of specimen used in hydrogen embrittlement tests with acoustic emission (AE) measurement. (unit: mm)

室温で試験片を破断させる方法では、旧  $\gamma$  粒界割れ以外の部分はディンプル破面となり、旧  $\gamma$  粒界割れの有無を確認しやすいが、試験片の破断面が収縮するため、旧  $\gamma$  粒界割れ発生位置の定量的な特定が困難となる。一方、引張破断時の破断面の収縮を極力抑制することを目的として173K以下で破断させたときの破面は、旧  $\gamma$  粒界割れ以外の部分が擬へき開破面となり、旧  $\gamma$  粒界割れ発生箇所の特に非常に労力を要する。そこで、旧  $\gamma$  粒界割れ発生位置を正確に定量評価する時のみ、試験片を173K以下で破断させ、その他の場合は試験片を室温破断させた。試験片を173K以下で破断させた場合、ノッチ部分の直径は6mmであるのに対し、破断面の直径は5.85mm程度で、直径の収縮率は3%以下であった。

#### 2.2.5 試験片内の応力分布およびひずみ分布解析方法

応力負荷時の試験片の応力分布およびひずみ分布は、汎用有限要素コードABAQUS/Standard ver.5.8を用いた数値解析により求めた。要素タイプは軸対称2次要素である。要素数、節点数および最小要素長さは試験片形状によって異なり、要素数1405～2294、節点数3429～6515、最小要素寸法0.97～2.47 $\mu\text{m}$ とした。最小要素寸法は、本供試材が焼戻しマルテンサイト鋼であるため、軟鋼の結晶粒径に相当するマルテンサイトブロックサイズの1 $\mu\text{m}$ 程度とした。また、要素寸法を1 $\mu\text{m}$ から10 $\mu\text{m}$ 程度に変化させて解析を行ったが、解析結果の要素寸法依存性はほとんどなかった。

### 2.3 実験結果

### 2.3.1 定荷重水素割れ感受性試験結果

Fig.2.7, Fig.2.8に拡散性水素濃度( $H_D$ )-破断時間( $t$ )曲線におよぼす応力集中係数 $Kt$ の影響を示す。矢印のついた点は未破断の試験片を意味する。本研究では、各試験条件で試験片が破断しなかった最多の鋼中平均拡散性水素濃度を限界拡散性水素濃度と呼ぶ。

負荷応力が $0.60\sigma_{nB}$ の条件 (Fig.2.7) および $0.47\sigma_{nB}$ の条件 (Fig.2.8) とともに $Kt$ が大きくなるにつれて、 $H_D$ - $t$ 曲線は低水素側へシフトしたが、その低下量は徐々に小さくなった。また、 $H_D$ - $t$ 曲線におよぼす $Kt$ の影響は、負荷応力に依存して変化した。例えば $0.60\sigma_{nB}$ の応力を負荷した条件では、 $Kt=3.3$ 以上で $H_D$ - $t$ 曲線の違いは小さかったのに対し、 $0.47\sigma_{nB}$ の条件では、 $Kt=3.3$ の $H_D$ - $t$ 曲線は $Kt=4.9$ のそれよりも、かなり高水素濃度側に位置した。

Fig.2.9に $Kt=4.9$ の試験片の $H_D$ - $t$ 曲線におよぼす負荷応力の影響を示す。 $H_D$ - $t$ 曲線は負荷応力が増加するにつれて、低水素濃度側にシフトした。また、負荷応力が増加するにつれて、短時間領域での $H_D$ - $t$ 曲線の傾きは小さくなった。言い換えると、負荷応力が高いほど、応力負荷から破断までの時間におよぼす水素濃度の影響が大きくなった。この傾向は、 $Kt=3.3$ および $6.9$ の条件においても同様であった。

### 2.3.2 定荷重水素割れ感受性試験後の破面観察結果

前節において、 $H_D$ - $t$ 曲線が応力集中係数および負荷応力に依存して変化することを示したが、水素割れの破壊様式は応力集中係数により変化することを示した山田らの研究グループ

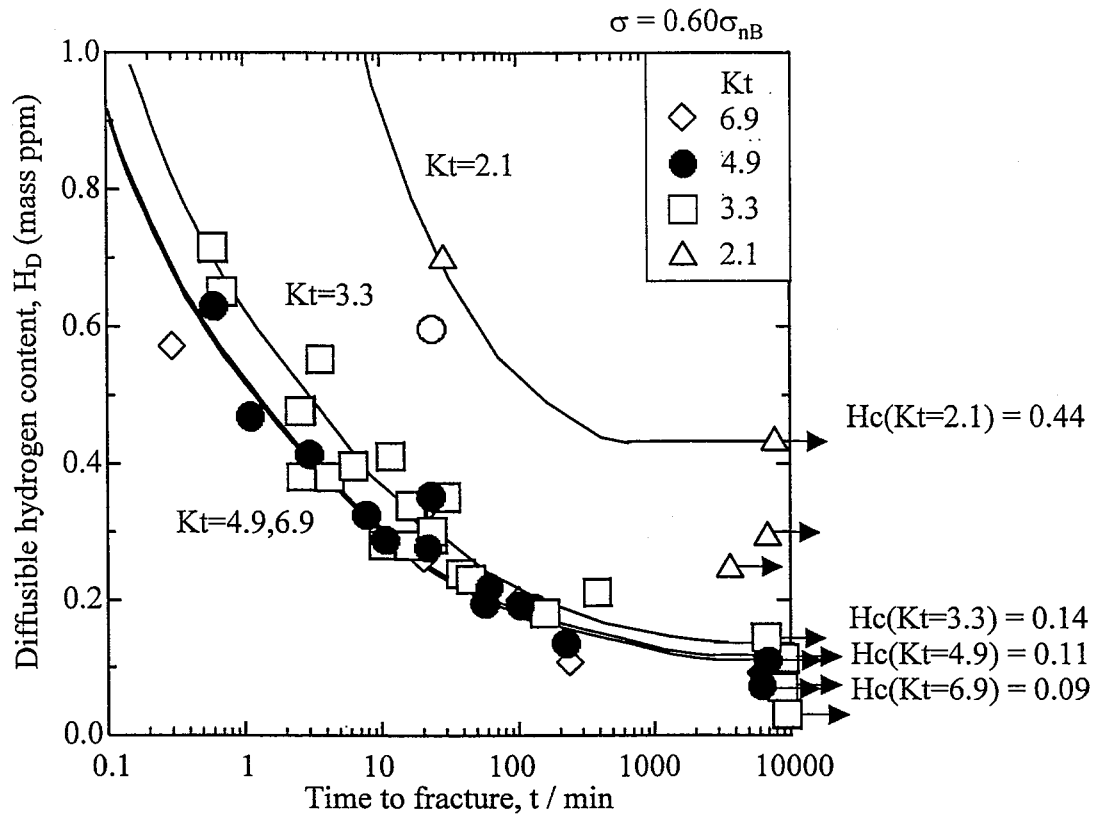


Fig. 2.7 Effect of stress concentration factor ( $=Kt$ ) on  $H_D$ - $t$  curves at applied stress of  $0.60\sigma_{nB}$ .

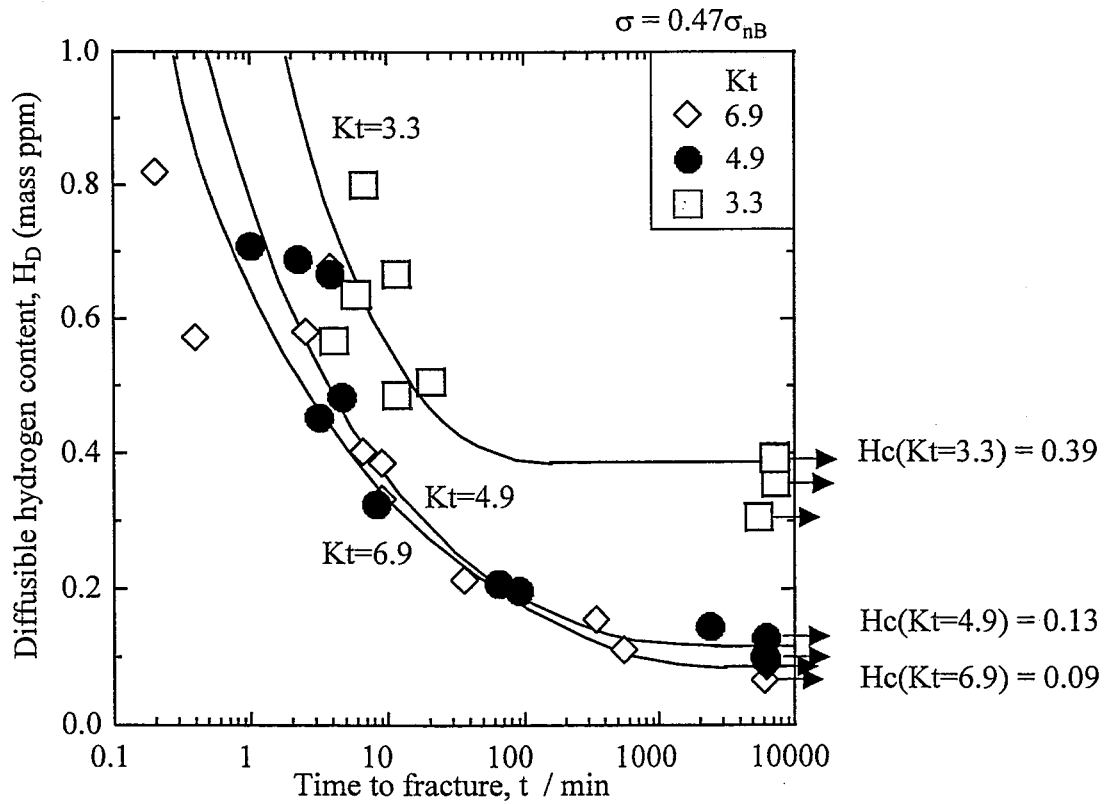


Fig. 2.8 Effect of stress concentration factor ( $=Kt$ ) on  $H_D$ - $t$  curves at applied stress of  $0.47\sigma_{nB}$ .

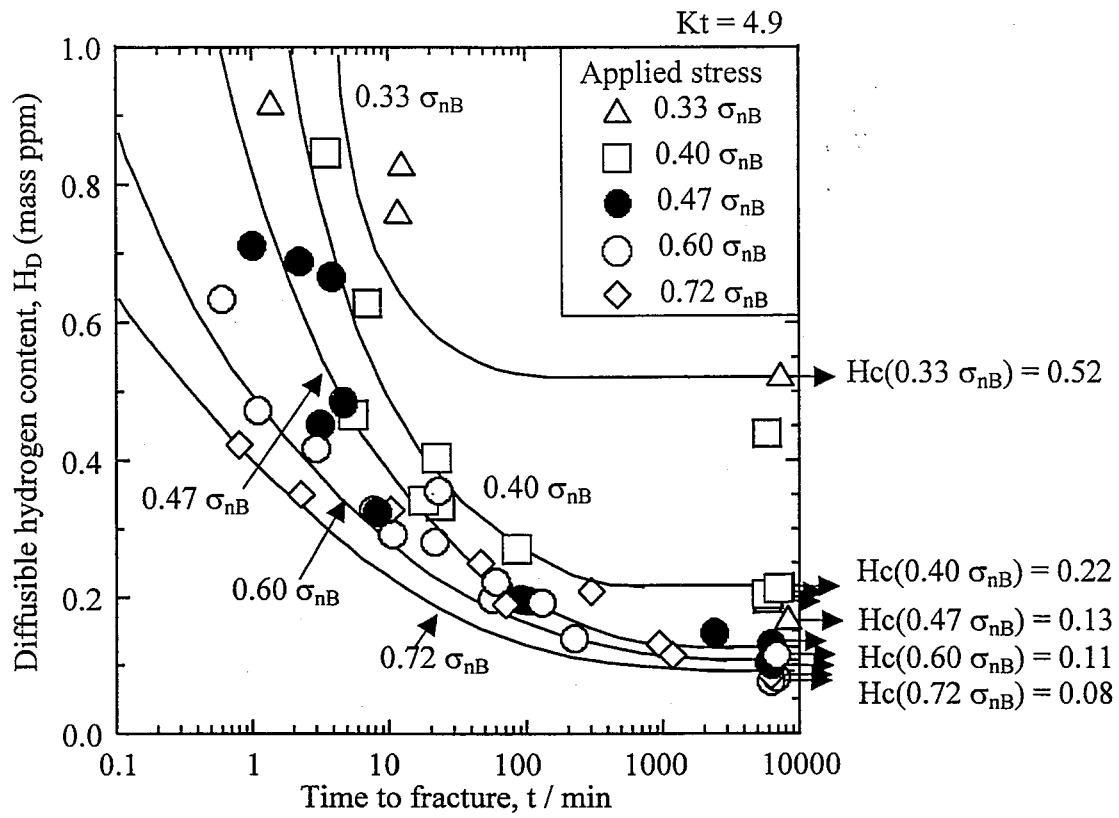


Fig. 2.9 Effect of applied stress on  $H_D$ - $t$  curves under  $Kt = 4.9$ .

の結果<sup>5-11)</sup>に照らすと、前節の結果は試験片の応力集中係数の変化に伴う破壊様式の変化が原因している可能性がある。そこで、水素割れした試験片の破面観察を行った。

Fig.2.10(a)に本研究の水素割れ感受性試験片のマクロな破断面の例として、 $Kt=4.9$ 、負荷応力 $=0.60\sigma_{nB}$ 、 $H_D=0.47\text{ppm}$ の条件で試験した結果1.1minで破断した試験片のSEM写真を示す。また、Fig.2.10(b)および(c)にその試験片中に観察された旧 $\gamma$ 粒界割れおよび擬へき開割れの観察結果を示す。この試験片の破面は、旧 $\gamma$ 粒界割れ、擬へき開割れおよびディンプル破面で構成されていた。他の条件で破断した試験片についても観察を行った結果、同じ3種類の破面で構成されることを確認した。Fig.2.11(a)～(d)には、Fig.2.10で示した試験片および $Kt=4.9$ の試験片で負荷応力レベルを変化させ、破断時間が5min以内であった試験片の破面のスケッチを示す。Fig.2.11(e)には、(c)と同じ負荷応力 $0.40\sigma_{nB}$ で、拡散性水素濃度が低く、破断時間が長い試験片の破面を示す。ディンプル破面、擬へき開割れ、旧 $\gamma$ 粒界割れの領域は、SEM観察をしながら分類した。

Fig.2.11(a)から(d)より、負荷応力が大きいほど旧 $\gamma$ 粒界割れ部の一箇所あたりの面積が小さく、ノッチ底に沿って島状に数多く点在する傾向があることがわかる。一方、負荷応力が小さいと、旧 $\gamma$ 粒界割れ発生箇所は少ないが、一箇所の旧 $\gamma$ 粒界割れ部の面積は大きかった。

この理由は明確ではないが、以下のように考える。次節で示すように、本試験においては、試験片内に最初に発生する割れは

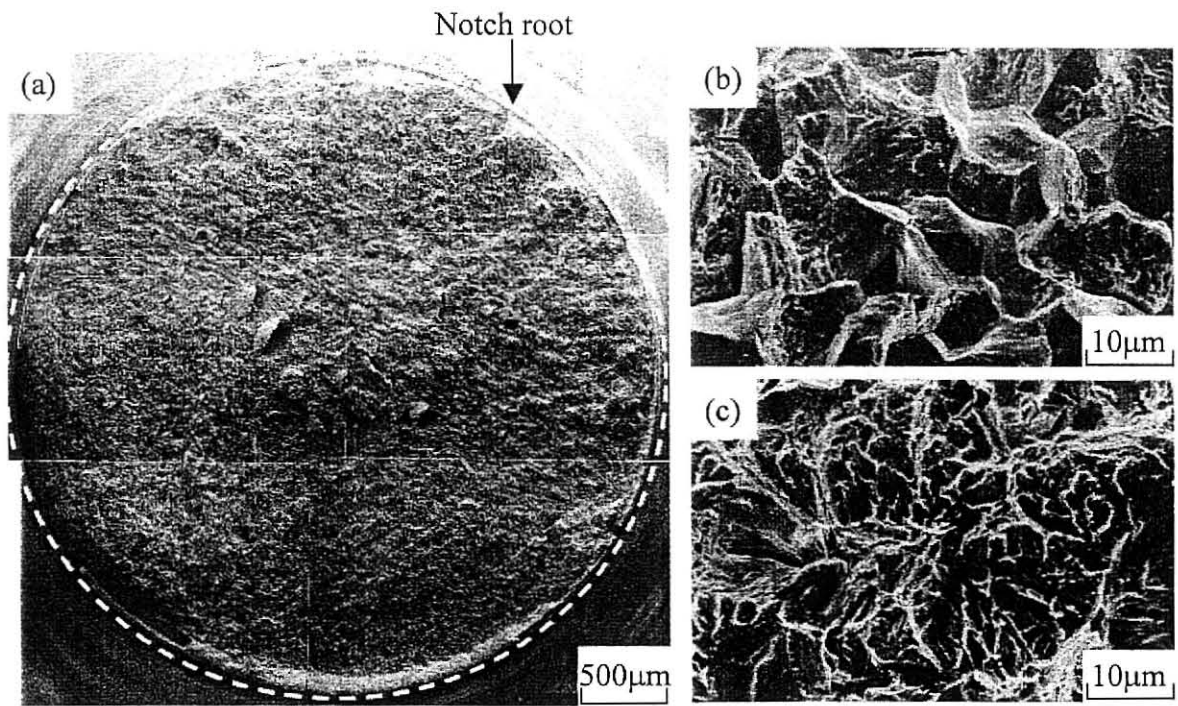


Fig. 2.10 Example of fracture surface obtained by constant load hydrogen embrittlement test. Test conditions were  $Kt = 4.9$ , applied stress  $= 0.60\sigma_{nB}$ , and diffusible hydrogen content  $= 0.47\text{ppm}$ . Time to fracture was 1.1min. (a) shows the the whole fracture surface. (b) and (c) are magnified micrographs of the regions of an intergranular fracture and a quasi-cleavage fracture, respectively. Fracture surfaces obtained by the HE susceptibility test in this study were composed of intergranular fractures, quasi-cleavage fractures, and micro-void coalescence.

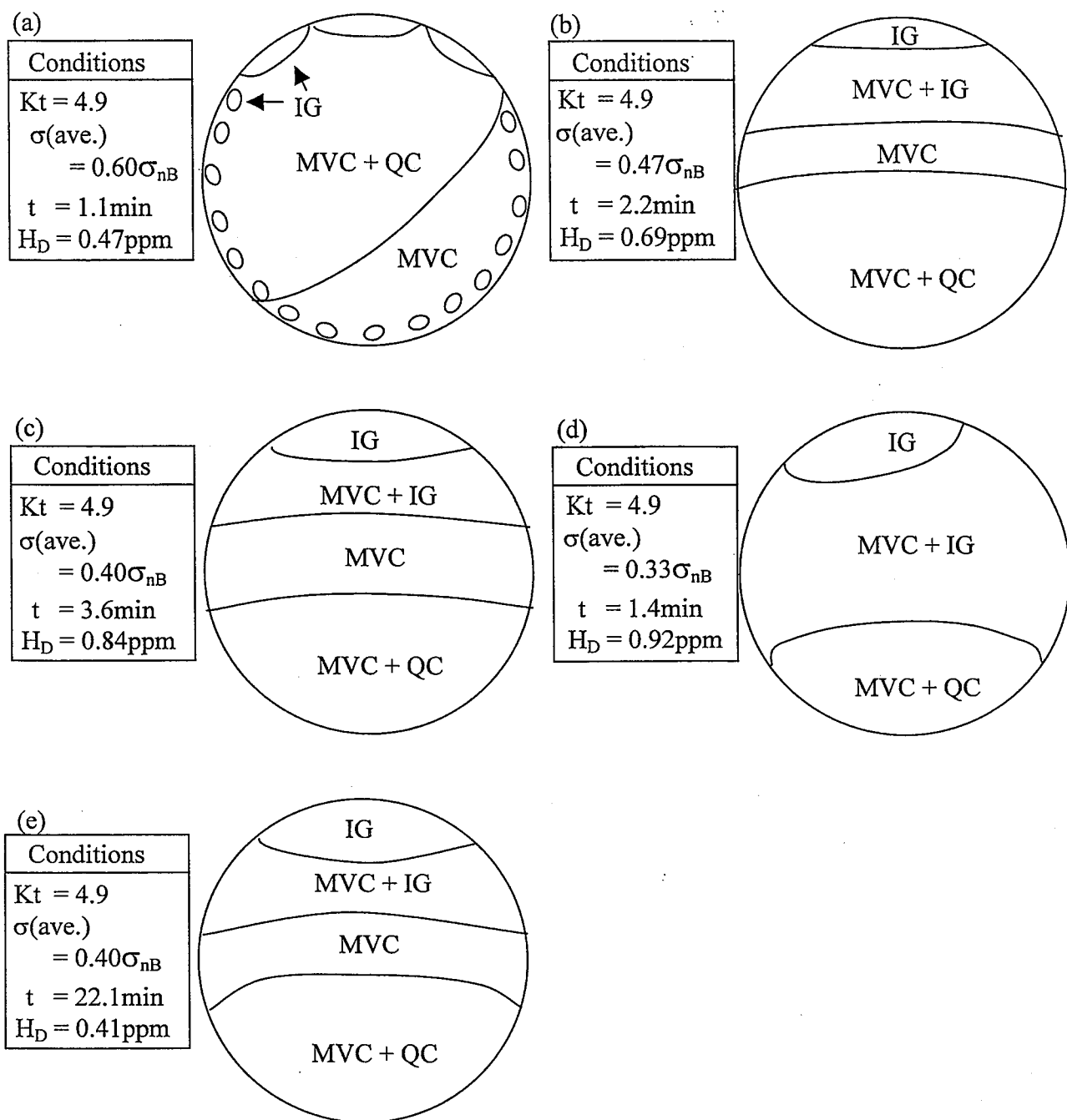


Fig. 2.11 Schematic illustration of fracture surfaces under various applied stress conditions at  $Kt = 4.9$ .

$\sigma(\text{ave.})$ : applied stress,  $t$ : time to fracture,  $H_D$ : diffusible hydrogen content  
 IG: Intergranular, QC: Quasi-cleavage,  
 MVC: Multiple void coalescence (=dimple).



旧  $\gamma$  粒界割れである。その次の割れの発生位置を考えると、負荷応力が小さい場合には、最初に発生した旧  $\gamma$  粒界割れの先端部分の応力が他の部分と比較して十分高くなるために、次の割れも最初に発生した割れ先端部分で生成する。この過程が繰り返されることにより一箇所の旧  $\gamma$  粒界割れ部の面積が大きくなる。一方、負荷応力が高い場合には、最初に発生した割れ先端の応力と他のノッチ底部分の応力との差が、負荷応力が低い場合よりも小さいため、割れの発生していないノッチ底近傍部分でも新たに割れが次々と発生し、ノッチ底に沿って旧  $\gamma$  粒界割れが島状に数多く点在する。

また、Fig.2.11(c)と(e)の比較から、負荷応力が同じで鋼中拡散性水素濃度の異なる条件では旧  $\gamma$  粒界割れ分布はほぼ同じであることがわかる。この理由は、割れ発生位置は応力分布によりほぼ決定され、鋼中の拡散性水素濃度は割れ発生位置には影響せず、破断までの時間のみに影響するためと考えられる。この理由は以下のように推測する。本研究で用いた焼戻しマルテンサイト鋼は、次節で示すように、山崎ら<sup>4)</sup>が用いた焼戻しマルテンサイト鋼と同様に割れ発生支配型の破壊を呈する。破壊は、まず静水圧応力の高い位置(=軸方向主応力の高い位置)に拡散性水素が集積して割れ発生臨界濃度に到達したときに最初の旧  $\gamma$  粒界割れが発生し、その割れの先端に水素が再分配・集積して割れが進展することにより進行する。この場合、拡散性水素の役割は破壊の駆動力を与えることであり、割れの分布を決定する因子は応力分布である。

## 2.4 考察-超高強度鋼の水素割れの特徴-

山崎ら<sup>4)</sup>は、TS1180MPa級および1300MPa級焼戻しマルテンサイト鋼を用い、定荷重水素割れ感受性試験等の一定応力が常に負荷される条件においては、割れ発生に必要な水素濃度は割れが伝播するために必要な水素よりも多いために、一度割れが発生した試験片や部材はすべて必ず破断することを示した。本節では、本研究で用いたTS1400MPa級焼戻しマルテンサイト鋼で発生する水素割れの破壊過程について調査し、本鋼材における水素割れも割れ発生支配型であるか否かについて考察を行った。

### 2.4.1 水素割れ起点の特徴

Troiano<sup>1-3)</sup>や山崎ら<sup>4)</sup>は、環状ノッチ付き試験片で発生する水素割れの起点は旧 $\gamma$ 粒界で、試験片内の水素が最も高濃度になる静水圧応力最大位置で発生すると報告している。また、野末<sup>17)</sup>は割れ発生の駆動力は静水圧応力により集積した水素と引張軸方向の応力としている。そこで、本実験においても最初の割れが旧 $\gamma$ 粒界割れであるか否か、および最初の割れ発生位置が静水圧応力最大位置もしくは軸方向主応力最大位置であるのかについて調査する。

まず、定荷重水素割れ感受性試験での割れ起点を把握するため、試験中にアコースティックエミッション(AE)を計測し、最初のAE計測直後に除荷して873Kで脱水素後、室温で引張破断させた。破面には旧 $\gamma$ 粒界割れおよびディンプル破面が観察され、擬へき開割れは観察されなかった。水素チャージを行わずに引張破断させた試験片の破面にはディンプル破面しか存在しな

かったため、どの応力集中係数の試験片においても、水素割れ起点は旧  $\gamma$  粒界割れであることが確認できた。しかし、この手法では、ノッチ部の収縮が起こるため、割れ起点の位置を精度よく特定することはできなかった。

次に割れ起点の位置を定量評価するために、FEM解析により試験片内の応力分布およびひずみ分布を求めた。 $Kt=4.9$ の試験片に種々の応力を負荷したときのノッチ底断面での軸方向主応力 ( $\sigma_p$ ) 分布および静水圧応力 ( $\sigma_h$ ) 分布をFig.2.12(a)に、主ひずみ分布を(b)に示す。負荷応力が大きくなるにつれて、両応力 ( $\sigma_p$ ,  $\sigma_h$ ) の最大位置は試験片内部へ変化している。一方、主ひずみの最大位置はノッチ底であり、その最大値は負荷応力の増加につれて上昇している。また、種々の  $Kt$  の試験片に  $0.60\sigma_{nB}$  の応力を負荷したときのノッチ底断面での主応力分布および静水圧応力分布をFig.2.13(a)に、主ひずみ分布を(b)に示す。 $Kt$  が小さくなるにつれて、両応力の最大位置は試験片内部へ遷移しているが、主ひずみの最大値はノッチ底で変化しない。

一方、Fig.2.14に  $Kt=4.9$  と  $Kt=2.1$  の試験片に  $0.60\sigma_{nB}$  の応力を負荷した条件での定荷重水素割れ感受性試験片の破断面を示す。これらの試験片で発生した最初の旧  $\gamma$  粒界割れ位置の定量的な特定は行っていないが、旧  $\gamma$  粒界割れはシアークリップのすぐ内側に発生していた。シアークリップの幅は、 $Kt=4.9$  の試験片では約  $100\sim 150\mu m$ 、 $Kt=2.1$  の試験片では約  $350\sim 450\mu m$  であり、両者ともFig.2.13(a)に示したノッチ底から軸方向最大主応力位置までの距離に近く、主ひずみ最大位置ではな

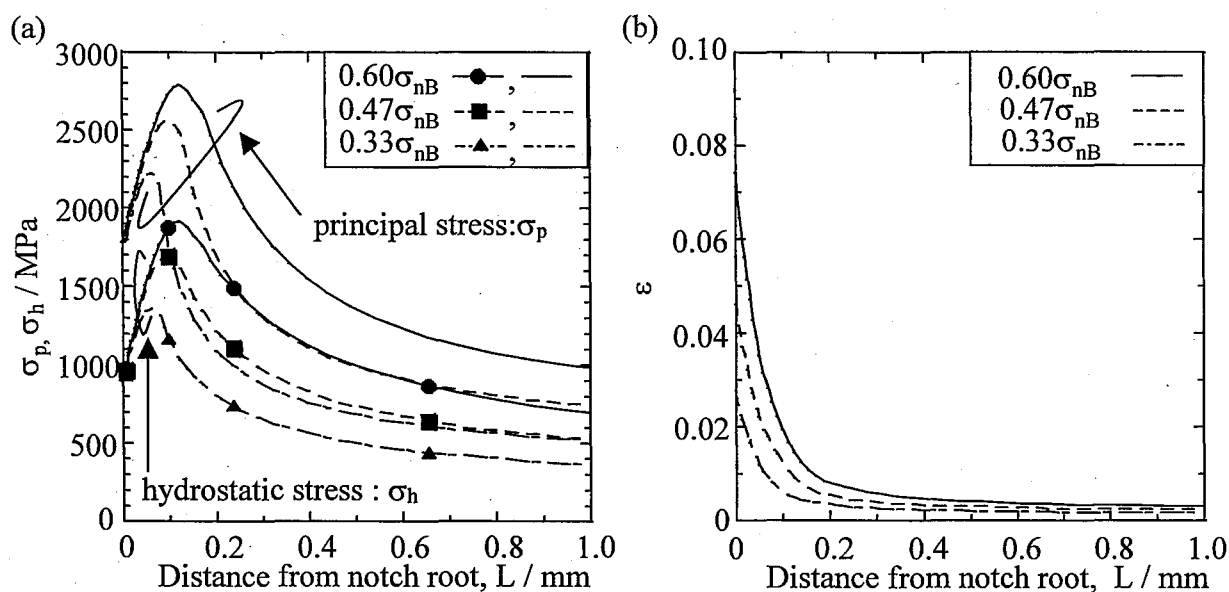


Fig. 2.12 Effect of applied stress under  $K_t = 4.9$  on (a) distribution of principal stress in axial-direction and hydrostatic stress and (b) principal strain in axial-direction.

$\sigma_p$  : principal stress in axial-direction (without solid mark).

$\sigma_h$  : hydrostatic stress (with solid mark ).

$\epsilon$  : principal strain in axial-direction.

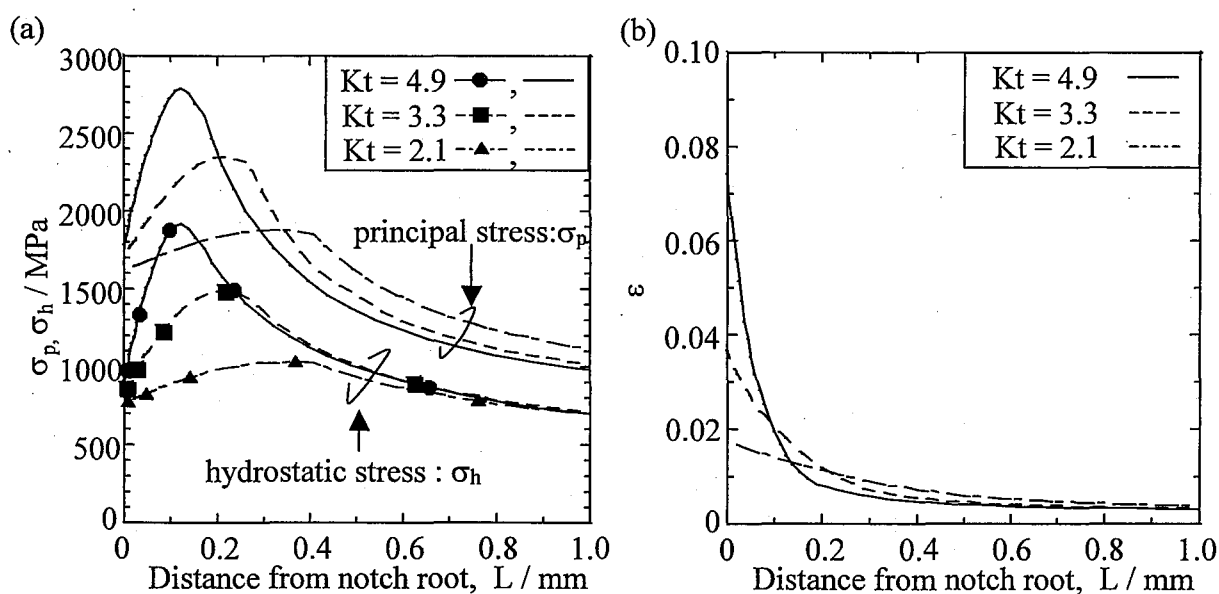


Fig. 2.13 Effect of  $K_t$  under applied stress  $= 0.60\sigma_{nB}$  on (a) distribution of principal stress in axial-direction and hydrostatic stress and (b) principal strain in axial-direction.

$\sigma_p$  : principal stress in axial-direction (without solid mark).

$\sigma_h$  : hydrostatic stress (with solid mark ).

$\epsilon$  : principal strain in axial-direction.

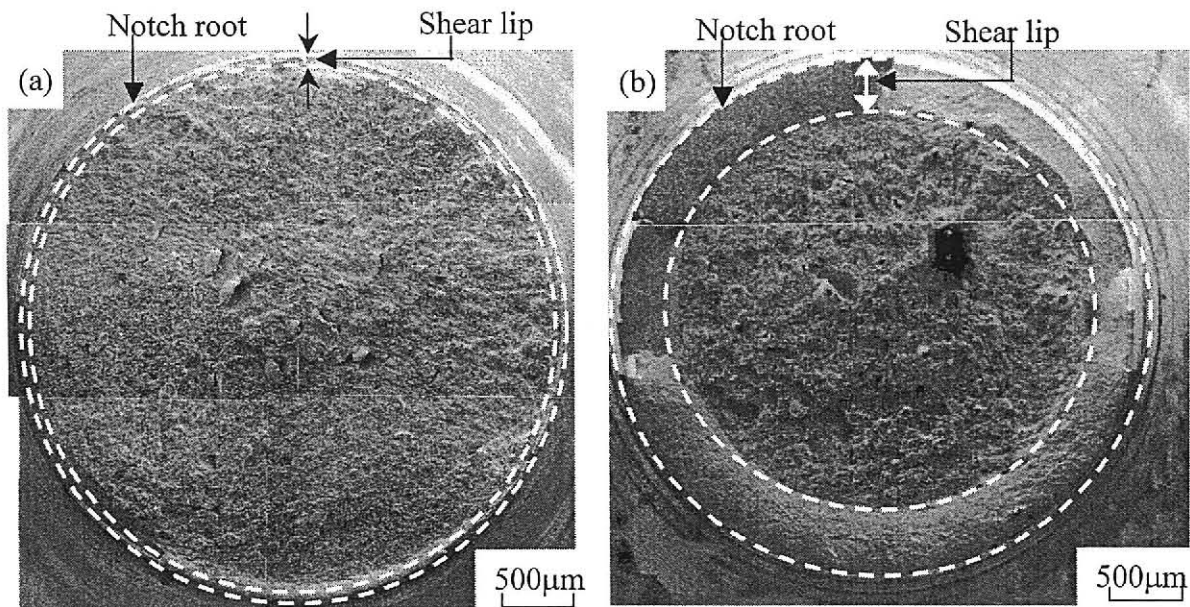


Fig. 2.14 Difference of fracture surfaces between samples at (a)  $K_t = 4.9$  and (b)  $K_t = 2.1$ . Applied stress of both specimens is  $0.60\sigma_{nB}$ . Shear lip width of the specimen at  $K_t = 4.9$  is approximately 100 to 150 $\mu\text{m}$  and that of the  $K_t = 2.1$  specimen is approximately 350 to 450 $\mu\text{m}$ .

い。この結果から、割れ起点は最大主応力位置近傍であると推測される。

そこで、次に割れ起点の位置を定量的に評価した。 $Kt=3.3$ の試験片を用いて、 $0.60\sigma_{nB}$ の応力を負荷した後、AE計測を利用して割れ発生直後に除荷し、2.2.4節に示した手法により、破断面の紋りが極力少なくなるように173K以下で試験片を引張破断させ、破面観察を行った。破面観察例をFig.2.15およびFig.2.16に示す。破面内はほぼ全面擬へき開割れであったが、破面全体を詳細に観察して粒界割れ部分を特定した結果、旧 $\gamma$ 粒界割れはノッチ底近傍に1箇所のみ認められた。この部分を水素割れ破壊起点と判断した。

Fig.2.17に $Kt=3.3$ の試験片に $0.60\sigma_{nB}$ の応力を負荷したときのノッチ底断面の軸方向主応力分布、静水圧応力分布および主ひずみ分布と、この条件の4本の試験片について水素割れ発生位置を測定した結果をあわせて示す。この条件では、最大主応力( $\sigma_p(\text{peak})$ )および最大静水圧応力( $\sigma_h(\text{peak})$ )はともに試験片ノッチ底から $210\mu\text{m}$ の距離ところに位置していた。この結果から、割れ発生位置は応力分布との相関が強く、主ひずみ分布との相関はないと言える。試験片2と3では、山崎らの結果と同様に旧 $\gamma$ 粒界割れ領域は最大主応力位置および最大静水圧応力位置を含んでいた。試験片2はFig.2.16で示した試験片である。

一方、試験片1および4は $\sigma_p(\text{peak})$ および $\sigma_h(\text{peak})$ のいずれも含まない部分で割れが観察された。具体的には、試験片4(Fig.2.15で観察したもの)では、旧 $\gamma$ 粒界割れ領域はノッチ底

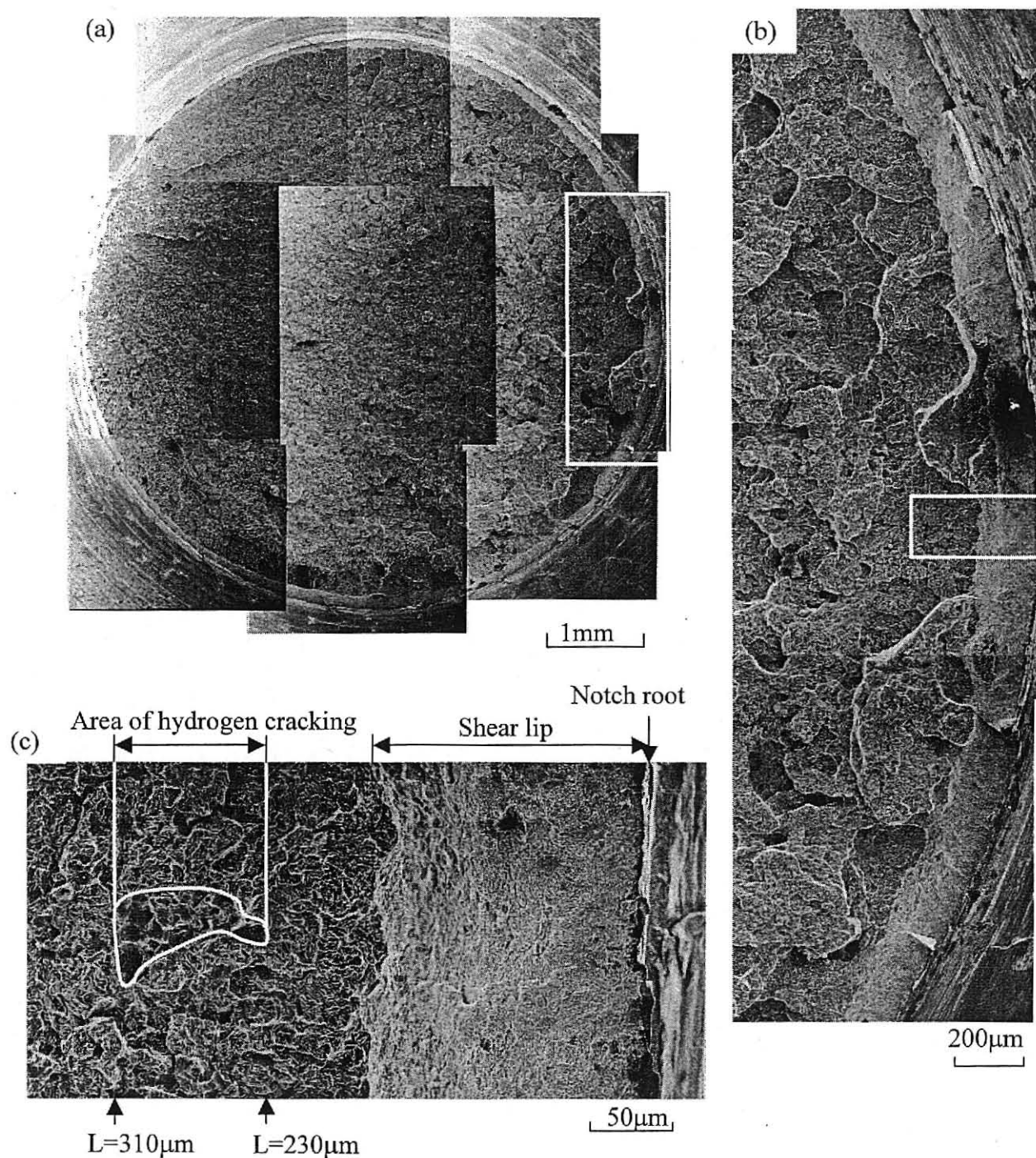


Fig. 2.15 SEM micrographs of No.4 specimen in Fig. 2.17, showing location of hydrogen cracking. The specimen was fractured by tension at 173K after hydrogen cracking was generated and then hydrogen was desorbed by annealing at 873K for 1h.

(a) shows the whole fracture surface and (b) is a magnified micrograph of the region marked in white in (a) including the hydrogen cracking area. (c) shows a magnified micrograph of the area marked in white in (b). The distance (L) between the hydrogen cracking area and the notch root ranges from 230μm to 310 μm.

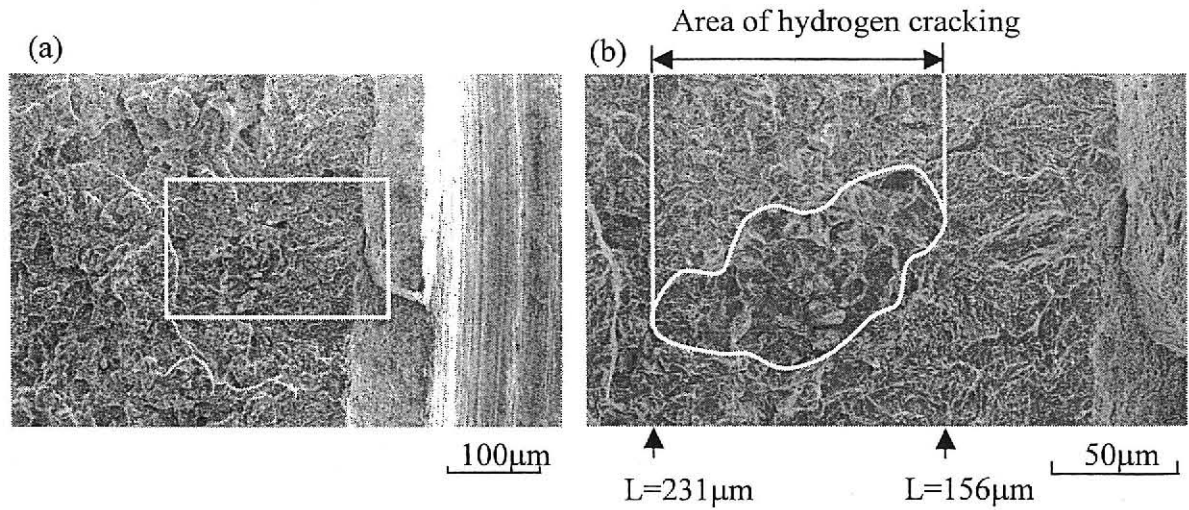


Fig. 2.16 SEM micrographs of No. 2 specimen in Fig. 2.17, showing location of the hydrogen cracking. The specimen was fractured by tension at 173K after hydrogen cracking was generated and then hydrogen was desorbed by annealing at 873K for 1h.

(b) shows a magnified micrograph of the area marked in white in (a).

The distance (L) between the hydrogen cracking area and the notch root ranges from 156μm to 231 μm.

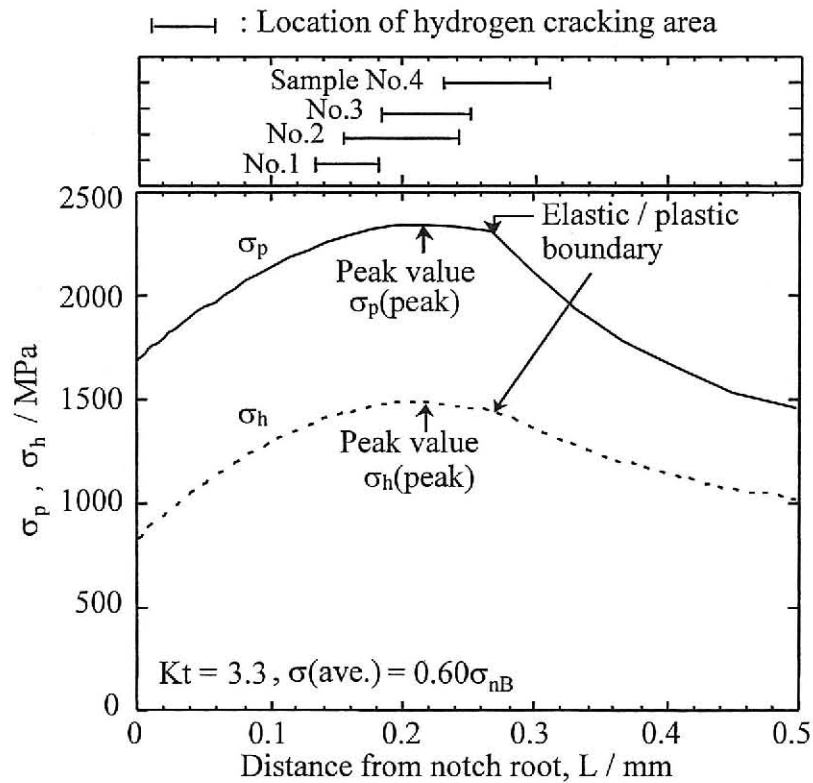


Fig. 2.17 Relationship between locations of hydrogen cracking area and distribution of principal stress in axial-direction ( $\sigma_p$ ) and hydrostatic stress ( $\sigma_h$ ). Hydrogen cracking was detected by acoustic emission and its location was confirmed by SEM in 4 samples with  $Kt=3.3$  and applied stress =  $0.60\sigma_{nB}$ .



から230  $\mu\text{m}$  ~ 310  $\mu\text{m}$ の範囲に位置しており、ノッチ底から210  $\mu\text{m}$ にある $\sigma_p(\text{peak})$ および $\sigma_h(\text{peak})$ の地点よりも遠い位置となっていた。

これらの結果から、割れ発生位置は最大主応力位置近傍であるが、必ずしも完全には一致しないといえる。

#### 2.4.2 水素割れ伝播過程の特徴

次に、最初の割れ発生から破断までの割れの伝播過程を調査した。試験条件は、 $K_t=4.9$ の試験片を用いて負荷応力を $0.40\sigma_{nB}$ と $0.60\sigma_{nB}$ の2水準とし、破断までのAE信号を計測した。Fig.2.18に最初の割れ発生時間( $\Delta$ )と試験片の破断時間( $\circ$ )を示す。■はFig.2.9で示した水素割れ感受性試験結果である。試験開始から最初の割れ発生までの時間は、負荷応力によらず破断時間の10%程度であった。Fig.2.19にFig.2.18(b)のデータのひとつで拡散性水素濃度0.16ppmの試験片において水素割れ発生から破断までに計測されたAE信号数の変化を示す。(a)では1分ごとのAE信号の計測数を、(b)では試験中のAE信号の累積計測数を示している。割れは試験開始から6min後に最初に発生し、その後、数分間隔で発生した。試験開始後25minごろから発生数は最初よりも増加した。これらの結果は、1183MPa級および1330MPa級焼き戻しマルテンサイト鋼を用いた山崎ら<sup>4)</sup>の結果と同じ傾向であった。したがって、TS1400MPa級鋼も、山崎らの用いた鋼材と同様に、発生した旧 $\gamma$ 粒界割れの先端に水素が再分配・集積して粒界割れを発生する過程を繰り返し、最終的に不安定破壊に至って破断すると推定される。

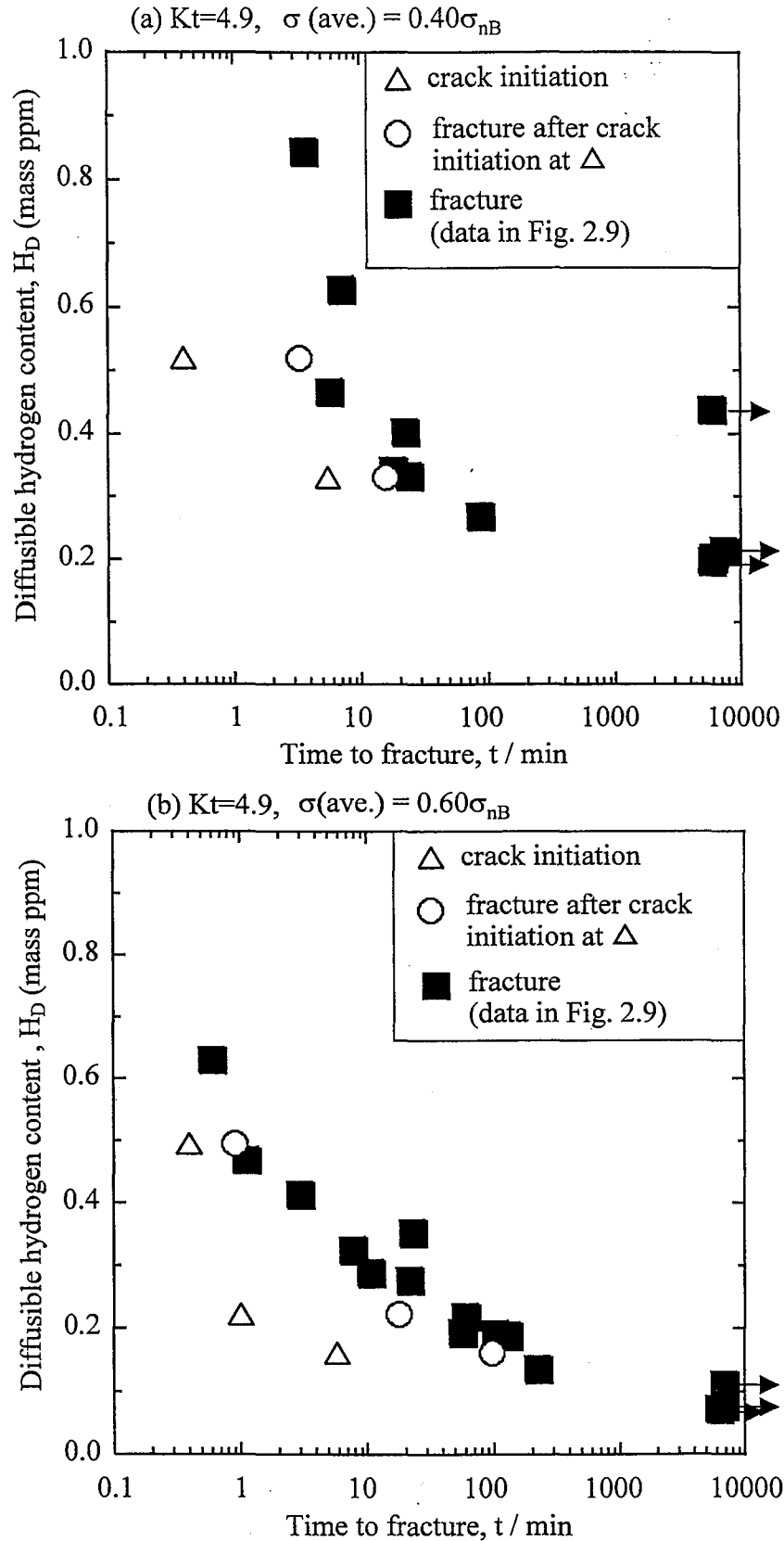


Fig. 2.18 Crack initiation and propagation in specimens under conditions of (a)  $Kt = 4.9$  and applied stress  $= 0.40\sigma_{nB}$  and (b)  $Kt = 4.9$  and applied stress  $= 0.60\sigma_{nB}$ .

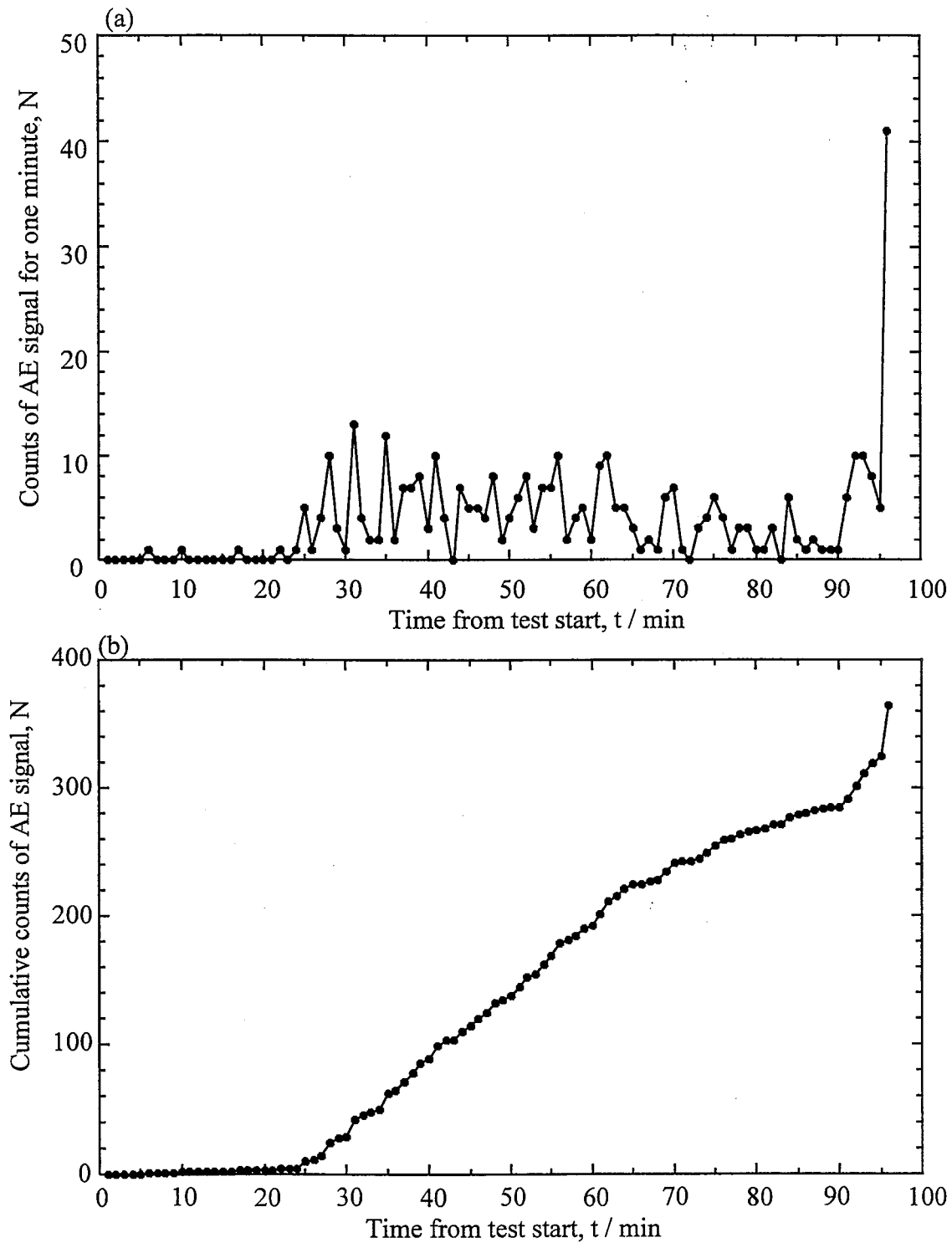


Fig. 2.19 Count of AE signals during constant loading hydrogen embrittlement test under conditions of  $Kt = 4.9$ , applied stress  $= 0.60\sigma_{nB}$ , and diffusible hydrogen content in specimen  $= 0.16$  ppm. The first crack initiates at 6min from the start of the test and the specimen fractures at 95min. The experimental results for this specimen were shown in Fig. 2.18(b).

### 2.4.3 水素割れしなかった試験片の特徴

本節では、定荷重水素割れ感受性試験において破断しなかった試験片中の旧 $\gamma$ 粒界割れの有無を調査した。本研究で用いた供試材が旧 $\gamma$ 粒界割れ発生支配型の水素割れであれば、未破断試験片は旧 $\gamma$ 粒界割れを含まないはずである。

未破断試験片は、試験中にはAE信号が全く検出されず、旧 $\gamma$ 粒界割れは発生していないと推測された。また、未破断試験片のうち、最多の水素量を含む試験片すなわち限界拡散性水素濃度を含む試験片について、873Kで脱水素後室温にて試験片を引張破断させた。その結果、すべての試験片の破面はディンプル破面のみで構成されており、旧 $\gamma$ 粒界割れは認められなかった。

以上の検討結果から、TS1400MPa級焼戻しマルテンサイト鋼において定荷重水素割れ感受性試験を行った際に発生する水素割れは、旧 $\gamma$ 粒界割れを起点とし、一度旧 $\gamma$ 粒界割れが発生した後は必ず破断する、割れ発生支配型の破壊であるといえる。

## 2.5 結言

TS1400MPa級に調整したSCM440鋼を供試材とし、応力集中係数2.1～6.9の環状ノッチをもつ丸棒試験片を用いて定荷重水素割れ感受性試験を行い、応力集中係数および負荷応力が水素割れ感受性におよぼす影響と水素割れ破壊過程を調査した。その結果、以下のことが明らかとなった。

(1) 応力集中係数( $K_t$ )および負荷応力が大きいほど、 $H_D-t$

曲線は低水素側へシフトしたが、その低下量は徐々に小さくなった。

(2) 本供試材の水素割れ破面は、旧 $\gamma$ 粒界割れ、擬へき開割れ、ディンプル破面で構成される。水素割れ起点は旧 $\gamma$ 粒界割れであり、それは引張軸方向の最大主応力位置(≒最大集積水素濃度位置)近傍の領域に位置することが確認された。しかし、割れ発生位置は、必ずしも最大主応力位置を含まなかった。

(3) 本供試材の水素割れ挙動は、TS1180MPa級およびTS1330MPa級焼戻しマルテンサイト鋼と同様で、一度旧 $\gamma$ 粒界割れが発生すると必ず破断する、旧 $\gamma$ 粒界割れ発生支配型であるといえる。

## 参考文献

- 1) A.R.Troiano : The Role of Hydrogen and Other Interstitials in the Mechanical Behavior of Metals, *Tras. ASM*, 52(1960) pp. 54-80.
- 2) W. J. Barnett and A. R. Troiano : Crack Propagation in the Hydrogen-Induced Brittle Fracture of Steel, *J. Metals, Trans. AIME*, 9(1957), pp. 486-494.
- 3) H. H. Johnson, J. G. Morlet and A. R. Troiano : Hydrogen, Crack Initiation, and Delayed Failure in Steel, *Trans. Metall. Soc. AIME*, 212(1958), pp. 528-536.
- 4) S. Yamasaki and T. Takahashi : Delayed Fracture Mechanism in High Strength Steels by Acoustic Emission Source Wave Analysis, *Tetsu-to-Hagané* 83(1997), pp. 460-465.  
(in Japanese)
- 5) T. Shiraishi, K. Yamada and T. Kunio : Experimental Analysis of the Fracture Process of Cathodically Charged SNCM 8 Steel, *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng.*, 54A(1988), pp. 154-158. (in Japanese)
- 6) T. Mizuguchi, K. Yamada and T. Kunio : Experimental Analysis of the Hydrogen Embrittlement of Cathodically Charged SNCM 439 Steel, *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng.*, 56A(1990), pp. 304-309. (in Japanese)
- 7) K. Kimura and K. Yamada : Role of Quasi-Cleavage on the Delayed Fracture Process of High-Strength Steel, *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng.*, 58A(1992), pp. 78-83. (in Japanese)
- 8) Y. Nakatani and K. Yamada : Role of Quasi-Cleavage and Intergranular Fracture on the Delayed Fracture Process of High-Strength Steel, *Advances in Delayed Fracture Solution*, (The Iron and Steel Institute of Japan, Tokyo), (1997), pp. 13-18. (in Japanese)
- 9) M. Ishikawa and K. Yamada : Role of Quasi-Cleavage/Intergranular Fracture on the

- Hydrogen Embrittled Cracking Process, Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng., 59A(1993), pp.1631-1635. (in Japanese)
- 10) K. Tsuboi, H. Yatabe and K. Yamada: Hydrogen Induced Cracking in High Strength Steel, Mater. Sci. Technol., 12(1996), pp.400-404.
  - 11) M. Ishikawa, Y. Nakatani and K. Yamada : Hydrogen Transport and Cracking in Metals, (Ed. A. Turubul, London, Institute of Materials), (1995), p.95.
  - 12) S. Yamasaki and T. Takahashi : Evaluation Method of Delayed Fracture Property of High Strength Steels, Tetsu-to-Hagané, 83(1997), pp.454-459. (in Japanese)
  - 13) M. Nishida : Stress Concentration, (Morikita press, Tokyo), (1973), pp.618-620. (in Japanese)
  - 14) S. Matsuyama : Delayed Fracture, (The Nikkan Kogyo Shimbun, LTD., Tokyo), (1989), p.25. (in Japanese)
  - 15) K. Wakiyama, J. Kim, M. Tada, S. Kuwahara and N. Uno : An Analytical Study on the Shape of the Screw Thread of High-Strength Bolts, J. Struct. Constr. Engng. AIJ, (1993), pp.121-127. (in Japanese)
  - 16) K. Wakiyama, J. Kim and M. Tada: An Analytical Study on the Load Distribution and Stress Concentration at the Thread Engagement of High-Strength Bolts, J. Struct. Constr. Engng. AIJ, (1994), pp.163-168. (in Japanese)
  - 17) A. Nozue : Stress -- Hydrogen Content Diagram of Delayed Fracture of High Strength Steels --Stress Concentration Condition-, Advances in Delayed Fracture Solution, (The Iron and Steel Institute of Japan, Tokyo), (1997), pp.197-205. (in Japanese)

### 第3章 平均負荷応力・軸方向最大主応力を用いた超高強度鋼の水素割れ感受性評価

#### 3.1 緒言

水素割れは、負荷応力が高いほど、また鋼中の拡散性水素濃度が高いほど発生しやすく、水素割れの要因は応力と拡散性水素と考えられている。そのため、水素割れ感受性は応力および拡散性水素濃度を考慮したパラメータにより評価することが必要である。拡散性水素濃度はガスクロマトグラフ法やグリセリン置換法により古くから測定されていた<sup>1)</sup>が、遅れ破壊の原因となる極微量の水素濃度はこれらの手法では検出が困難であった。そのため最近まで拡散性水素濃度を遅れ破壊の評価パラメータとする検討はなされなかった。しかし、近年、ガスクロマトグラフ法の進歩や質量分析計等の新しい分析装置が開発され、極微量の水素も精度よく測定できるようになった<sup>2,3)</sup>。これに伴って、遅れ破壊においても拡散性水素濃度を考慮した評価が可能となっている。

拡散性水素濃度を評価基準として遅れ破壊の発生の有無を定量的に評価する手法は、櫛田<sup>4)</sup>や山崎ら<sup>5)</sup>によって提案されている。両方法の概要はTable 1.4に示したとおり、完全に同一ではないが、評価パラメータとして鋼材の水素割れ破壊限界時の試験片に付与した応力と試験片中の拡散性水素濃度（限界拡散性水素濃度）を採用している点で共通している。しかし、両方法とも現在のところ、ある一定の試験片形状と応力集中係数の条件での評価しか行っておらず、力学的条件が評価結果におよぼす影響については検討されていない。



野末<sup>6)</sup>はFig.1.2に示したように、試験片形状や応力集中係数等の力学的条件に依存しない水素割れ感受性評価を行うために、種々の実験結果で得られた遅れ破壊発生限界を応力集中部に集積した拡散性水素濃度の最大値と試験片内の引張軸方向の応力最大値を用いて整理した。しかしその整理では遅れ破壊発生限界のばらつきが大きく、これらの評価パラメータにより力学条件に依存しない水素割れ破断限界の整理が可能であるかどうかは判断できない。このばらつきの原因として、野末は成分や材質の異なる鋼材について種々の試験方法で求めた遅れ破壊発生限界を解析に用いたことが考えられる。

本研究では第2章において同一材料について、試験片形状、応力集中係数および負荷応力を種々変化させて水素割れ感受性試験を行った。この実験結果を用いることにより、供試材や試験方法の違いによる評価結果のばらつきなく、力学的条件が異なる場合でも統一的な水素割れ感受性評価を可能とする評価手法の検討を行うことができる。

本章では、第2章で求めた限界拡散性水素濃度 $H_c$ のデータを用いて、従来提案されていた水素割れ感受性評価パラメータである、

(a) 試験片ノッチ底での平均負荷応力 $\sigma(\text{ave.})$ と限界拡散性水素濃度 $H_c$

(b) 試験片内の引張軸方向最大主応力 $\sigma_p(\text{peak})$ と最大集積拡散性水素濃度 $H_c^*(\text{peak})$

によって、力学的条件が異なる場合でも統一的な評価が可能であるか検討する。

## 3.2 応力および水素濃度分布解析方法および実験方法

### 3.2.1 試験片内の応力分布解析方法

応力負荷時の試験片内の応力分布は、2.2.5節と同じ手法、すなわち、汎用有限要素コードABAQUS/Standard ver.5.8を用いた数値解析により求めた。要素タイプは軸対称2次要素である。要素数、節点数および最小要素長さは試験片形状によって異なるが、要素数1405～2294、節点数3429～6515、最小要素寸法 0.97～2.47  $\mu\text{m}$ の範囲にある。

### 3.2.2 試験片内の水素濃度分布の計算方法

拡散性水素は試験片内に応力分布がある場合には、静水圧応力分布に応じて濃度分布を生じる。また、水素は転位にトラップされやすいため、ひずみ分布に応じて濃度分布を生じる。

J.Lufranoら<sup>7)</sup>は、計算により、降伏強さ1200MPaの高強度鋼では、ノッチ底のひずみが0.023以下のときは静水圧応力による水素集積が水素濃度分布を決定すると予測している。一方で、降伏強さ250MPaの低強度鋼においては、ノッチ底のひずみが0.08以上では、水素濃度分布はひずみ分布により決定されたと報告している。本研究で行った実験条件では、ノッチ底の主ひずみは0.02～0.1程度であり、ひずみ分布が水素濃度分布を支配する可能性も考えられる。しかし、Fig.2.17で示したように、本研究では割れ起点は主ひずみが最大となるノッチ底ではなく、ノッチ底から少し試験片内部に入った主応力最大値点付近であり、静水圧応力分布が水素濃度分布を決定していると考えられる。

この理由として、供試材の焼戻しマルテンサイト鋼は生成した状態ですでに多量の転位と炭化物等の水素トラップサイトを含むため、ひずみの増加によりトラップサイトが増加しても、鋼中のトラップサイトの増加率としては小さいことが考えられる。以上より、本研究では主ひずみが水素濃度分布におよぼす影響は無視し、静水圧応力による濃度分布のみを考えた。

試験片内の拡散性水素濃度分布は、各要素に集積した拡散性水素濃度を式(3.1)<sup>6-9)</sup>を用いて計算により求めた。この式で求められる水素濃度は平衡状態での値であり、応力負荷後100h保持して破断しなかった限界拡散性水素濃度を含む試験片中の水素濃度分布計算に用いることは可能であると考ええるが、短時間で破断した試験片中の水素濃度分布の計算には適用できない。

$$H^*_{(\text{element})} = H_D \exp \left\{ \frac{-\Delta\sigma_h(\text{element}) \cdot \Delta V}{RT} \right\} \quad (3.1)$$

ここで、 $\Delta V$ は鋼中の水素の部分モル体積で $2 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ <sup>6-9)</sup>、 $R$ は気体定数、 $T$ は試験温度で本実験では300K、 $H_D$ は試験片内の平均拡散性水素濃度である。また、 $\Delta\sigma_h(\text{element})$ は各要素の静水圧応力と切欠き部分から十分に離れた位置で応力が一様となっている試験片中央部の単軸応力状態位置での静水圧応力の差とした。静水圧応力 $\sigma_h(=(\sigma_{rr} + \sigma_{\theta\theta} + \sigma_{zz})/3)$ の値はFEM解析により求めた。ここで $\sigma_{rr}$ は試験片半径方向の応力、 $\sigma_{\theta\theta}$ は試験片円周方向の応力、 $\sigma_{zz}$ は試験片引張軸方向の応力である。

Fig.3.1に $Kt=4.9$ の試験片に応力 $0.60\sigma_{nB}$ を負荷した時の限

界拡散性水素濃度0.11ppmを含む試験片のノッチ底の拡散性水素濃度分布，軸方向主応力分布，静水圧応力分布を示す。それらの最大位置はほぼ一致している。

Fig.3.2に拡散性水素濃度 $H_c$ と最大集積拡散性水素濃度 $H_c^*(peak)$ の関係を示す。 $H_c$ に対する $H_c^*(peak)$ の比すなわち水素集積率は2倍から5倍程度であり， $K_t$ が大きいほど高くなっている。これはFig.2.13(a)からもわかるように， $K_t$ が大きい程 $\Delta\sigma_h$ が大きくなることに起因している。

### 3.3 平均負荷応力・軸方向最大主応力を用いた水素割れ感受性評価

#### 3.3.1 平均負荷応力と限界拡散性水素濃度による評価

本研究で用いたTS1400MPa級焼戻しマルテンサイト鋼の水素割れ破断限界を試験片のノッチ底断面での平均負荷応力と限界拡散性水素濃度 $H_c$ により整理した結果をFig.3.3に示す。 $H_c$ は $K_t$ が大きく，負荷応力が高いほど小さくなった。また，その低下の度合いは $K_t$ および負荷応力に依存して変化した。具体的には，負荷応力が $0.60\sigma_{nB}$ の条件では， $K_t=3.3$ と $4.9$ の試験片での $H_c$ の差は0.03ppm， $K_t=4.9$ と $6.9$ の $H_c$ の差は0.02ppmで共に小さかった。一方，負荷応力 $0.47\sigma_{nB}$ の条件では，両条件での $H_c$ の差はそれぞれ0.26ppmと0.04ppmで大きく異なった。このことから，水素割れ破断限界は $K_t$ によって異なり， $K_t$ が大きいほど負荷応力， $H_c$ ともに低い領域に位置することが明らかとなった。したがって，これらのパラメータでは，水素割れ感受性評価結果は力学的条件に依存して変化する。

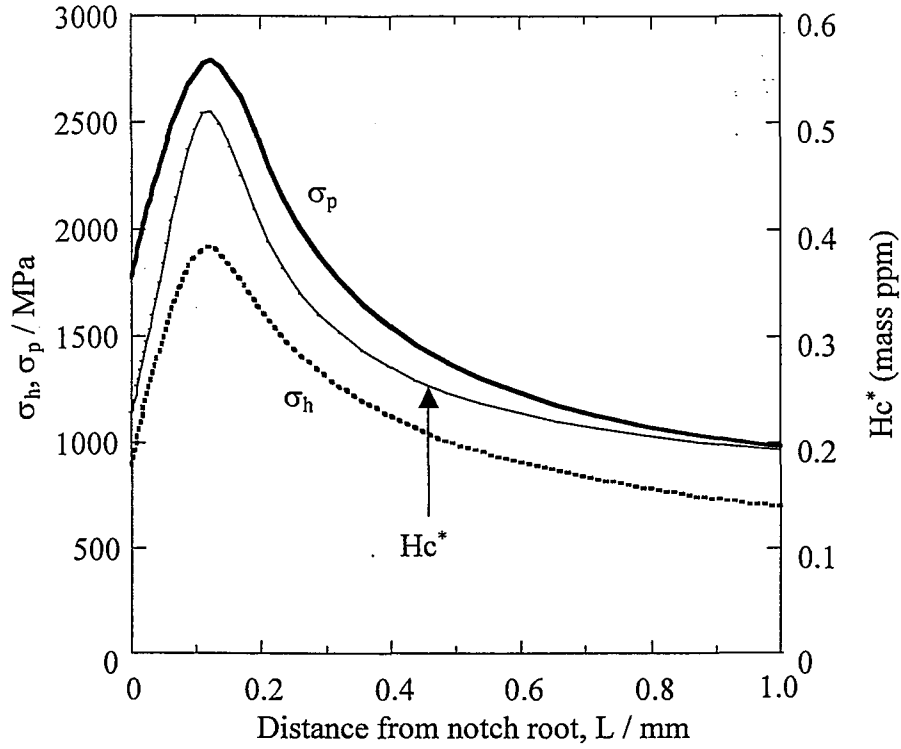


Fig. 3.1 Diffusible hydrogen content distribution ( $Hc^*$ ), principal stress distribution in axial-direction ( $\sigma_p$ ), and hydrostatic stress distribution ( $\sigma_h$ ) near notch root. Applied stress is  $0.60\sigma_{nB}$ , stress concentration factor ( $K_t$ ) is 4.9, and hydrogen content is 0.11 ppm in this case.

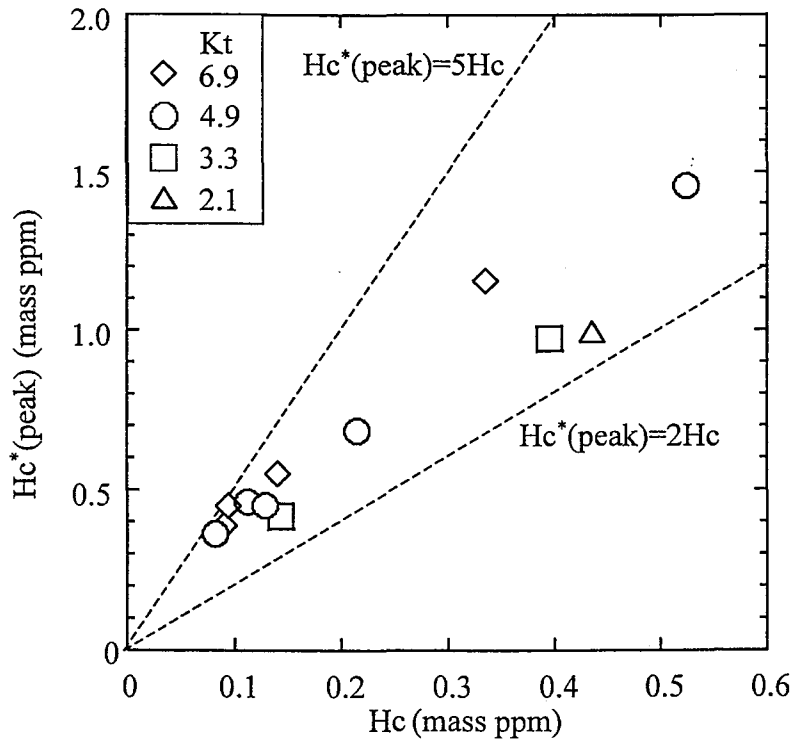


Fig. 3.2 Relationship between  $Hc$  and  $Hc^*(peak)$ .

$Hc$  : Maximum diffusible hydrogen content among unfractured specimens.

$Hc^*(peak)$  : Peak value of hydrogen content distribution in sample with  $Hc$ .

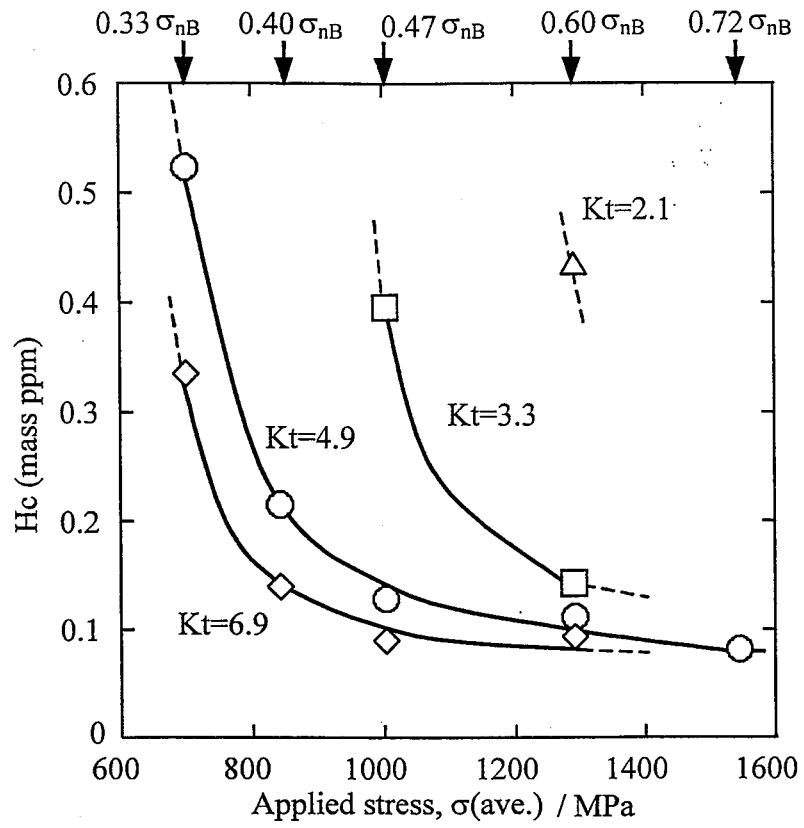


Fig.3.3 Effect of  $K_t$  and applied stress on the maximum diffusible hydrogen content among unfractured specimens ( $H_c$ ).

負荷応力と $H_c$ の関係が $K_t$ によって異なる理由は以下の通りである。第2章で行った水素割れ感受性試験で起こる水素割れは旧 $\gamma$ 粒界割れ発生支配型であり、その割れは応力負荷時の軸方向最大主応力位置( $\equiv$ 拡散性水素濃度最大位置)近傍から発生する。試験片への負荷応力が同じ条件では、割れ発生点付近での応力はFig.2.13(a)に示したように $K_t$ が大きいほど高いため、 $K_t$ が大きいほど $H_c$ が小さくなる。

### 3.3.2 軸方向最大主応力と最大集積拡散性水素濃度による水素割れ感受性評価結果

Fig.3.4に水素割れ破断限界を軸方向最大主応力 $\sigma_p(\text{peak})$ と集積した拡散性水素の最大濃度 $H_c^*(\text{peak})$ で整理した結果を示す。水素割れ破断限界は $K_t$ が大きい程 $\sigma_p(\text{peak})$ ,  $H_c^*(\text{peak})$ ともに高い領域に位置している。Fig.3.5にFig.1.2に示した野末<sup>6)</sup>の結果と本研究の結果を比較して示す。本研究の結果は同一材料で得た値であるにも関わらず、水素割れ破断限界のばらつきが野末の結果と同程度であった。これらFig.3.4, Fig.3.5に示した結果は、 $\sigma_p(\text{peak})$ と $H_c^*(\text{peak})$ を用いて水素割れ感受性評価を行っても、評価結果は力学的条件に依存して変化することを示している。

### 3.4 考察-応力分布形状が水素割れ感受性におよぼす影響-

本節では、 $\sigma_p(\text{peak})$ と $H_c^*(\text{peak})$ による水素割れ破断限界が応力集中係数に依存して変化した原因を考察し、力学的条件に依存しない水素割れ感受性評価手法を検討する。

Fig.3.6に、 $\sigma_p(\text{peak})$ が等しく $H_c^*(\text{peak})$ の異なる2条件での

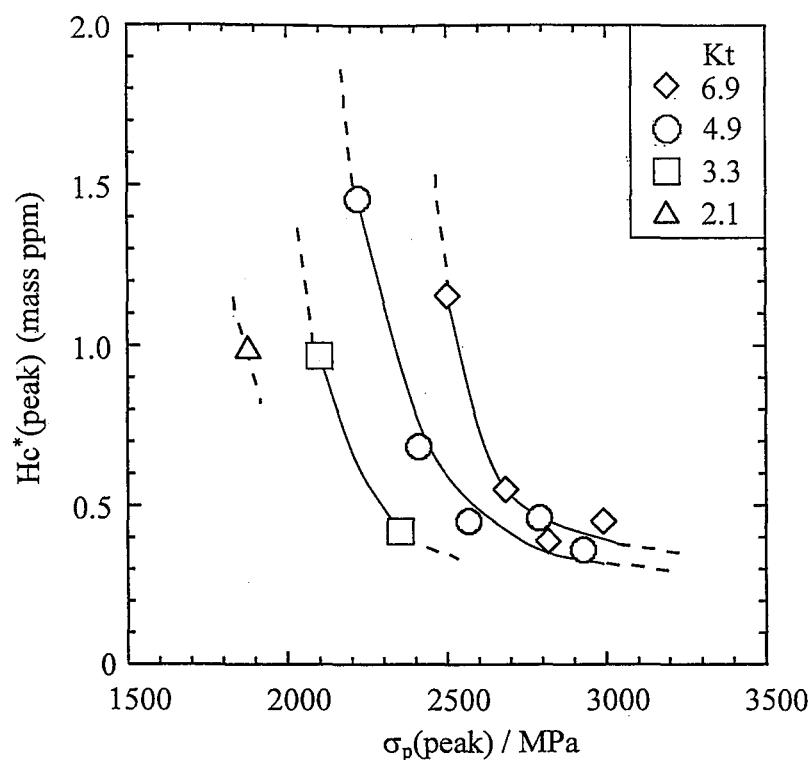


Fig. 3.4 Relationship between  $\sigma_p(\text{peak})$  and  $H_c^*(\text{peak})$ . These specimens contain hydrogen content of Hc.

$\sigma_p(\text{peak})$  : Peak value of principal stress distribution in axial-direction.

$H_c^*(\text{peak})$  : Peak value of hydrogen content distribution in specimen with Hc.

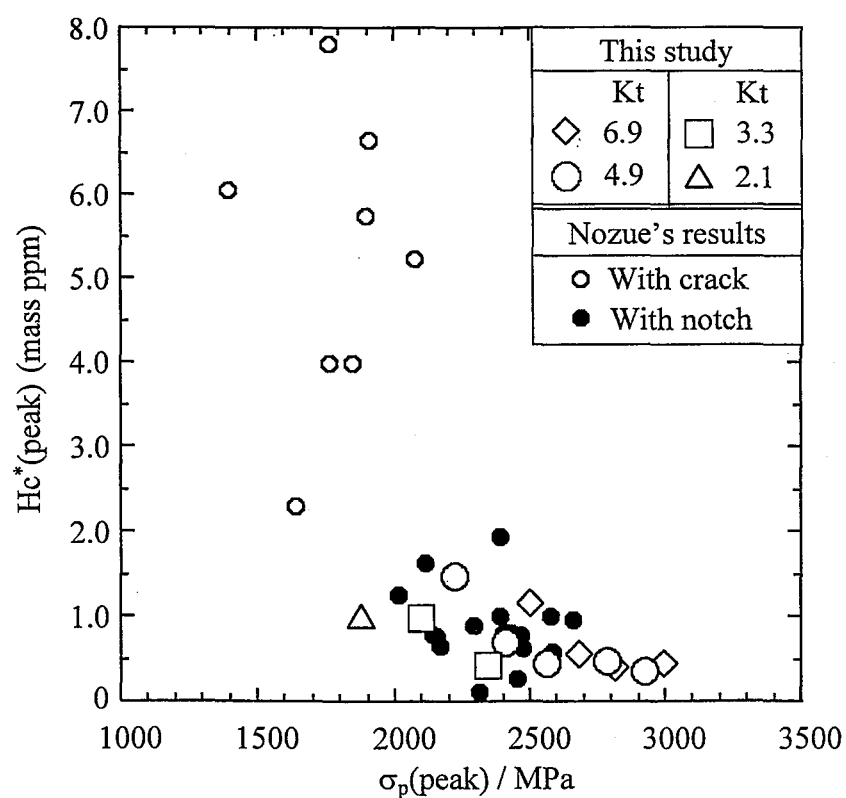


Fig. 3.5 Comparison between results of Fig. 3.4 and results obtained by Nozue<sup>6)</sup>.



試験片ノッチ底断面の軸方向主応力分布を比較した。両者の応力分布は大きく異なり、 $K_t$ が小さい条件の応力分布は $K_t$ が大きい条件よりも応力の高い領域が広がった。高応力領域の広い $K_t=4.9$ での $H_c^*(peak)$ は、 $K_t=6.9$ での値よりも小さかった。水素割れにおいて最初に発生する旧 $\gamma$ 粒界割れは、Fig.2.17に示したように、軸方向主応力が $\sigma_p(peak)$ 以外の位置でも応力の高い領域で発生している。このことから、水素割れ破断限界には、応力分布の最大値のみでなく、その周囲の応力の高い領域も影響していると考えられる。

そこで、試験片直径および応力集中係数の異なる状態で、負荷応力を調整することにより、ノッチ底の応力分布を同一にした条件で定荷重水素割れ感受性試験を行い、水素割れ破断限界を比較した。具体的には、直径10mm、ノッチ底曲率半径0.1mm、 $K_t=4.9$ の試験片に $0.47\sigma_{nB}$ の応力を負荷した時とほぼ同じ応力分布状態を達成するため、ノッチ底の曲率半径を同一の0.1mmとし、直径を5mmおよび15mmとした試験片を用いた。それらの試験片形状をFig.3.7に示す。応力集中係数は、直径5mmの試験片では3.6、直径15mmの試験片で6.1であり、負荷応力はおのおの $0.65\sigma_{nB}$ と $0.40\sigma_{nB}$ とした。水素割れ感受性試験方法は2.2.1節および2.2.2節と同じである。Fig.3.8にこれらの試験条件での試験片ノッチ底の軸方向主応力分布を示す。3つの条件で応力分布はほぼ一致している。

Fig.3.9にこれら3条件での拡散性水素濃度( $H_D$ )-破断時間( $t$ )曲線を示す。 $H_D-t$ 曲線および $H_c$ は3条件ともほぼ一致した。したがって、試験片内の高応力領域での応力分布を定量評価

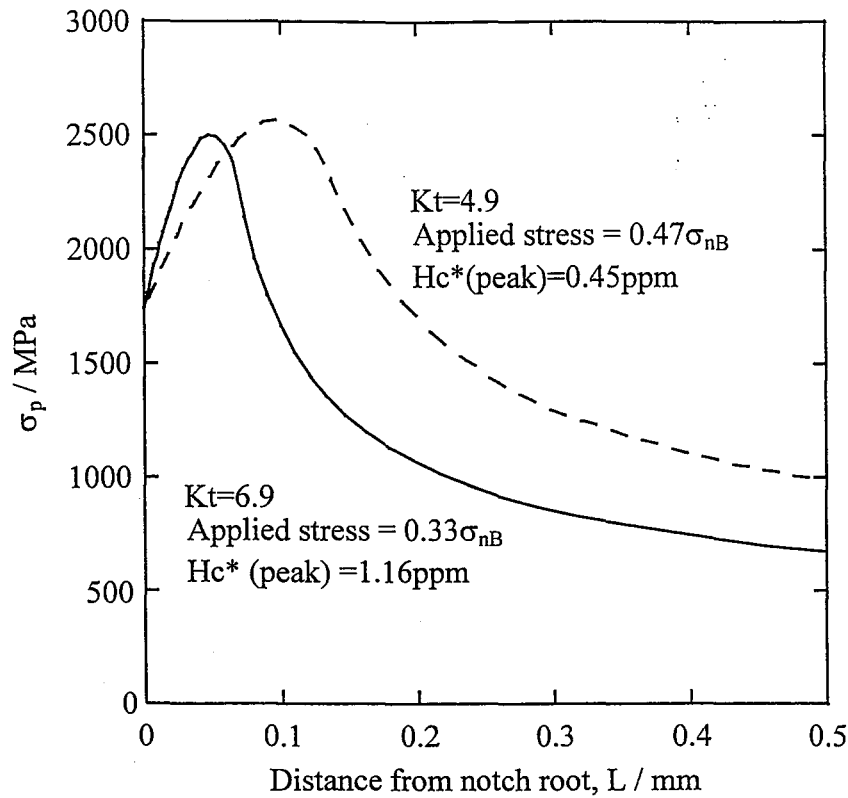


Fig. 3.6 Principal stress distributions in axial-direction ( $\sigma_p$ ) with different stress concentration factors ( $K_t$ ) and same peak value of principal stress distribution in axial-direction ( $\sigma_p(\text{peak})$ ) .

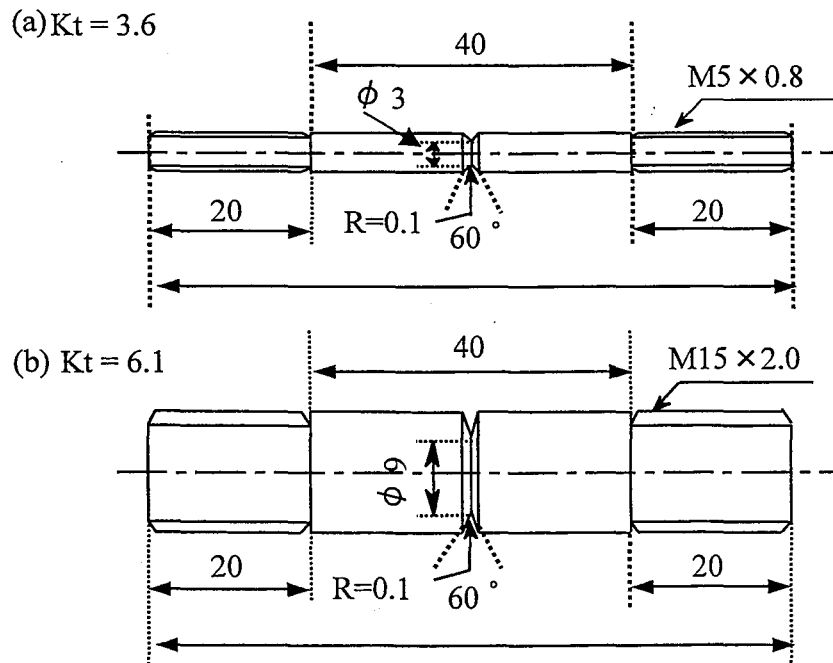


Fig. 3.7 Specimens used for constant load hydrogen embrittlement tests under same principal stress distribution in axial-direction and different stress concentration factor ( $K_t$ ) of specimens. (unit: mm)

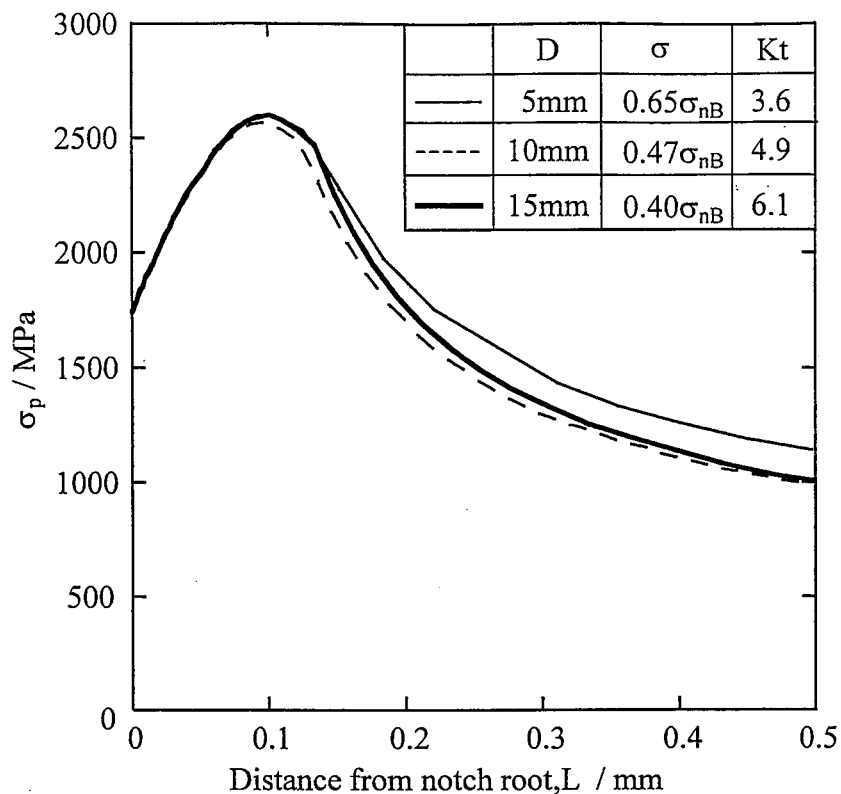


Fig. 3.8 Principal stress distributions in axial-direction ( $\sigma_p$ ) near notch root under three conditions. Specimen diameter (D), applied stress ( $\sigma$ ) and stress concentration (Kt) are different. However, the principal stress distributions are almost the same.

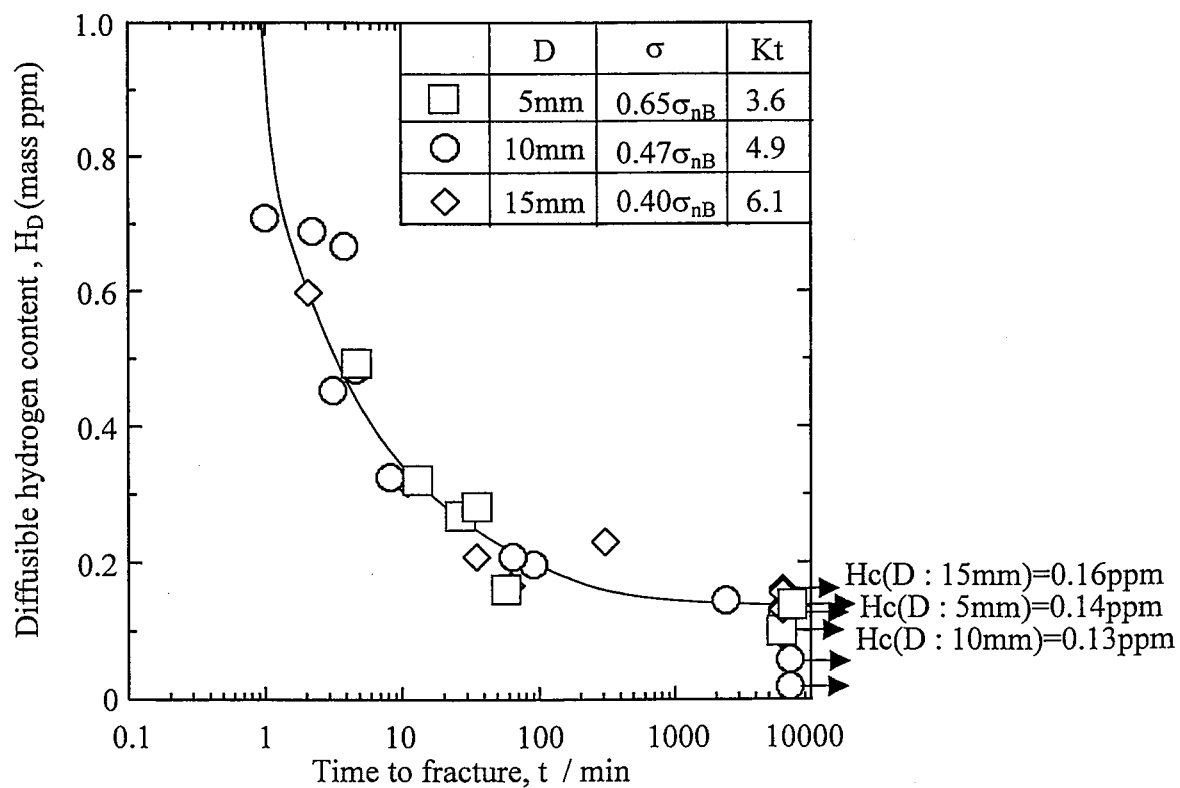


Fig. 3.9 Effect of principal stress distribution in axial-direction on diffusible hydrogen content ( $H_D$ )-time to fracture (t) curves.  $H_D$ -t curves and  $H_c$  are almost the same under the same principal stress distribution.

することが，力学的条件が異なる場合でも統一的に水素割れ感受性試験を評価するために重要であると考えられる。

### 3.5 結言

TS1400MPa級焼戻しマルテンサイト鋼を用いて試験片形状，応力集中係数および負荷応力等の力学的条件を変化させて求めた水素割れ破断限界を，従来提案されていた水素割れ感受性評価パラメータである，平均負荷応力と限界拡散性水素濃度，および軸方向最大主応力と最大集積拡散性水素濃度により評価し，以下の結果を得た。

- (1) 試験片ノッチ底への平均負荷応力  $\sigma(\text{ave.})$  と限界拡散性水素濃度  $H_c$  を評価パラメータとした場合，水素割れ破断限界は  $K_t$  が大きいほど低  $\sigma(\text{ave.})$ ，低  $H_c$  領域に位置した。

一方，軸方向最大主応力  $\sigma_p(\text{peak})$  と最大集積拡散性水素濃度  $H_c^*(\text{peak})$  を評価パラメータとした場合では，水素割れ破断限界は  $K_t$  が大きいほど高  $\sigma_p(\text{peak})$ ，高  $H_c^*(\text{peak})$  に位置した。これらの結果から，従来提案されていたいずれの水素割れ感受性評価パラメータを用いても，水素割れ破断限界は応力集中係数に依存して変化し，力学的条件に依存しない統一的な水素割れ感受性評価はできなかった。

- (2) 試験片直径，環状ノッチの深さおよび負荷応力を調整して，試験片ノッチ底の応力分布が同じ条件で水素割れ感受性試験を行った。その結果，拡散性水素濃度 ( $H_D$ )-破断時間 ( $t$ ) 曲線および  $H_c$  は，試験片形状および応力集中係数によらず，ほぼ一致した。このことは，力学的に異なる条件におい

て統一的な水素割れ感受性評価を行うためには、応力分布を考慮した評価を行うことが重要であることを示唆している。

## 参考文献

- 1) Method of Measurement for Hydrogen Evolved from Steel Welds, JIS Handbook, (1990), Z 3118, pp.260-264. (in Japanese)
- 2) N.Suzuki, N.Ishii, T.Miyagawa and H.Harada : Estimation of Delayed Fracture Property of Steels, Tetsu-to-Hagané, 79(1993), pp.227-232. (in Japanese)
- 3) T.Kushida, H.Matsumoto, N.Kuratomi, T.Tsumura, F.Nakasato and T.Kudo : Delayed Fracture and Hydrogen Absorption of 1.3GPa Grade High Strength Bolts Steel, Tetsu-to-Hagané, 82(1996), pp.297-302. (in Japanese)
- 4) T.Kushida : Suggestion of Evaluation Method for Hydrogen Embrittlement Fracture of Steels and Application of the Method for Development of High Strength Steels, Doctor's thesis in the University of Tokyo School of Engineering, (1997), pp.89-96. (in Japanese)
- 5) S.Yamasaki and T.Takahashi : Evaluation Method of Delayed Fracture Property of High Strength Steels, Tetsu-to-Hagané, 83(1997), pp.454-459. (in Japanese)
- 6) A.Nozone : Stress - Hydrogen Content Diagram of Delayed Fracture of High Strength Steels -Stress Concentration Condition-, Advances in Delayed Fracture Solution, (The Iron and Steel Institute of Japan, Tokyo), (1997), pp.197-205. (in Japanese)
- 7) J.Lufrano and P.Sofronis : Enhanced Hydrogen Concentrations Ahead of Rounded Notches and Cracks -Competition between Plastic Strain and Hydrostatic Stress, Acta Mater., 46(1998), pp.1519-1526.
- 8) J.P.Hirth and B.Carnahan : Hydrogen Adsorption at Dislocations and Cracks in Fe, Acta Metall., 26(1978), pp.1795-1803.
- 9) J.O'M.Bockris, W.Beck, M.A.Genshaw, P.K.Subramanyan and F.S.Williams : The Effect of Stress on the Chemical Potential of Hydrogen in Iron and Steel, Acta Metall., 19(1971), pp.1209-1218.

## 第4章 水素割れ感受性評価へのBereminモデルの適用

### 4.1 緒言

構造物に用いられる部品形状や寸法は様々であり、それらすべての条件において水素割れ感受性を評価することは不可能である。そのため、小型かつ単純形状の試験片の評価結果から任意条件での水素割れ感受性を予測できる評価手法の確立は超高強度鋼の実用化を促進するためにも非常に重要である。それには、試験片形状や応力集中係数に依存しない水素割れ感受性評価パラメータを見出すことが必要である。

第3章では、水素割れ感受性を従来提案されていたパラメータ(平均負荷応力と限界拡散性水素濃度、および軸方向最大主応力と最大拡散性水素濃度)で評価したところ、水素割れ破壊限界は応力集中係数に依存して変化し、力学的条件が異なる場合の統一的な水素割れ感受性評価ができていないことを示した。

そこで次にR.P.Huら<sup>1)</sup>が、応力集中係数2.5と6.4の試験片を用いた水素割れ感受性試験でほぼ同じ水素割れ破壊限界が得られることを示した、Bereminモデル<sup>2-3)</sup>に着目した。Bereminモデルは、構造用鋼の脆性破壊靱性評価の分野で、試験片形状・寸法や負荷様式等の力学的条件が異なる場合でも統一的な脆性破壊靱性評価を可能とするローカルアプローチ<sup>2-13)</sup>と呼ばれる確率論的評価手法を導くモデルである。このモデルは、試験片内の応力分布特性を取り入れた一般的な最弱リンクモデルであり、ワイブル応力( $\sigma_w$ )と呼ばれる破壊指標が評価パラメータとして導出される。破壊限界状態でのワイブル応

力  $\sigma_{w,cr}$  の分布は力学的条件に依存しない材料定数と考えられ、形状の異なる試験片・部材の破壊試験結果を一義的に評価できる。

本論文で使用する供試材は第2章で示したように、水素割れ起点が旧  $\gamma$  粒界割れで、一度粒界割れが発生すると試験片が最終破断にいたる。すなわち組織の最弱部での割れ発生が試験片全体の破壊を決定しており、最弱リンクモデルが適用可能と考えられる。また、水素割れ破壊起点である旧  $\gamma$  粒界割れは引張軸方向最大主応力位置や最大集積拡散性水素濃度位置近傍の高応力領域に分布して発生する。そのため、第3章で示したとおり、水素割れ感受性評価には試験片内の高応力領域での応力分布を定量評価することが重要であると考えられる。これらの実験結果から、本研究で用いた供試材の水素割れ感受性評価に、応力の大きさと拡がりを考えた最弱リンクモデルであるBereminモデルを適用することは妥当であると考えられる。

そこで本章では、第2章で行ったTS1400MPa級鋼の限界拡散性水素濃度データに対して、Bereminモデルから導出されるワイブル応力により水素割れ感受性を評価することを試みる。その際の拡散性水素濃度の評価指標としては、ワイブル応力を求める際の破壊プロセスゾーン内に集積した拡散性水素濃度の平均値を用いることとする。

## 4.2 Bereminモデルの概要

脆性破壊靱性評価を対象としたBereminモデル<sup>2-3)</sup>では、一般に、長さ $c$ の脆性マイクロクラックの分布  $p(c)$  を



$$p(c) = \frac{\alpha}{c^\beta} \quad \alpha, \beta : \text{材料定数 (但し } \beta > 1) \quad (4.1)$$

とされている。このときのGriffith クラックの進展条件は、直径  $c$  のペニー形状のマイクロクラックに対して

$$\sigma > \sqrt{\frac{\pi \Gamma E}{(1-\nu^2)c}} \quad (4.2)$$

ここで、 $E$ :ヤング率、 $\Gamma$ :表面エネルギー、 $\nu$ :ポアソン比となり、

$$c > \frac{\pi \Gamma E}{(1-\nu^2)\sigma^2} \equiv \frac{A}{\sigma^2} \quad \text{但し } A = \frac{\pi \Gamma E}{1-\nu^2} \quad (4.3)$$

が得られる。寸法  $c$  のマイクロクラックを1個含む破壊基本体積を  $V_0$  とし、 $V_0$  に応力  $\sigma$  が一様に作用しているとする、 $V_0$  の破壊確率  $F_{V_0}$  は、

$$\begin{aligned} F_{V_0} &= \int_{c_{cr}}^{\infty} p(c) dc = \int_{\left\{\frac{A}{\sigma^2}\right\}}^{\infty} \frac{\alpha}{c^\beta} dc = \frac{\alpha}{\beta-1} \left( \frac{\sigma}{\sqrt{A}} \right)^m \\ &\equiv 1 - \exp \left[ - \frac{\alpha}{\beta-1} \left( \frac{\sigma}{\sqrt{A}} \right)^m \right] \\ &\equiv 1 - \exp \left[ - \left( \frac{\sigma}{\sigma_u} \right)^m \right] \quad \text{但し } m = 2(\beta-1), \sigma_u = \sqrt{A} \left( \frac{\beta-1}{\alpha} \right)^{\left( \frac{1}{m} \right)} \quad (4.4) \end{aligned}$$

となる。ここで、 $C_{cr}$  は進展するマイクロクラックの最小長さ、 $m$  と  $\sigma_u$  は材料定数である。

応力分布をもつ部材へBereminモデルを適用するためには、脆性マイクロクラックが形成される高応力領域を仮想的に要素内部で応力勾配がほとんどなくなるほど小さく分割する。この微小要素の破壊確率  $F_{dvf}$  が基本体積  $V_0$  の破壊確率  $F_{V_0}$  を基に

最弱リンクモデルで決まると考える。すると、

$$\begin{aligned}
 F_{dV_f} &= 1 - \left[ 1 - F_{V_0} \right]^{\left( \frac{dV_f}{V_0} \right)} = 1 - \left[ \exp \left\{ - \left( \frac{\sigma}{\sigma_u} \right)^m \right\} \right]^{\left( \frac{dV_f}{V_0} \right)} \\
 &= 1 - \left[ \exp \left\{ - \frac{dV_f}{V_0} \left( \frac{\sigma}{\sigma_u} \right)^m \right\} \right]
 \end{aligned} \tag{4.5}$$

となり、試験片全体の破壊確率Fは、

$$\begin{aligned}
 F &= 1 - \prod_i (1 - F_{dV_{f_i}}) = 1 - \prod_i \left[ \exp \left\{ - \frac{dV_{f_i}}{V_0} \left( \frac{\sigma}{\sigma_u} \right)^m \right\} \right] \\
 &= 1 - \exp \left[ \sum_i \left\{ - \frac{dV_{f_i}}{V_0} \left( \frac{\sigma}{\sigma_u} \right)^m \right\} \right] \\
 &= 1 - \exp \left[ \int_{V_f} \left\{ - \frac{1}{V_0} \left( \frac{\sigma}{\sigma_u} \right)^m \right\} dV_f \right] \\
 &= 1 - \exp \left[ \frac{- \frac{1}{V_0} \int_{V_f} (\sigma^m) dV_f}{\sigma_u^m} \right] \\
 &\equiv 1 - \exp \left\{ - \left( \frac{\sigma_{w,cr}}{\sigma_u} \right)^m \right\}
 \end{aligned} \tag{4.6}$$

となる。但し、

$$\sigma_{w,cr} = \left[ \frac{1}{V_0} \int_{V_f} (\sigma)^m dV_f \right]^{\frac{1}{m}} \tag{4.7}$$

となる。 $\sigma_{w,cr}$ は脆性破壊限界でのワイブル応力であり、限界ワイブル応力と呼ばれている。試験片の破壊確率Fを $\sigma_{w,cr}$ により評価したとき、Fは式(4.6)よりmと $\sigma_u$ をパラメータとする2母数ワイブル

分布を呈することがわかる。 $m$ と $\sigma_u$ は材料定数であるため、 $\sigma_{w,cr}$ の分布は試験片の形状・寸法等の力学的条件に依存しない材料固有の値をとる。

### 4.3 ワイブル応力による水素割れ感受性評価

#### 4.3.1 ワイブル応力の計算方法

水素割れ感受性評価に用いるワイブル応力は第3章で行った試験片内の応力分布解析結果を用いて式(4.8)より求めた。

$$\sigma_w = \left[ \frac{1}{V_0} \int_{V_f} (\sigma_{eff})^m dV_f \right]^{\frac{1}{m}} \quad (4.8)$$

ここで $V_0$ は材料の破壊基本体積、 $\sigma_{eff}$ はプロセスゾーン内の破壊に寄与する有効応力、 $V_f$ は破壊プロセスゾーンの体積、 $m$ はワイブル形状パラメータで材料定数である。

破壊基本体積 $V_0$ は $\sigma_w$ の絶対値には影響をおよぼすが、 $V_0$ を固定すれば異なる応力条件でも $\sigma_w$ の相対的な関係は変化しない。たとえば、破壊基本体積として $V_0$ とは異なる $V_0'$ を採用すると、各試験片の $\sigma_w$ は $(V_0/V_0')^{(1/m)}$ となるが、形状・寸法の異なる試験片の破壊限界ワイブル応力の分布は同一となる<sup>5)</sup>。本研究では $\sigma_w$ による水素割れ感受性評価の可能性を検討する際に、異なる応力状態での $\sigma_w$ の相対的な関係のみを論じる。そこで、 $V_0$ は簡単のため単位体積 $1\text{mm}^3$ とした。

$\sigma_{eff}$ は、本研究で用いた供試材において水素起因の旧 $\gamma$ 粒界割れが軸方向主応力にほぼ垂直におこるため、軸方向主応力 $\sigma_p$ とした。

$V_f$ は水素割れ起点である旧 $\gamma$ 粒界割れが発生する領域に

限定することが適切である。本研究においては、 $V_f$ の寸法を第2章において最初に発生した旧 $\gamma$ 粒界割れが観察された領域より少し大きい、軸方向主応力 $\sigma_p$ が最大主応力 $\sigma_p(\text{peak})$ の0.8倍以上の領域とした。

$m$ は実験により求める材料定数である。R.P.Huら<sup>1)</sup>は、0.34C-0.78Mn-0.01P-0.01S-0.28Si-0.13Ni-0.95Cr-0.20Cu鋼を焼入れ焼戻しにより引張強さ1100MPaに調整した材料について、水素割れ破壊における $m$ を求めた。水素割れ感受性試験は、ノッチ底曲率半径2.5mmおよび6.4mmの環状ノッチ付き試験片を用い、pH=13.3の溶液中で78h、電流密度6A/m<sup>2</sup>で水素を陰極チャージした後、水素チャージしながらクロスヘッドスピード0.1mm/minの速度で引張試験を行った。その結果、求めた $m$ は16.4であった。

本研究で用いた供試材はR.P.Huらの実験における供試材とは成分が異なるが同じ低合金焼戻しマルテンサイト鋼であるため、本供試材の $m$ を16と仮定し、 $\sigma_w$ による水素割れ感受性評価を行った。

#### 4.3.2 水素濃度評価パラメータ

水素割れ感受性評価のもう一つの重要因子である、水素濃度パラメータとしては、ワイブル応力を求める際の破壊プロセスゾーン $V_f$ に集積した拡散性水素濃度の平均値  $Hc^*(\text{ave.})$ を用いることとした。

$Hc^*(\text{ave.})$ は、破壊のプロセスゾーン $V_f$ 内にある各要素の拡散性水素濃度  $Hc^*(\text{element})$ を式(3.1)により計算し、それらを平均して求めた。

#### 4.3.3 $\sigma_w$ と $Hc^*(ave.)$ による水素割れ感受性評価結果

Fig.4.1に $\sigma_w$ と $Hc^*(ave.)$ による水素割れ感受性評価結果を示す。第3章で得られた結果と異なり、水素割れ破断限界が応力集中係数 $K_t$ に依存せずに整理されている。この結果は、 $\sigma_w$ と $Hc^*(ave.)$ によって、異なる力学的条件においても一義的な水素割れ感受性評価を行うことができることを示している。

#### 4.4 実験により求めたワイブル形状パラメータ $m$ を用いた水素割れ感受性評価

本節では、本研究で用いた供試材のワイブル形状パラメータ $m$ を実験により求め、その $m$ を用いて計算したワイブル応力により水素割れ感受性を評価する。

ワイブル形状パラメータ $m$ は引張試験や3点曲げ試験のような負荷応力を徐々に増加させて試験片を破断させる試験を多数行い、破断限界時のワイブル応力の分布から求めることが一般的である<sup>11)</sup>。

しかし、水素割れ感受性試験においては、応力が連続的に増加する条件では、試験片中の水素濃度分布の変化が応力増加速度に依存するため、破断限界応力も応力増加速度により変化する。本研究では、このような複雑さを回避し、水素が平衡濃度分布近くまで十分拡散した状態で $m$ を求めることを試みる。そこで、ある応力下で試験片に水素割れが生じないことを確認し、その後に負荷応力を少し増加させて、水素割れがおこるかどうかをチェックするステップワイズ応力増加型の水素割れ感受性試験（以降ステップワイズ試験と表記する）を行った。この

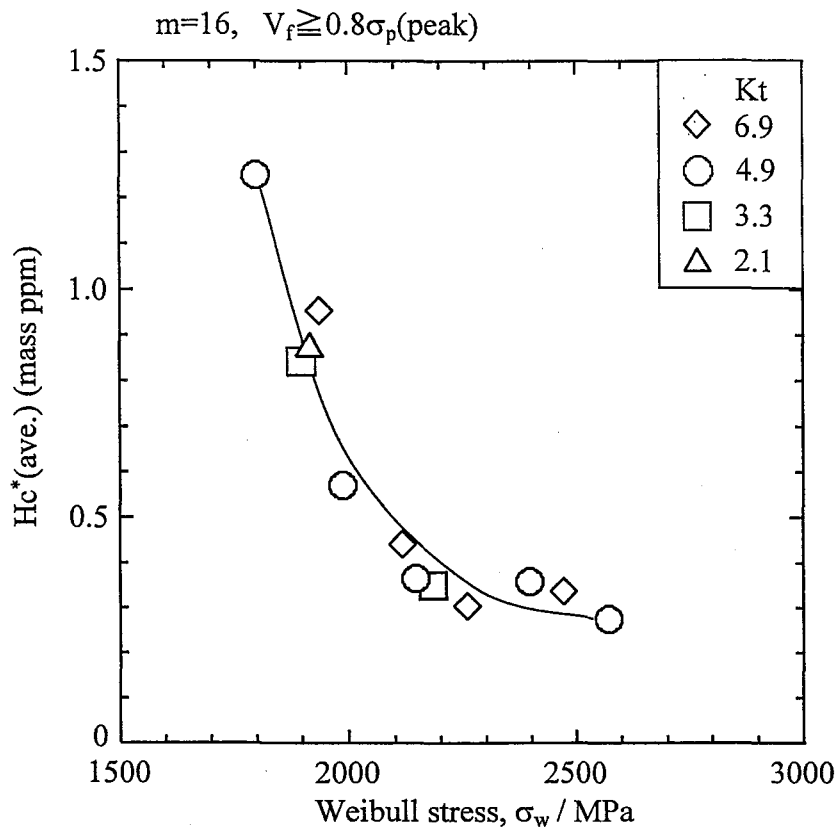


Fig. 4.1 Relationship between Weibull stress ( $\sigma_w$ ) and  $H_c^*$ (ave.). For the calculation of  $\sigma_w$ , a shape parameter ( $m$ ) of 16 was used and the fracture process zone ( $V_f$ ) was taken as a region where principal stress distributions in the axial-direction exceeded  $0.8\sigma_p(\text{peak})$ .

$H_c^*$ (ave.) : Average diffusible hydrogen content in fracture process zone in sample with  $H_c$ .

$\sigma_p(\text{peak})$  : Peak value of principal stress distribution in axial-direction.

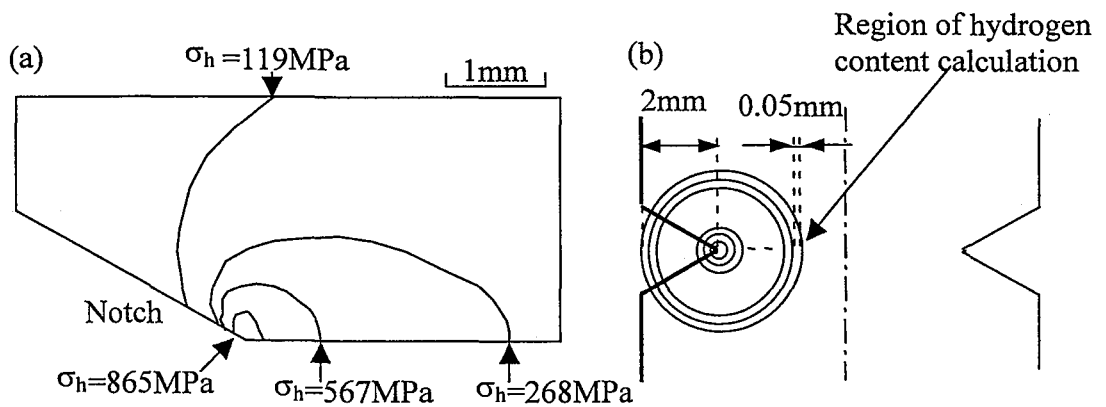


Fig. 4.2 Calculation method for the hydrogen content distribution with applied stress increment .

(a) Distribution of hydrostatic stress in vicinity of notch root of specimen at applied stress of 702MPa calculated by FE-analysis.

(b) Approximation of hydrostatic stress distribution in hydrogen content calculation.

手法を用いれば、試験片中の水素濃度分布がほぼ平衡に達した状態での破断限界を求めることができ、水素割れにおける破断限界分布を得る事が可能となる。本節ではステップワイズ試験条件の検討、ステップワイズ試験結果を用いた $m$ の計算方法および求めた $m$ を用いた水素割れ感受性評価結果について述べる。

#### 4.4.1 水素濃度分布の時間変化の計算方法

まず、応力を増加させた試験片中の拡散性水素濃度分布の時間変化を計算することにより、応力増加後に拡散性水素濃度分布が平衡に近い状態に達するために必要な保持時間を決定する。本節ではその計算方法について述べる。

拡散性水素濃度分布の時間変化を計算する手法はいくつか提案されている<sup>14,15)</sup>。本研究では、3.2.2節で述べたように拡散性水素濃度分布におよぼすひずみの影響は小さく、濃度分布は静水圧応力差を駆動力として発生すると考えた。Fig.4.2(a)に試験片ノッチ底断面の静水圧応力分布の計算結果を、Fig.4.2(b)にそれを拡散性水素濃度分布の時間変化計算の簡便化のために単純化したモデルを示す。単純化は、静水圧応力分布が応力最大点を中心とした同心円状になるように行った。静水圧応力は2.2.5節と同様にしてFEM解析により求めた。静水圧応力最大点はノッチ底から試験片内部に62  $\mu\text{m}$ 入った位置にあった。計算領域はFig.4.2(b)に示すように、試験片ノッチ底断面の静水圧応力最大点を中心とした半径2mmの円とし、円の内部を中心から幅0.05mmの40個の環状要素に分割した。各環状要素内の静水圧応力は一定とした。 $t$

秒後の水素濃度変化は、次のようにして計算した。水素の鋼中の拡散係数を $9 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}^{16)}$ とし、Fickの第一法則を適用して、隣接要素間の水素の流入量および流出量が要素間の水素濃度差に比例すると仮定し、単位時間毎の各要素の水素濃度変化を計算した。単位時間は $(t/3600)$ 秒とし、水素濃度変化量を $t$ 秒まで積分することにより、水素濃度分布の時間変化を計算した。計算領域の外部の水素濃度は変化しないと仮定した。

#### 4.4.2 ステップワイズ水素割れ感受性試験条件の設定

Fig.4.3に本研究で行ったステップワイズ試験手順および条件を示す。破断限界応力分布は定荷重水素割れ感受性試験を行った $702 \text{ MPa} (0.33 \sigma_{nB}) \sim 1543 \text{ MPa} (0.72 \sigma_{nB})$ 程度までの広い範囲で求めた。 $702 \text{ MPa}$ を負荷してから $1543 \text{ MPa}$ 程度までステップワイズに応力を増加させて試験を行うと非常に長時間の試験となる。そのため、破断限界応力が $982 \text{ MPa} (=0.47 \sigma_{nB})$ 以下のデータを採取する際には初期負荷応力を $702 \text{ MPa}$ とし、破断限界応力が $982 \text{ MPa}$ を超える条件では初期負荷応力を $982 \text{ MPa}$ とした。

また、第2章において、本供試材の水素割れ現象は旧 $\gamma$ 粒界割れ発生支配型の破壊であり、一度旧 $\gamma$ 粒界割れが発生した試験片は必ず破断に到ることを明らかにしている。このことから、全試験片についてAE計測を行い、旧 $\gamma$ 粒界割れが発生した時点でその試験片は破断すると判断し、試験終了とした。

ステップワイズ試験を行うためには、各ステップでの応力増量および応力保持時間を設定する必要がある。以下にステップ



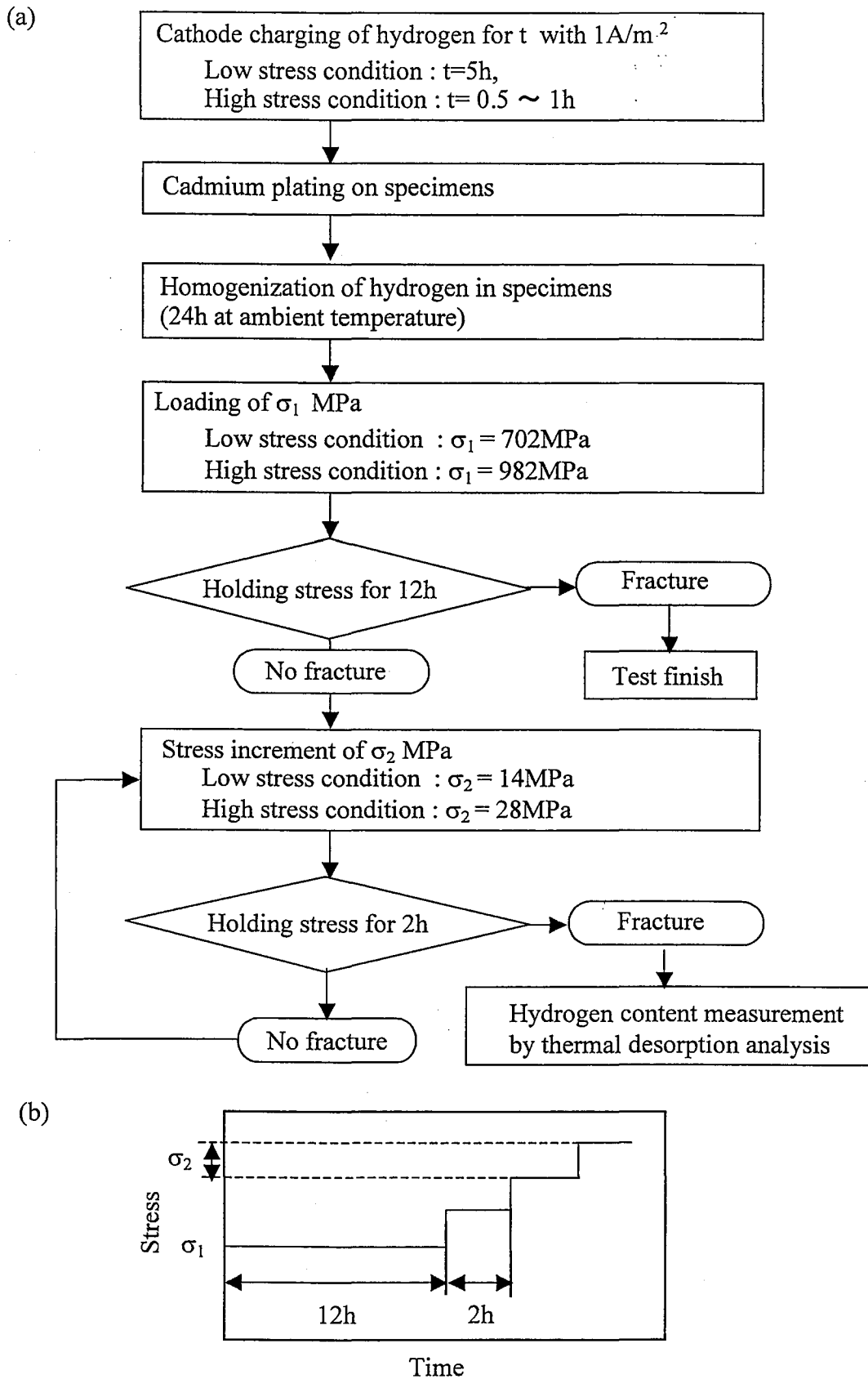


Fig. 4.3 Procedure of stepwise hydrogen embrittlement test.  
 (a) Flow chart of stepwise hydrogen embrittlement test.  
 (b) Schematic diagram of applied stress increment during stepwise test.

ワイズ試験条件の設定根拠について述べる。

#### 4.4.2.1 低応力負荷条件(初期負荷応力702MPa)

まず初期負荷応力を702MPaとするときの条件について述べる。応力増加量は、その値を小さく設定するほど $\sigma_{w,cr}$ および破断限界時の $Hc^*(ave.)$ の精度が向上するが、あまり小さくしすぎると試験時間が非常に長くなり、実験困難となる。Fig.3.3で示した定荷重水素割れ感受性試験結果から、 $Kt=4.9$ の試験片に702MPa～982MPaの応力を負荷した条件では、負荷応力がわずかに低いでだけ限界拡散性水素濃度が大きく上昇することがわかる。そこで本条件では、応力増加による $\sigma_{w,cr}$ の変化量が1%程度となるように、応力増加量を14MPa( $=0.007\sigma_{nB}$ )と設定した。

次に一定応力下での保持時間について考える。応力増加後の保持時間は、その応力下で旧 $\gamma$ 粒界割れが発生しないことを確認できる時間とする。旧 $\gamma$ 粒界割れは、応力誘起拡散によって高応力領域の水素濃度が増加し、割れ発生限界濃度に達したときに発生する。そのため、水素割れ発生の最長時間は、水素濃度分布がその応力での平衡状態に達する時間に相当する。そこで、応力負荷による水素濃度分布の時間変化を計算で予測した。Fig.4.4に、初期応力702MPaを負荷した後の静水圧応力最大点における水素濃度の時間変化を示す。水素濃度は応力負荷後12hで平衡水素濃度の99.4%に達しており、その後の水素濃度の増加率は小さい。そのため、初期応力負荷後12h以上保持すれば、その後に水素割れが発生する確率は小さいと考えた。次に、Fig.4.5に、負荷応力702MPaで

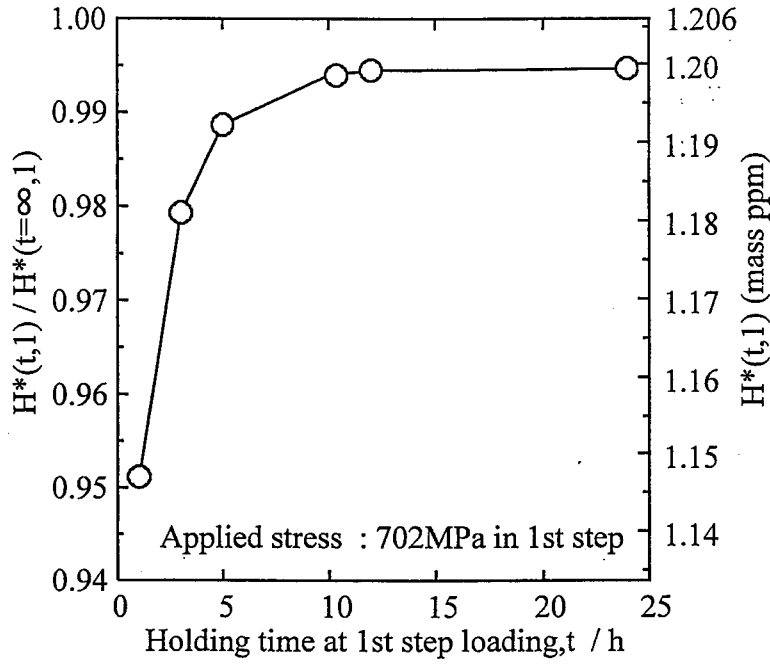


Fig. 4.4 Change of hydrogen content  $H^*(t,1)$  during 1st step loading with applied stress of 702MPa in stepwise test. The equilibrium hydrogen content  $H^*(t=\infty,1)$  is 1.206 mass ppm. Initial hydrogen content of 0.5 ppm in the specimen and hydrogen diffusion coefficient in Fe of  $9 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$  were used for the calculation.

$H^*(t,n)$  : Diffusible hydrogen content accumulated at maximum hydrostatic stress point by  $n$  times load increment, where 't' denotes the loading time in  $n^{\text{th}}$  step test.

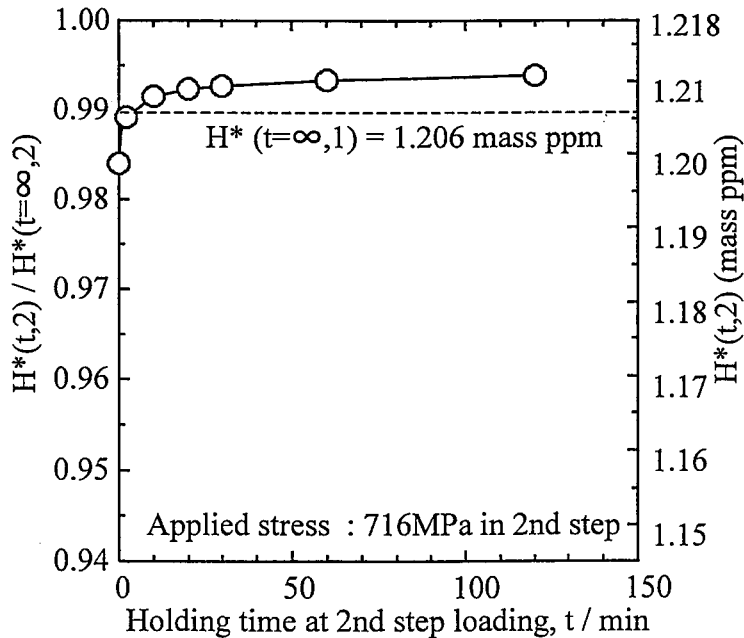


Fig. 4.5 Change of hydrogen content  $H^*(t,2)$  during 2nd step loading with applied stress of 716MPa in stepwise test.  $H^*(t=12\text{h},1)$  in Fig. 4.4 was used as  $H^*(t=0,2)$ .  $H^*(t=\infty,2)$  of 1.218ppm is the equilibrium hydrogen content at 2nd step loading.

12h保持した後に14MPa増加させたときの静水圧応力最大点における水素濃度の時間変化を示す。水素濃度は応力増加後2hで平衡水素濃度の99.4%となり、2h以上の保持で始めて割れ発生する確率は小さい。これらの結果から、第1ステップで702MPaの応力を負荷した後の保持時間を12h以上とし、第2ステップ以降で応力を14MPa増加させた後の保持時間を2h以上とした条件で、水素割れ破断限界を求めることができると考えた。

この保持時間が適正であることを、ステップワイズ試験中のAE計測により確認する。Fig.4.6にステップワイズ試験における水素割れ破断までの試験過程の例を示す。応力を4回増加した後、すなわち負荷応力758MPaの第5ステップ試験の開始後17.6minで割れが発生し33.5minで破断した。この試験片中の平均拡散性水素濃度は0.34ppm、プロセスゾーン内での平均拡散性水素濃度は0.85ppmであった。この他3例について同様の計測を行ったが、割れ発生は応力増加後2.9min～22.2minに計測され、その後必ず破断した。また、702MPaの応力負荷後12h以内すなわち第1ステップで破断した例は全28試験中6例あったが、割れ発生時間はいずれも10h以内であった。これらの結果から、設定した応力増加後の保持時間が適正であることが確認できた。

#### 4.4.2.2 高応力負荷条件(初期負荷応力982MPa)

Kt=4.9の試験片において、負荷応力が982MPa以上では、Fig.3.3で示した定荷重水素割れ感受性試験結果から、負荷応力982MPa未満と比較して、負荷応力の上昇量が同程度で

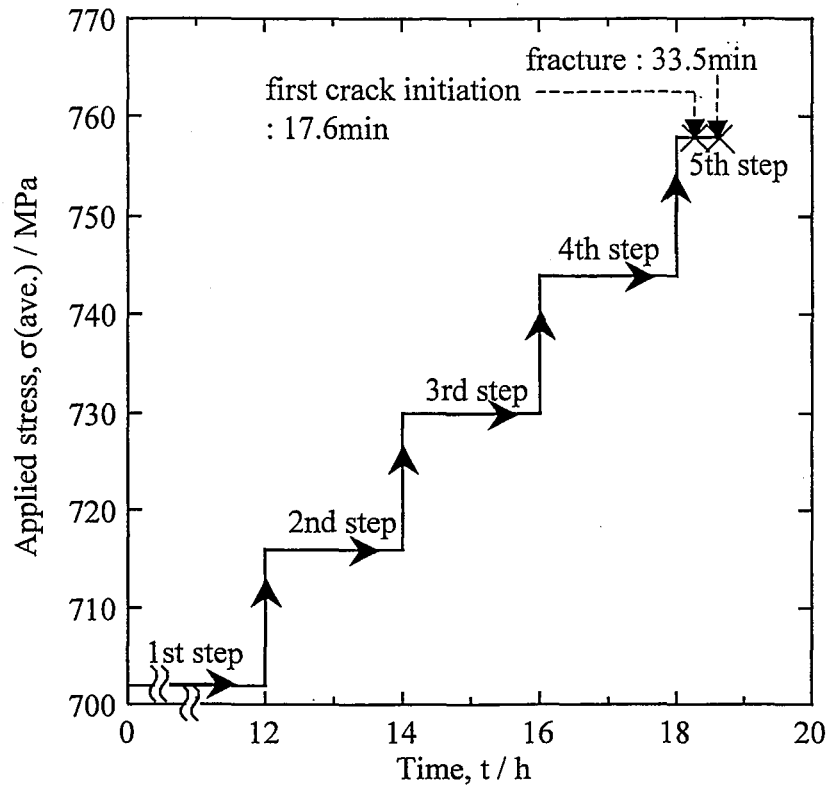


Fig. 4.6 Example of fracture process in stepwise test under low applied stress condition. First cracking was detected by acoustic emission (AE). The average diffusible hydrogen content (H) in the specimen was 0.339 ppm and  $H^*(\text{ave.})$  was 0.845 ppm in this case.

$H^*(\text{ave.})$  : Average diffusible hydrogen content in fracture process zone (Vf) of sample fractured in stepwise test.

も、限界拡散性水素濃度の低下が小さいことから、第2ステップ以降の応力増加量を低負荷応力条件と同じとした場合には、試験が非常に長時間となる可能性がある。そこで本条件では、応力増加量を低応力負荷条件の2倍の28MPa( $=0.014\sigma_{nB}$ )と設定した。

次に応力保持時間について考える。低応力負荷条件で行った場合と同様に、応力負荷による水素濃度分布の時間変化を計算で予測した。Fig.4.7に、初期応力982MPaを負荷した後の静水圧応力最大点における水素濃度の時間変化を示す。低応力負荷条件と同じく、水素濃度は応力負荷後12hで平衡水素濃度の99.4%に達し、それ以上の保持による水素濃度の変化は小さい。次に、Fig.4.8に、負荷応力982MPaで12h保持した後に28MPa応力を増加させたときの静水圧応力最大点における水素濃度の時間変化を示す。水素濃度は応力増加後2hで平衡水素濃度の99.6%に達した。これらの結果から、高負荷応力条件でも、低負荷応力条件と同じく、応力増加後の保持時間を、第1ステップでは12h、第2ステップ以降を2hとした。

次に、この保持時間の妥当性をAE計測を利用して確認する。Fig.4.9に高応力負荷条件での水素割れ過程の例を示す。応力を8回増加した後、すなわち負荷応力1206MPaの第9ステップ試験の開始後70minで割れが発生した。しかし、2h保持後はまだ破断しなかったため、更に保持を継続した結果、935minで破断した。この試験片中の平均拡散性水素濃度は0.062ppm、プロセスゾーン内の平均拡散性水素濃度は0.20ppmであった。また、その他の試験片でも、応力増加後の割れ発生時間は、

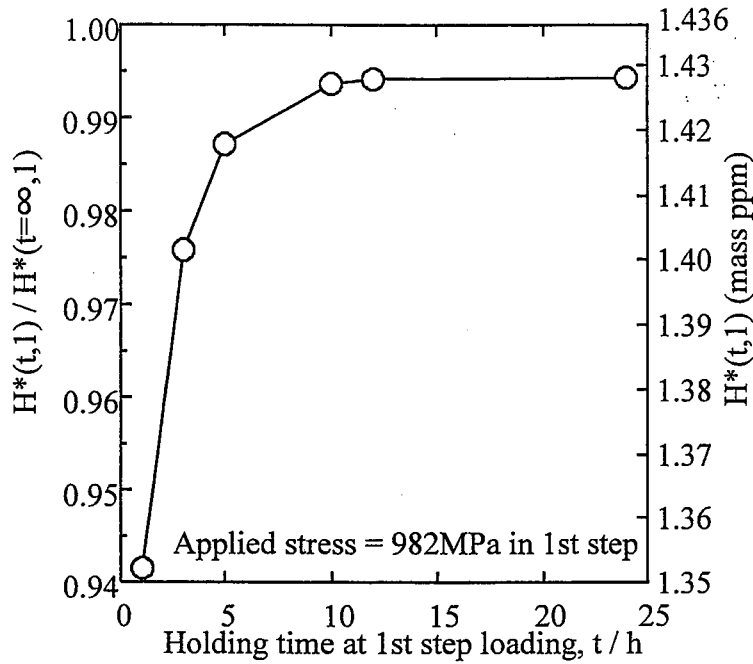


Fig. 4.7 Change of hydrogen content  $H^*(t,1)$  during 1st step loading with applied stress of 982MPa in stepwise test. The equilibrium hydrogen content  $H^*(t=\infty,1)$  was evaluated as 1.436 mass ppm. Initial hydrogen content in the specimen and hydrogen diffusion coefficient in Fe were set as 0.5ppm and  $9 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ , respectively.

$H^*(t,n)$  : Diffusible hydrogen content accumulated at maximum hydrostatic stress point by n times load increment, where 't' denotes the loading time in n<sup>th</sup> step test.

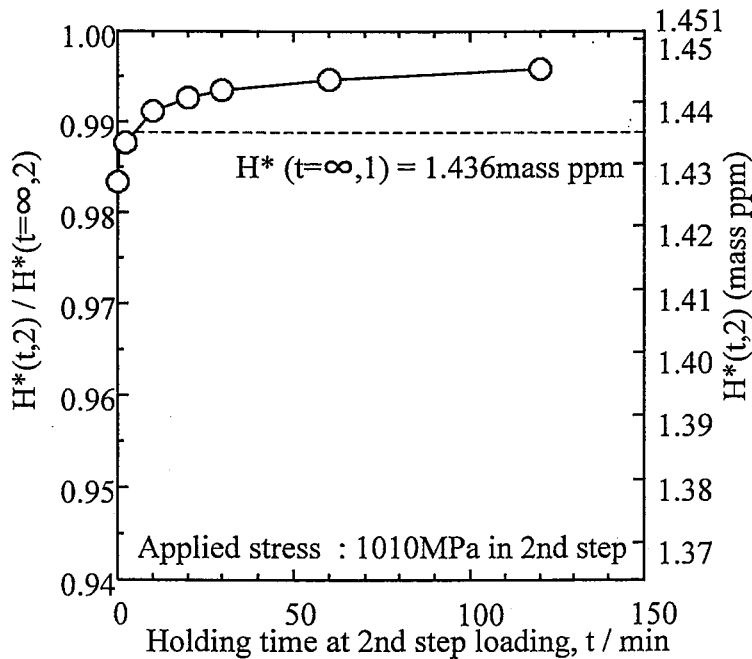


Fig. 4.8 Change of hydrogen content  $H^*(t,2)$  during 2nd step loading with applied stress of 1010MPa in stepwise test.  $H^*(t=12\text{h},1)$  in Fig. 4.7 was used as  $H^*(t=0,2)$ .  $H^*(t=\infty,2)$  of 1.451 is the equilibrium hydrogen content at 2nd step loading.

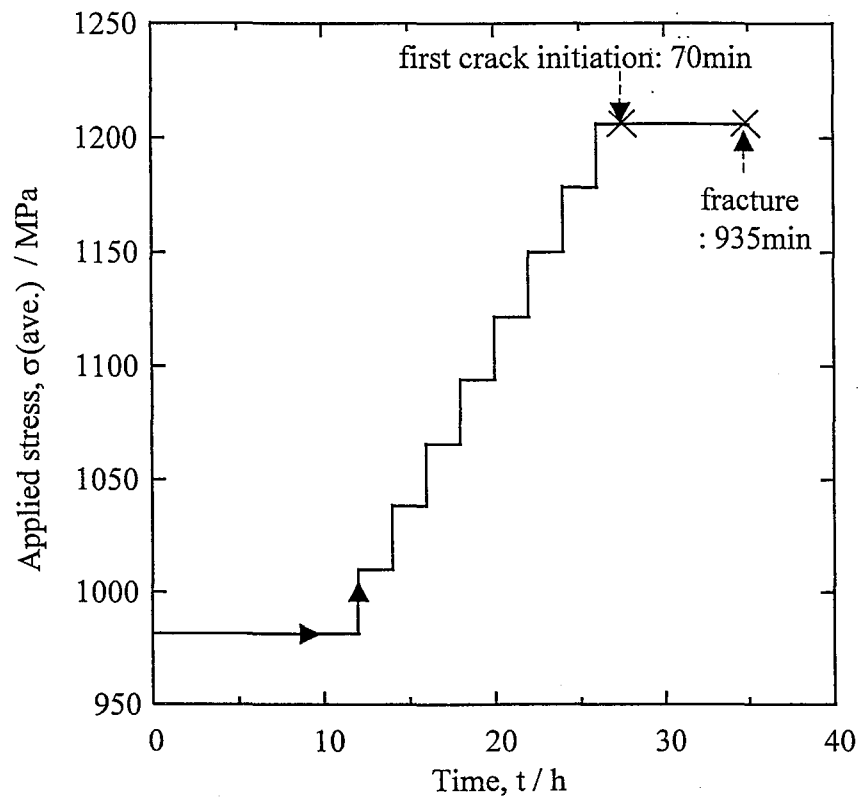


Fig. 4.9 Example of fracture process under high applied stress condition. The average diffusible hydrogen content was 0.062 mass ppm in this case.



2h以内であり、この結果から、応力増加後の保持時間の設定は適正であることが確認できた。

#### 4.4.3 ステップワイズ試験結果

Fig.4.10 (a)にステップワイズ試験で得た破断試験片の平均拡散性水素濃度  $H_s$  と負荷応力  $\sigma(\text{ave.})$  の関係を、Fig.4.10 (b)にプロセスゾーン内での平均拡散性水素濃度  $H_{s,*}(\text{ave.})$  と  $\sigma(\text{ave.})$  の関係を示す。図中の○は  $K_t=4.9$  の定荷重水素割れ感受性試験における限界拡散性水素濃度  $H_c$  を、△は定荷重水素割れ感受性試験において破断した試験片の中で最も拡散性水素濃度が低かった結果を示す。定荷重試験における破断限界は○と△の間となる。ステップワイズ試験結果は、定荷重水素割れ感受性試験での限界拡散性水素濃度データ、すなわち破断限界よりもわずかに低い位置にプロットされている。

この原因は明確ではないが、次のように考えることができる。定荷重試験は、破断した応力が瞬時に負荷された後に拡散性水素が応力分布に従って再分配される試験である。それに対し、ステップワイズ試験は徐々に負荷応力が増加する状態での試験で、定荷重試験と比較すると応力の増加と水素濃度の再分配が近いタイミングで起こり、常に水素濃度の高い状態で応力が増加することになる。Troiano<sup>17)</sup>は、水素濃度の増加にともなって鋼の原子間凝集力が低下することにより水素割れが発生すると主張している。その説に照らすと、ステップワイズ試験は定荷重試験よりも原子間結合力が弱い状態で応力が付与されることにより、例えば旧  $\gamma$  粒界上の炭化物周囲にマイクロクラックが発生しやすく、脆化しやすいと推論できる。

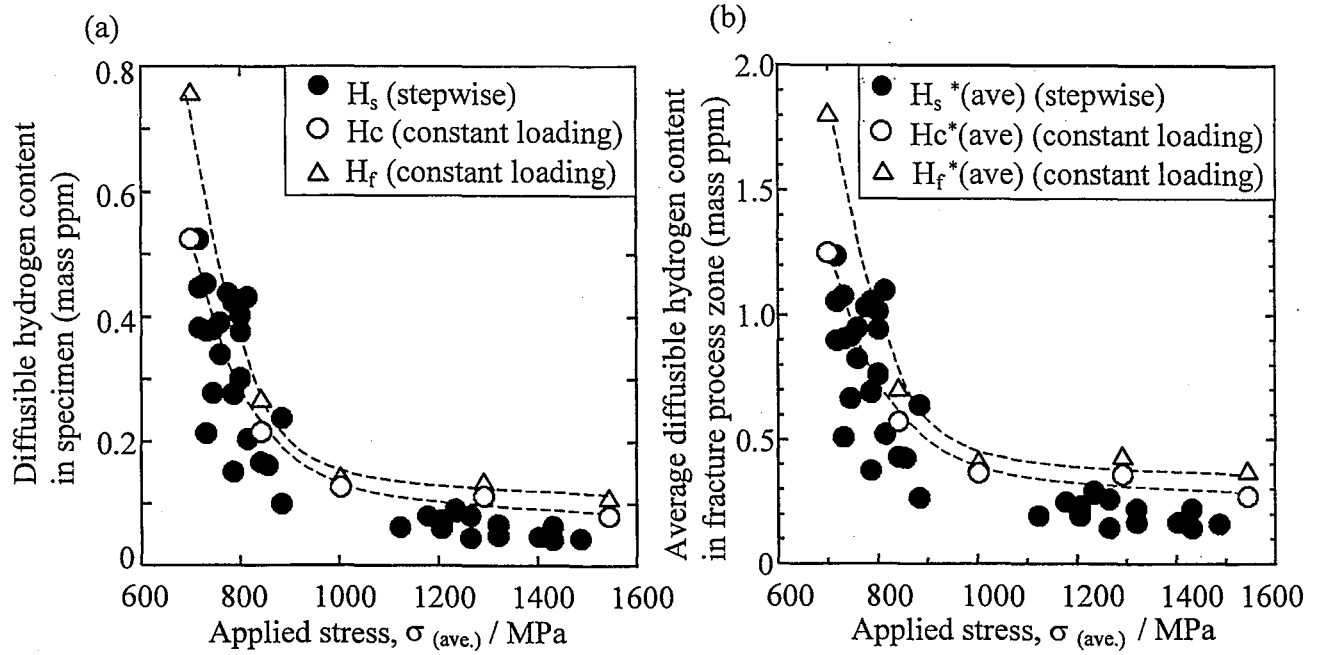


Fig. 4.10 Critical fracture data obtained by stepwise hydrogen embrittlement tests and constant loading tests. (a) shows the relationships between  $\sigma_{(ave.)}$  and  $H_s$ ,  $H_c$ , and  $H_f$ . (b) shows the relationships between  $\sigma_{(ave.)}$  and  $H_s^*(ave)$ ,  $H_c^*(ave)$ , and  $H_f^*(ave)$  calculated from the data in (a).

- $H_s$  : Diffusible hydrogen contents in fractured samples in stepwise test.
- $H_s^*(ave)$  : Average diffusible hydrogen content in the fracture process zone in sample with  $H_s$ .
- $H_c$  : Maximum diffusible hydrogen content among unfractured samples in constant loading test.
- $H_c^*(ave)$  : Average diffusible hydrogen content in fracture process zone in sample with  $H_c$ .
- $H_f$  : Minimum diffusible hydrogen contents among fractured samples in constant loading test.
- $H_f^*(ave)$  : Average diffusible hydrogen content in fracture process zone in sample with  $H_f$ .

以降，ステップワイズ試験結果を用いてワイブル形状パラメータ $m$ を求め，限界拡散性水素量データの評価を行う。ステップワイズ試験の破断限界は定荷重試験の破断限界よりも低水素側に位置したが，その差は小さいため，破断限界の差が水素割れ感受性評価結果におよぼす影響はほとんどないと考えて，以降の議論を進める。

#### 4.4.4 ワイブル形状パラメータ $m$ および限界ワイブル応力 $\sigma_{w,cr}$ の決定方法

ステップワイズ試験結果より $m$ および $\sigma_{w,cr}$ を求める際には南ら<sup>11)</sup>の手法を用いた。下記(1)～(5)に解析手順を示す

- (1) 累積破壊頻度 $F$ を解析対象の各試験片に対して式(4.9)より算出する。

$$F = \frac{i-0.5}{N} \quad (4.9)$$

ここで， $N$ は解析対象の全試験片本数， $i$ は順序統計量で破壊した時の負荷応力が小さいものから順に $1, 2 \dots N$ とする。破壊したときの負荷応力が等しい条件に対しては，拡散性水素量の小さい順に順序統計量を設定した。

- (2)  $m$ の仮想値 $m_0$ を用いて $\sigma_{w,cr}(i)$  ( $i=1 \sim N$ )を計算する。
- (3)  $\sigma_{w,cr}(i)$ は式(4.6)に示す $m$ と $\sigma_u$ を母数とする2母数ワイブル分布に従うことから，計算した $N$ 個の $\sigma_{w,cr}(i)$  ( $i=1 \sim N$ )に対し累積破壊頻度をワイブルプロットし，この分布関数にもっとも適合する $m$ を最尤推定法により新たに決定する。
- (4) 求まった $m$ と $m_0$ の絶対値の差が $0.01$ よりも小さければ， $m=m_0$ を採用するが，そうでなければ求まった $m$ を用いて $\sigma_{w,cr}(i)$ を計

算し、再び最尤推定法により $m$ を新たに決定し、前回求めた $m$ と比較する。

- (5) この手順を繰り返し、 $k$ 回目の操作で得られた $m_k$ とその前の $m_{(k-1)}$ との差が0.01よりも小さくなったとき、 $m_k$ を当該材料の $m$ とする。本報では求めた $m$ の小数点第1位を四捨五入した。

#### 4.4.5 ステップワイズ試験結果より求めた $m$ を用いて計算したワイブル応力による水素割れ感受性評価結果

ワイブル形状パラメータ $m$ は水素濃度に依存する可能性があるため、プロセスゾーンでの拡散性水素濃度 $H_s^*(ave.)$ が0.1ppmの範囲の下記の2条件のデータを用いて求めた。

Case1: 1.04ppm以上1.14ppm以下の6点

Case2: 0.14ppm以上0.24ppm以下の12点

Fig.4.11にそれぞれの水準において累積破壊頻度を $\sigma_{w,cr}$ に対してプロットした結果と得られた $m$ を示す。 $m$ はcase1で46, case2で45となり、水素濃度レベルの影響はほとんどなかった。Fig.4.12に、 $m=46$ を用いたときの水素割れ感受性評価結果を示す。水素割れ破断限界は $K_t$ が高いほど高 $\sigma_w$ かつ高 $H_c^*(ave.)$ 領域に位置し、水素割れ破断限界は $K_t$ に依存して変化した。この結果から、本実験で用いた供試材の水素割れ破断限界は、 $\sigma_w$ と $H_c^*(ave.)$ を評価パラメータとしても、力学的条件に依存して変化することが明らかとなった。

一方で $m=16$ の条件では、 $\sigma_w$ と $H_c^*(ave.)$ により水素割れ破断限界を応力集中係数に依存せずに整理可能であった。そこで、水素割れ感受性評価結果が、 $m$ の値によりどの程度変化するかを検討した。Fig.4.13に $m=16$ および46のときの $\sigma_w$ と $H_c^*(ave.)$

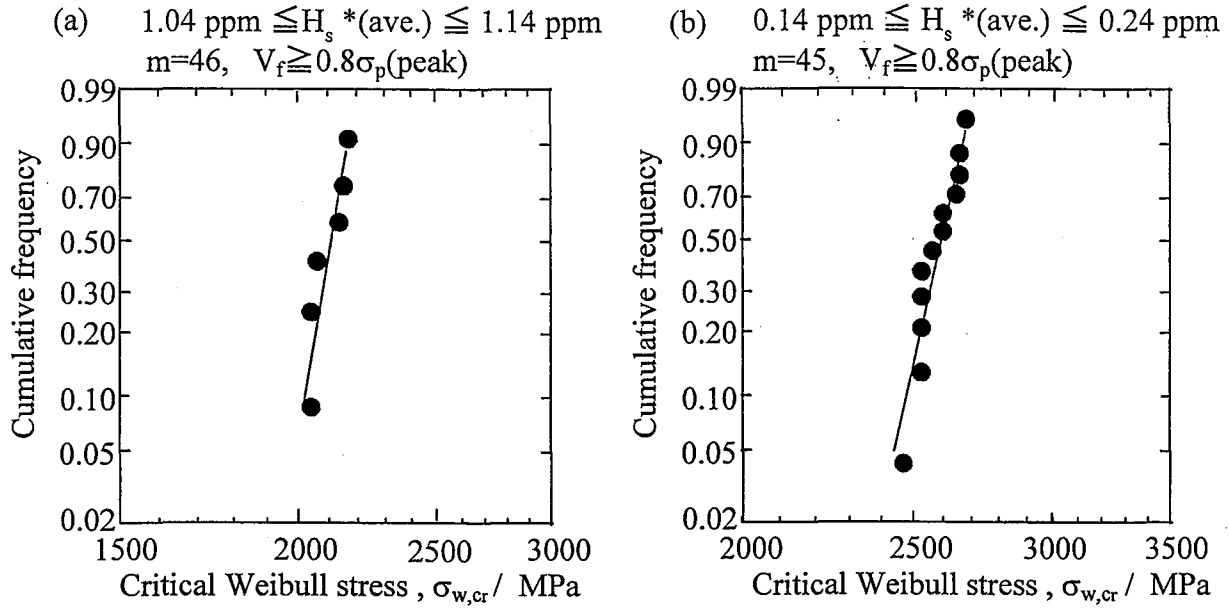


Fig. 4.11 Distribution of critical Weibull stress( $\sigma_{w,cr}$ ) obtained by stepwise tests. The  $H_s^*(\text{ave.})$  used in (a) is from 1.04 ppm to 1.14 ppm and that in (b) is from 0.14 ppm to 0.24 ppm, respectively.

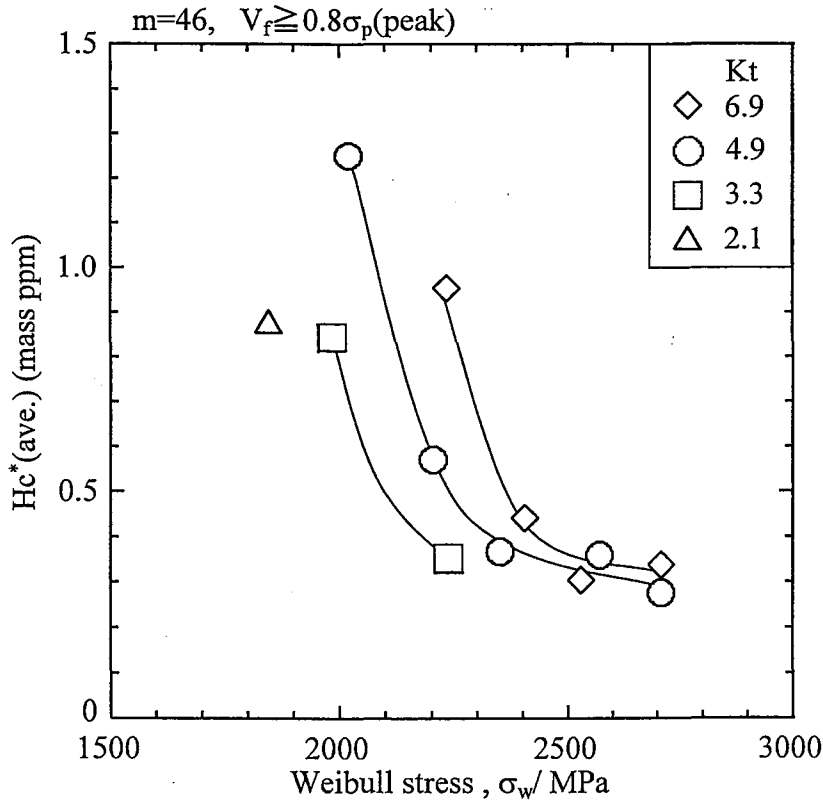


Fig. 4.12 Evaluation results of critical hydrogen embrittlement condition by  $Hc^*(\text{ave.})$  and Weibull stress ( $\sigma_w$ ). For the calculation of  $\sigma_w$ , a shape parameter  $m$  of 46 was used and the fracture process zone ( $V_f$ ) was taken as a region where maximum principal stress exceeded  $0.8\sigma_p(\text{peak})$ .

$Hc^*(\text{ave.})$  : Average diffusible hydrogen content in fracture process zone in sample with  $Hc$ .

$\sigma_p(\text{peak})$  : Peak values of principal stress distribution in axial-direction.

を両対数プロットした結果を示す。 $m=16$ では、 $\log(\sigma_w)$ と $\log(Hc^*(ave.))$ の相関係数 $R$ は0.94であり、 $K_t$ 依存性が小さい。それに対し、 $m=46$ では、 $R$ は0.79であり、評価結果の $K_t$ 依存性は大きい。Fig.4.14に $\log(\sigma_w)$ と $\log(Hc^*(ave.))$ の相関係数におよぼす $m$ の影響を示す。 $m=15$ のときに両パラメータの相関係数が0.94で最も高く、 $K_t$ 依存性の最も小さい評価結果となった。また、 $m$ が15から離れるにつれて両パラメータの相関は低くなった。これより、本実験で求めた $m$ の値に多少の実験誤差があるとしても、 $\sigma_w$ と $Hc^*(ave.)$ による水素割れ感受性評価結果は力学的条件に依存して変化するといえる。

以上の結果より、 $m$ を文献値の16とした際に水素割れ破断限界が $K_t$ に依存せずに整理されることからBereminモデルを用いた確率論的な考え方を水素割れ感受性評価に導入することの妥当性はうかがえた。しかし、本章で用いた $\sigma_w$ と $Hc^*(ave.)$ を評価指標としても、力学的条件が変化した場合にも統一的な水素割れ感受性評価を行うことはできず、さらに評価手法の検討が必要であると考えられる。

#### 4.5 考察 -Bereminモデルを適用した水素割れ感受性評価におよぼす諸因子の影響-

第2章で明確にした水素割れの過程からは、水素割れ感受性評価にBereminモデルを適用することは妥当と考えられる。それにもかかわらず、ワイブル形状パラメータ $m$ を求めて、ワイブル応力 $\sigma_w$ とプロセスゾーン内の平均拡散性水素濃度 $Hc^*(ave.)$ により水素割れ感受性を評価した結果は応力集中係数に依存し

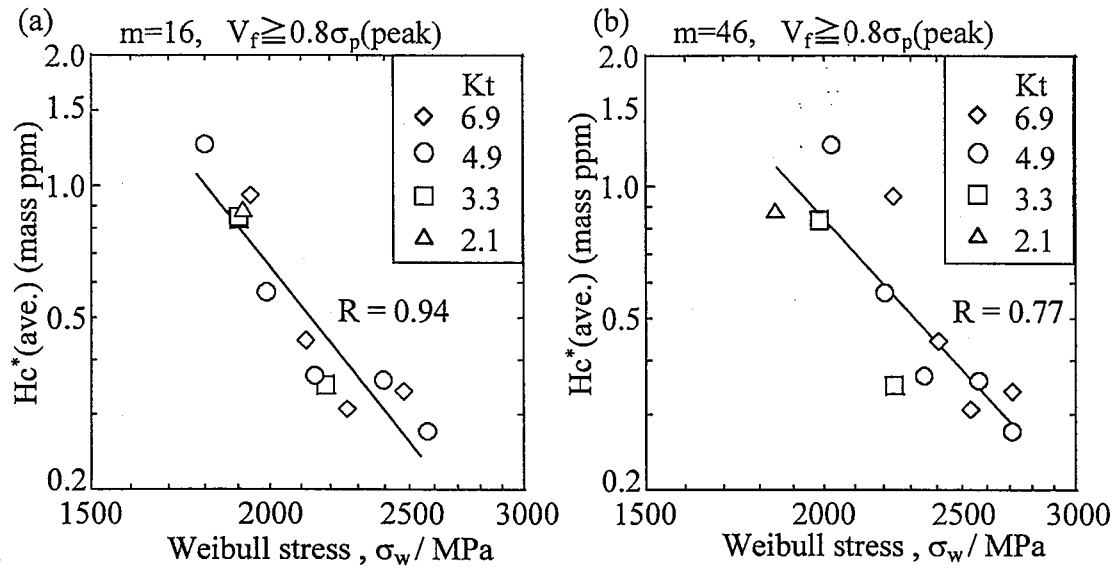


Fig. 4.13 Relationships between  $H_c^*(\text{ave.})$  and Weibull stress ( $\sigma_w$ ) on logarithmic plot, where  $R$  is the coefficient of correlation.  $\sigma_w$  was calculated with a shape parameter  $m$  of 16 in (a) and  $m$  of 46 in (b). In both cases, the fracture process zone ( $V_f$ ) was over  $0.8\sigma_p(\text{peak})$ .

$H_c^*(\text{ave.})$  : Average diffusible hydrogen content in fracture process zone in sample with  $H_c$ .

$\sigma_p(\text{peak})$  : Peak value of principal stress distribution in axial-direction.

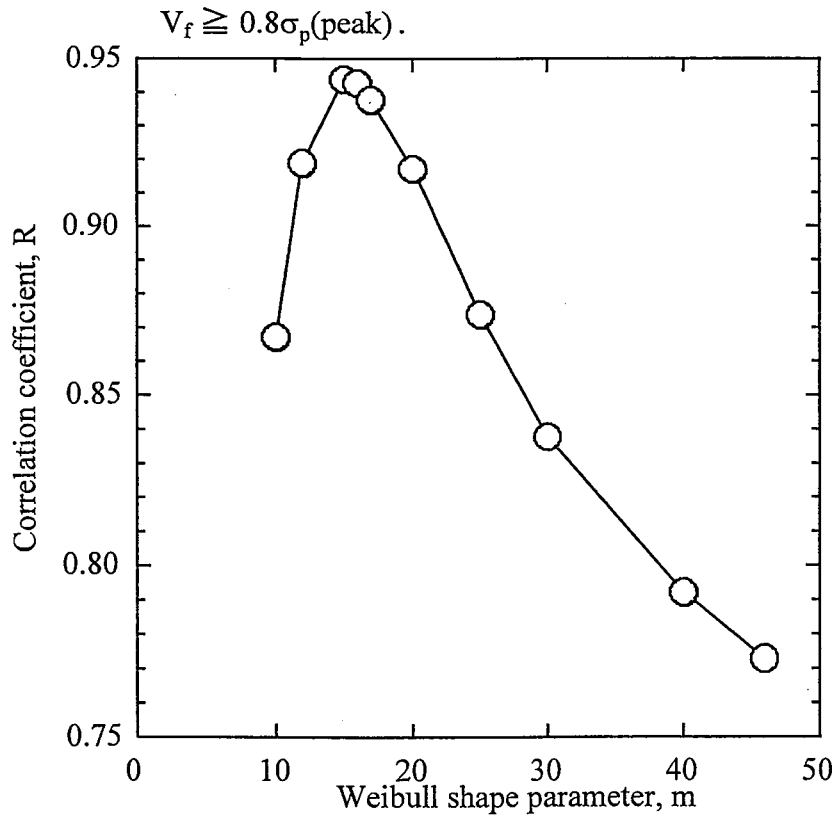


Fig. 4.14 Effect of Weibull shape parameter ( $m$ ) on coefficient of correlation ( $R$ ) between  $H_c^*(\text{ave.})$  and  $\sigma_w$ .

ていた。

そこで、本章で求めた $\sigma_w$ と $Hc^*(ave.)$ が適正であったかどうかを検討するため、両パラメータに影響をおよぼす破壊のプロセスゾーンの領域および水素の部分モル体積値が変化した時の水素割れ感受性評価について検討する。また、水素濃度分布と応力分布についての比較を行い、 $\sigma_w$ と $Hc^*(ave.)$ を用いた水素割れ感受性評価の妥当性について考察を行う。

#### 4.5.1 水素割れ感受性評価におよぼすプロセスゾーンの影響

2.4.1節の破面観察結果より、水素割れ起点は $0.8\sigma_p(\text{peak})$ 以上の主応力を示す領域にあった。ここでは $0.8\sigma_p(\text{peak})$ 未満の低応力領域で割れ発生する確率は非常に小さいと考えて、破壊のプロセスゾーン $V_f$ を $0.8\sigma_p(\text{peak})$ 以上の領域で変化させて、水素割れ感受性評価におよぼす $V_f$ の影響を検討した。 $m$ としては46を用いた。

Fig.4.15に負荷応力 $0.60\sigma_{nB}$ で $Kt=2.1\sim 6.9$ の条件での $\sigma_w$ におよぼす $V_f$ の影響を示す。 $\sigma_w$ は、 $V_f$ を $\sigma_p(\text{peak})$ の一点としたときより、 $0.95\sigma_p(\text{peak})$ 以上の領域とした場合の方が大きな値を示した。しかし、さらに $V_f$ を $0.95\sigma_p(\text{peak})$ 以下の領域まで拡大した場合、 $\sigma_w$ の増加率は小さく、一定値に収束する傾向にあった。この傾向は、 $m=10$ から46の範囲でも同様であった。これは $\sigma_w$ が $V_f$ 内の $(\sigma_p)^m$ の積分値を反映するためである。この特性を理解しやすくするため、Fig.4.16に応力 $=\alpha \times \sigma_p(\text{peak})$ としたときの $\alpha$ と $\alpha^m$ の関係を示す。 $m$ が10以上では、 $\alpha < 0.8$ のときに $\alpha^m < 0.1$ であり、 $(\sigma_p)^m$ の積分値である $\sigma_w$ におよぼす低応力部分の影響は小さいことがわかる。そのため $m$ が10以上では $\sigma_w$ は $V_f$ を



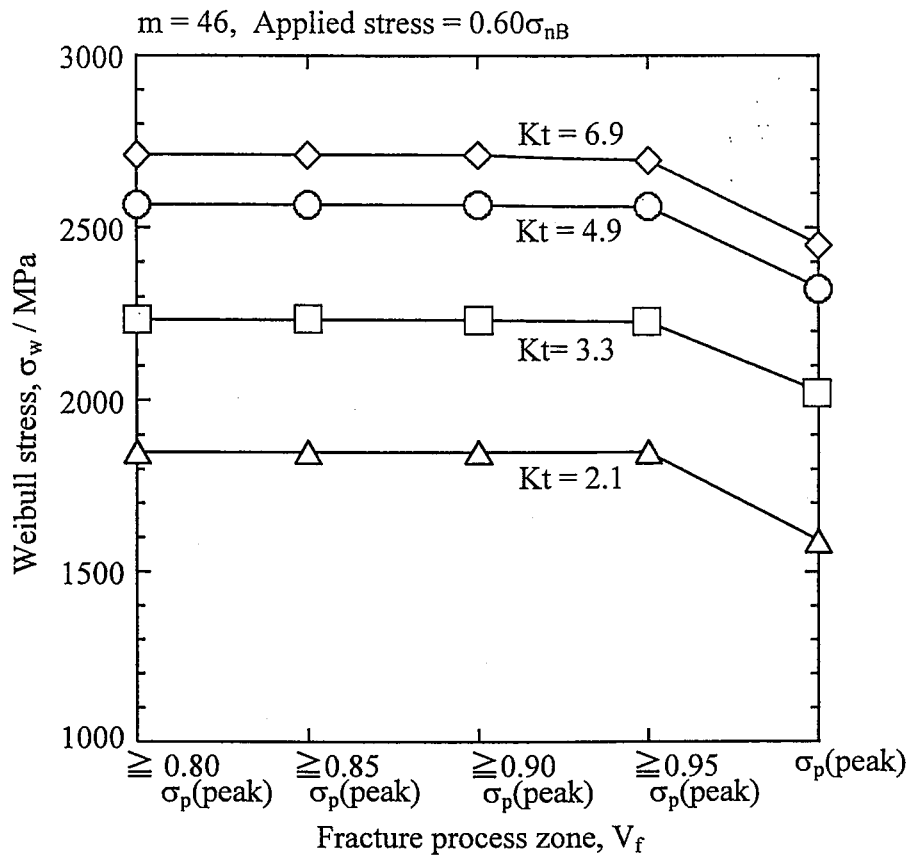


Fig. 4.15 Effect of fracture process zone ( $V_f$ ) on Weibull stress ( $\sigma_w$ ).

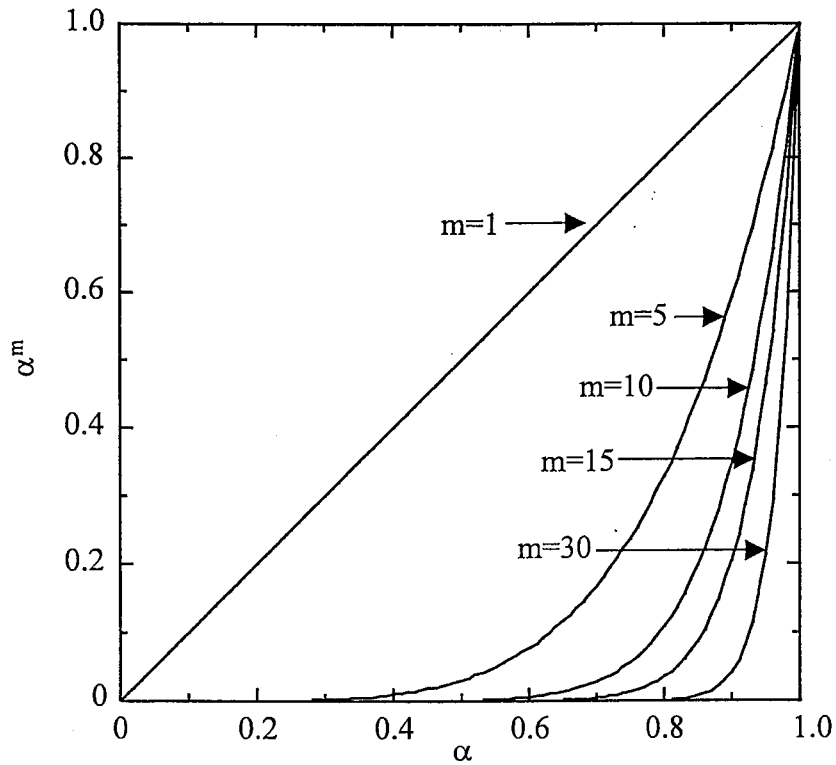


Fig. 4.16 Relationship between  $\alpha$  and  $\alpha^m$ .

$$\alpha = \sigma_p / \sigma_p(\text{peak})$$

$\sigma_p$  : Principal stress in axial-direction.

$\sigma_p(\text{peak})$  : Peak value of principal stress in axial-direction.

$\sigma_p \geq 0.80 \sigma_p(\text{peak})$ の領域とした条件でほぼ収束する。

一方、 $V_f$ はプロセスゾーンでの平均拡散性水素濃度  $Hc^*(\text{ave.})$ にも影響をおよぼす。Fig.4.17に負荷応力  $0.60 \sigma_{nB}$  で  $Kt=2.1 \sim 6.9$  の条件に対する  $Hc^*(\text{ave.})$  と  $V_f$  の関係を示す。 $Hc^*(\text{ave.})$  には  $m$  値は何ら影響しない。 $V_f$  を拡大するにつれて  $Hc^*(\text{ave.})$  は漸減したが、その減少率は  $Kt$  によらずほぼ同じであった。

以上の結果は、真の  $V_f$  が本報で設定した領域よりも多少狭いとしても、水素割れ感受性評価結果は力学的条件に依存して変化することを示している。

#### 4.5.2 鋼中水素の部分モル体積値の影響

水素濃度評価パラメータとして用いたプロセスゾーンでの平均拡散性水素濃度  $Hc^*(\text{ave.})$  は、式(3.1)を用いて算出した水素濃度分布より求めている。ここで鋼中水素の部分モル体積を  $\Delta V = 2 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$  としたが、この値を結晶の自由表面での鏡像力による弾性緩和の効果を考慮して補正すると、 $\Delta V = 1.2 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}^{18)}$  となる。Fig.4.18にこの値を用いて  $m=46$  としたときの水素割れ感受性評価結果を示す。 $Hc^*(\text{ave.})$  は  $\Delta V = 2.0 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$  としたときよりも減少したが、やはり評価結果の  $Kt$  依存性がみられる。

#### 4.5.3 水素濃度分布の影響

次に、プロセスゾーン内での拡散性水素濃度の分布を調査し、水素濃度パラメータをプロセスゾーン内での平均値として評価したことの妥当性について検討する。

Fig.4.19に  $Kt=4.9$  の試験片に応力  $702 \text{ MPa}$  を負荷した条件

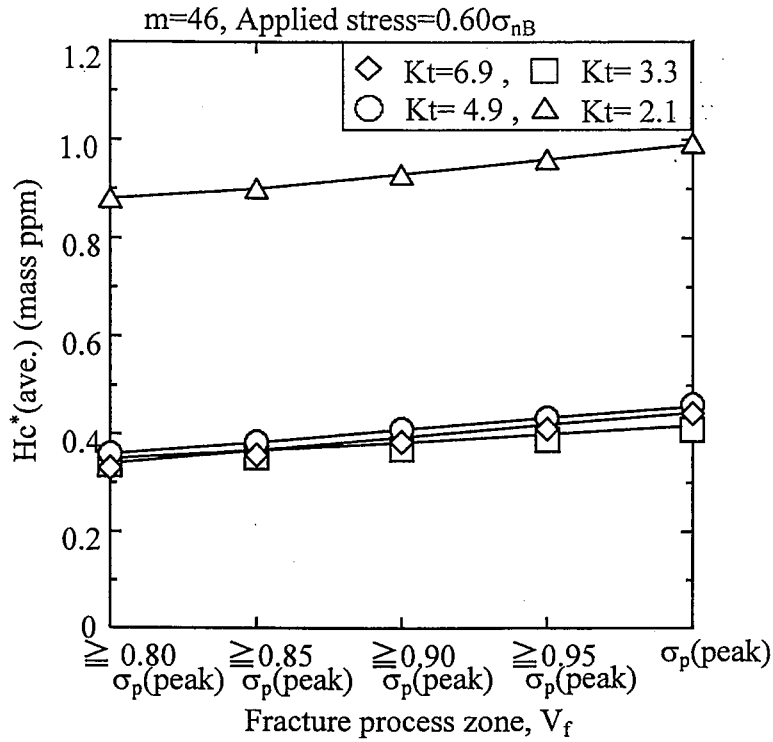


Fig. 4.17 Effect of fracture process zone ( $V_f$ ) on  $H_c^*(\text{ave.})$ .

$H_c^*(\text{ave.})$  : Average diffusible hydrogen content in fracture process zone in sample with Hc.

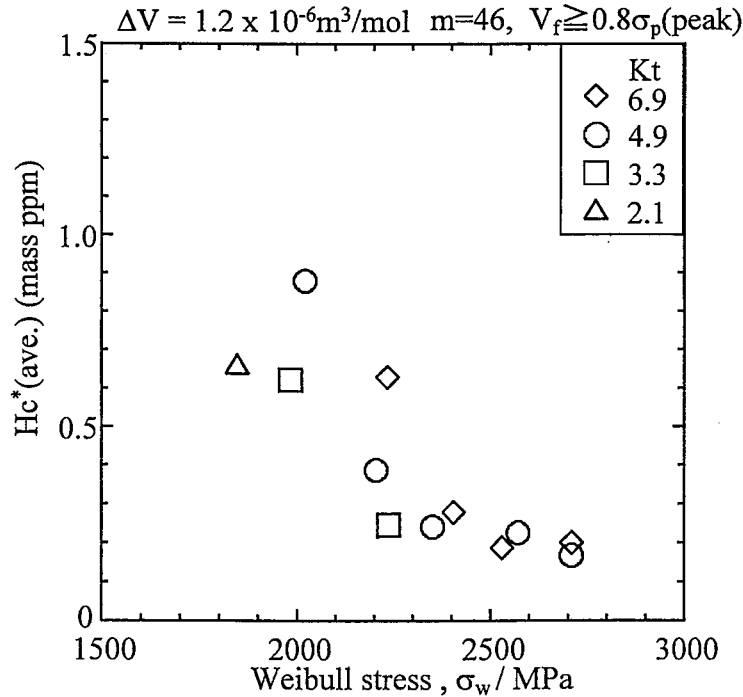


Fig. 4.18 Evaluation results of critical hydrogen embrittlement condition by  $H_c^*(\text{ave.})$  and Weibull stress ( $\sigma_w$ ), where partial molar volume of hydrogen in Fe ( $\Delta V$ ) is  $1.2 \times 10^{-6} \text{m}^3/\text{mol}$ .  $\sigma_w$  was calculated under the condition of  $m=46$  and fracture process zone ( $V_f \geq 0.8 \sigma_p(\text{peak})$ ).

$H_c^*(\text{ave.})$  : Average diffusible hydrogen content in fracture process zone in sample with Hc.

$\sigma_p(\text{peak})$  : Peak value of principal stress distribution in axial-direction.

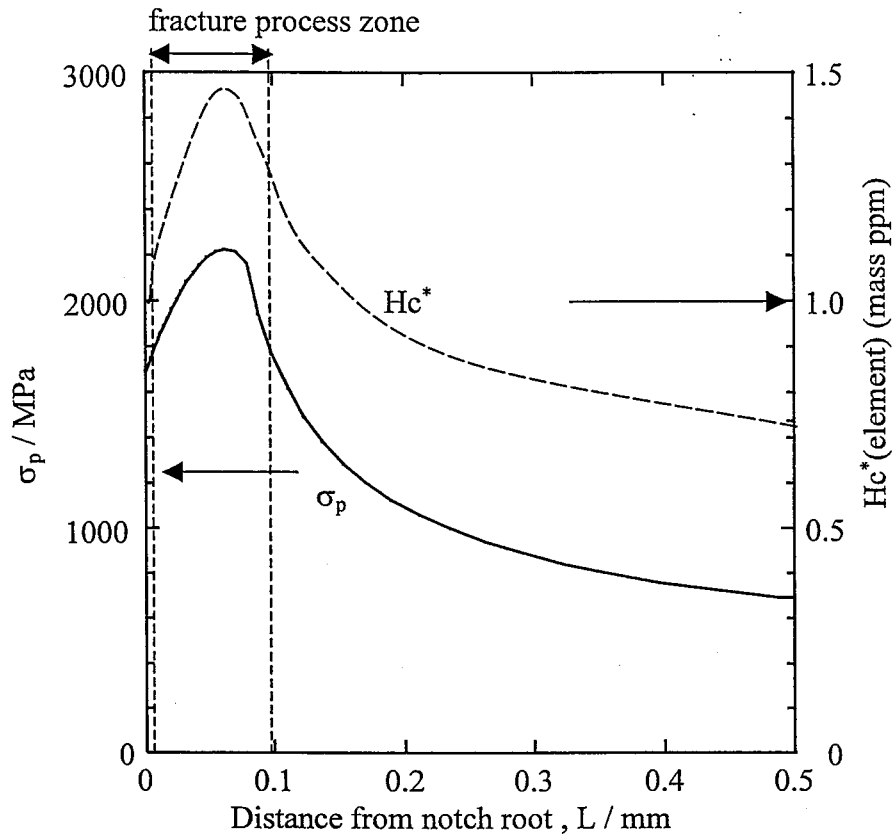


Fig. 4.19 Distribution of principal stress in axial-direction ( $\sigma_p$ ) and of hydrogen content at notch cross section in sample with Hc. Calculation conditions are  $K_t = 4.9$ , applied stress = 702MPa, and diffusible hydrogen content = 0.52 ppm.

$Hc^*(\text{element})$  : Diffusible hydrogen content of each element in FE-analysis.

下で、限界拡散性水素濃度0.52ppmを含む試験片について、ノッチ底の水素濃度分布を軸方向主応力の分布とあわせて示す。水素濃度はプロセスゾーン内で水素濃度最大値 $Hc^*(peak)$ からその0.7倍まで変化している。プロセスゾーンは軸方向主応力がその最大値の0.8倍以上の領域なので、水素濃度の変化率は主応力の変化率と同程度以上である。

Bereminモデルは、試験片内に組織の分布が存在すると考え、その分布による破壊限界の変化を確率論的に評価するために、破壊プロセスゾーン内での各位置の応力に対して破壊限界を定量評価している。プロセスゾーン内での水素濃度分布の変化率が応力分布のそれと同程度であることから、Bereminモデルの考え方を水素割れにも適用するためには、拡散性水素に関してもワイブル応力と同様に、プロセスゾーンの各位置での拡散性水素濃度に対して破壊限界を定量評価することが必要であると考えられる。

#### 4.6 結言

脆性破壊靱性評価の分野で用いられているBereminモデルを水素割れ感受性評価に適用することを検討し、ワイブル応力 $\sigma_w$ を応力評価パラメータ、ワイブル応力算出時の破壊プロセスゾーンに集積した拡散性水素濃度の平均値 $Hc^*(ave.)$ を水素濃度評価パラメータとして、TS1400MPa級鋼の水素割れ感受性を評価した。得られた結果を下記にまとめる。

- (1)  $\sigma_w$ を求めるために必要なワイブル形状パラメータ $m$ を文献値の16とした場合、水素割れ破断限界は $\sigma_w$ と $Hc^*(ave.)$ によ

り、応力集中係数  $K_t$  に依存せずに整理された。この結果から、Bereminモデルを用いた確率論的な考え方を水素割れ感受性評価に導入することの妥当性がうかがえた。

- (2)  $\sigma_w$  による水素割れ感受性評価を行うのに必要な水素割れ破断限界の分布を、ステップワイズ応力増加型水素割れ感受性試験により取得した。その破断限界は定荷重水素割れ感受性試験により得られた破断限界よりもわずかに低水素側に位置した。
- (3) ステップワイズ試験結果から求めたワイブル形状パラメータ  $m$  は46であり、その値は破壊プロセスゾーンの平均拡散性水素濃度にほとんど依存しなかった。
- (4)  $m=46$  のときの  $\sigma_w$  と  $H_c^*(ave.)$  を用いて水素割れ破壊限界を評価したところ、破断限界は、応力集中係数  $K_t$  が高いほど高  $\sigma_w$ 、高  $H_c^*(ave.)$  の領域に位置し、力学的条件に依存して変化した。
- (5) その原因は拡散性水素濃度の評価指標にあり、拡散性水素に関してもBereminモデルを適用した取り扱いを行い、ワイブル応力と同様にプロセスゾーンの各位置での拡散性水素濃度に対して水素割れ破壊限界を定量評価することが必要であると考えられる。

## 参考文献

- 1) R. P. Hu, M. Habashi, G. Hu and J. Galland : Hydrogen Effect in Materials, Edited by A. W. Thompson and N. R. Moody (The Minerals, Metals & Materials Society), (1996), pp. 435-444.
- 2) F. M. Beremin : A Local Criterion for Cleavage Fracture of a Nuclear Pressure Vessel Steel, Metall. Mater. Trans. A, 14A(1983), pp. 2277-2287.
- 3) F. Mudry : A Local Approach to Cleavage Fracture, Nucl. Eng. Des., 105(1987), pp. 65-76.
- 4) F. Minami, A. Brückner-Foit, D. Munz and B. Trollidenier : Estimation Procedure for the Weibull Parameter Used in the Local Approach, Int. J. Fract., 54(1992), pp. 197-210.
- 5) F. Minami, C. Ruggieri, M. Ohata and M. Toyoda : Evaluation of Specimen Geometry Effect on Brittle Fracture Resistance Based on the Local Approach, J. Soc. Mater. Sci. Jpn., 45(1996), pp. 544-551. (in Japanese)
- 6) C. S. Weisner : The 'Local Approach' to Cleavage Fracture Concepts and Applications, An Abington Publishing Special Report, (1996).
- 7) T. Miyata, A. Otsuka and T. Katayama : Probabilistic Analysis of Cleavage Fracture and Fracture Toughness of Steels, J. Soc. Mater. Sci. Jpn., 37(1988), pp. 1191-1196. (in Japanese)
- 8) F. Minami, M. Ohata, M. Toyoda and K. Arimochi : Determination of Required Fracture Toughness of Materials Considering Transferability to Fracture Performance Evaluation for Structural Components -Application of the Local Approach to Fracture Control Design (Part 1)-, J. Soc. Naval Arch. Japan, 182(1997), pp. 647-657. (in Japanese)
- 9) F. Minami, T. Kato, T. Nakamura and K. Arimochi : Parametric Study on Fracture

- Toughness Requirement Based on the Equivalent CTOD Concept —Application of the Local Approach to Fracture Control Design (Part 4), J. Soc. Naval Arch. Japan, 185(1999), pp.293-307. (in Japanese)
- 10) F.Minami, M.Ohata and R.Nagao : Local Approach to Brittle Fracture Strength Evaluation of Large Component with Shallow V-Notch —Application of the Local Approach to Fracture Control Design (Part 5)—, J.Soc. Naval Arch. Japan, 186(1999), pp.465-473. (in Japanese)
  - 11) F.Minami : Application of Local Approach for Evaluation of Brittle Fracture Property of Structural Parts, Science of Machine 51(1999), pp.1285-1294. (in Japanese)
  - 12) C. Ruggieri, X. Gao and R. H. Dodds Jr. : Transferability of Elastic-Plastic Fracture Toughness Using the Weibull Stress Approach: Significance of Parameter Calibration, Eng. Fract. Mech., 67(2000), pp.101-117.
  - 13) T. Tagawa, H. Shimanuki, Y. Hagiwara and T. Miyata : Application of Local Fracture Criterion Approach for Dynamic Fracture Toughness, J. Soc. Naval Arch. Japan, 185(1999), pp.309-317. (in Japanese)
  - 14) Y. Kikuta, T. Araki, A. Hirose and Y. Yamamoto : Investigation of Hydrogen Diffusion and Concentration Behavior Considering the Trapping Effect of Inclusions on Hydrogen Diffusion, J. Jpn. Weld. Soc, 3(1985), pp.497-504. (in Japanese)
  - 15) A. Hirose : Effect of Nonmetallic Inclusions on Hydrogen Embrittlement of High Strength Steels and Heat Affected Zone of Those Steels, Doctor's thesis in Osaka University Department of Manufacturing Science, (1985), pp.70-95. (in Japanese)
  - 16) T. Kushida and T. Kudo : Consideration of Hydrogen Embrittlement of Steels from the Viewpoint of Hydrogen Diffusion and Hydrogen Intrusion Behavior, Materia Japan



- 33(1994), pp.932-939. (in Japanese)
- 17) A.R.Troiano : The Role of Hydrogen and Other Interstitials in the Mechanical Behavior of Metals, Tras.ASM, 52(1960) pp.54-80.
- 18) Y.Fukai, K.Tanaka and H.Uchida : Hydrogen and Metals, (UCHIDA ROKAKUHO PUBLISHING Co., Ltd., Tokyo), (1998), pp.196-198. (in Japanese)

## 第5章 水素濃度分布を組み入れたBereminモデルによる水素割れ感受性評価

### 5.1 緒言

水素割れの原因となる応力と水素を適切に定量評価できる指標を見出すことができれば、試験片サイズや形状等の力学的条件が異なる場合でも、一義的な水素割れ感受性評価が可能となる。第2章および第3章の検討結果により、応力場の評価についてはBereminモデル<sup>1-2)</sup>に基づいて応力分布を定量評価することにより求まるワイブル応力<sup>1-4)</sup>が適用できると考えられた。第4章では、そのワイブル応力 $\sigma_w$ と破壊プロセスゾーンへ集積した拡散性水素濃度の平均値 $Hc^*(ave.)$ を用いて水素割れ感受性を評価した。しかしながら、水素割れ破断限界は、応力集中係数 $K_t$ の増加に伴って $\sigma_w$ 、 $Hc^*(ave.)$ ともに高い領域に遷移し、 $\sigma_w$ と $Hc^*(ave.)$ では、力学的条件に依存して水素割れ感受性評価結果が変化した。その原因に対する考察より、拡散性水素に関してもワイブル応力と同様にBereminモデルに基づいた取り扱いが必要であると考えた。

本章では、Bereminモデルを応力と拡散性水素の両者について適用することにより両者の分布を考慮した水素割れ破壊限界を定量評価する手法を考案する。さらにその手法をTS1400MPa級鋼の水素割れ感受性評価に適用し、力学的条件が異なる場合でも、統一的な水素割れ感受性評価が可能であるかどうかを検討する。

### 5.2 Bereminモデルへの水素濃度分布の組み入れ

### 5.2.1 水素割れのメカニズム

Bereminモデルへの水素濃度分布の組み入れは、水素割れのメカニズムに基づいて行う必要がある。水素割れが発生するメカニズムは古くよりいくつか提案されており、現在では主に次の3つがある。

#### (a) 鉄の原子間凝集力低下説

この説はTroianoら<sup>5)</sup>によって提唱され、Orianiら<sup>6)</sup>によって支持された。鉄の3d殻は完全には充足されておらず、固溶水素の電子は鉄の3d殻に入り、充足度を高めると考えられる。その結果、水素の増加とともに鉄の原子間の反発力が高まり、原子間凝集力が低下し脆化すると考えられている。

#### (b) 水素と転位の相互作用説

水素と転位の相互作用が水素割れに重要な役割を果たしていることを主張する説は多数ある<sup>7-15)</sup>が、水素割れのメカニズムに言及したものとしては、Beachem<sup>15)</sup>の主張した水素が転位の移動を容易にすることにより破壊を助長するという説があげられる。

#### (c) 原子空孔濃度増加説

この説は、南雲により提唱された説<sup>16-17)</sup>である。鋼中に存在する原子空孔が水素により安定化されるために鋼材中の原子空孔濃度は水素濃度の上昇に伴って増加する。増加した原子空孔は集合体を形成してボイドとなり、破壊につながるという考え方である。

(a)から(c)の説については、どの説が水素割れの真のメカニズムであるのか、未だ不明である。そこで、次節ではそれぞれのメカ

ニズムに基づいて、拡散性水素の影響をBereminモデルに取り入れ、水素割れ破壊確率分布の評価式を導出する。

## 5.2.2 破壊確率分布の導出

### 5.2.2.1 原子間凝集力低下説に基づいた導出

水素による鉄の原子間凝集力が低下する場合には、Bereminモデルの考え方で用いられるGriffith クラックの進展条件において、鉄の表面エネルギー $\Gamma$ が拡散性水素濃度の上昇に伴って低下すると考える。拡散性水素濃度 $H$ のときの表面エネルギー $\Gamma_H$ を、

$$\Gamma_H = \Gamma \left( \frac{H_{u1}}{H} \right)^{2\gamma_1} \quad H_{u1}, \gamma_1 : \text{材料定数} \quad (5.1)$$

と仮定する。4.2節で示したローカルアプローチ導出において、Griffith クラックの進展条件を示す式(4.2)に式(5.1)を代入して展開すると、

$$c > \frac{\pi \Gamma E}{(1-\nu^2) \sigma^2 \left( \frac{H}{H_{u1}} \right)^{2\gamma_1}} \equiv A \frac{(H_{u1}^{\gamma_1})^2}{(\sigma H^{\gamma_1})^2} \quad \text{但し} \quad A = \frac{\pi \Gamma E}{1-\nu^2} \quad (5.2)$$

ここで、 $E$ :ヤング率、 $\nu$ :ポアソン比となる。破壊の基本体積 $V_0$ 中の拡散性水素濃度が $H$ で、そこに応力 $\sigma$ が作用しているとする、 $V_0$ の破壊確率 $F_{V_0}$ は、

$$F_{V_0} = \int_{C_{cr}}^{\infty} p(c) dc = \int_{\left\{ A \frac{(H_{u1}^{\gamma_1})^2}{(\sigma H^{\gamma_1})^2} \right\}}^{\infty} \frac{\alpha}{C^{\beta}} dc = \frac{\alpha}{\beta-1} \left( \frac{\sigma}{\sqrt{A}} \left( \frac{H}{H_{u1}} \right)^{\gamma_1} \right)^m$$

$$\equiv 1 - \exp \left[ - \left( \frac{\sigma}{\sigma_u} \left( \frac{H}{H_{u1}} \right)^{\gamma_1} \right)^m \right]$$

$$\text{但し } m=2(\beta-1), \quad \sigma_u = \sqrt{A} \left( \frac{\beta-1}{\alpha} \right)^{\left(\frac{1}{m}\right)} \quad (5.3)$$

ここで、 $C_{cr}$ は進展するマイクロクラックの最小長さ、 $m$ と $\sigma_u$ は材料定数である。以降、ワイブル応力を導出したのと同様にして、試験片の破壊確率 $F$ は、

$$F \equiv 1 - \exp \left\{ - \left( \frac{\Sigma_{w, cr}}{\Sigma_{u1}} \right)^m \right\} \quad \text{但し, } \Sigma_{u1} = \sigma_u H_{u1}^{\gamma_1} \quad (5.4)$$

となる。ここで、

$$\Sigma_{w, cr} = \left[ \frac{1}{V_0} \int_{V_f} (\sigma H^{\gamma_1})^m dV_f \right]^{\frac{1}{m}} \quad (5.5)$$

である。上式は試験片の破壊確率 $F$ を $\Sigma_{w, cr}$ により評価したとき、 $\Sigma_{w, cr}$ は $m$ と $\Sigma_{u1}$ を母数とするワイブル分布を呈することを意味する。式(5.4)、(5.5)は、Bereminモデルより導かれる式(4.6)、式(4.7)と比較すると、式(4.7)の $\sigma$ が $\sigma H^{\gamma_1}$ に置き換わっていること以外は同じ結果が得られている。式(5.4)、式(5.5)では $\Sigma_{w, cr}$ の母数 $m$ と $\Sigma_{u1}$ に加えて $\gamma_1$ を決定する必要がある。 $\gamma_1$ の決定手法については5.3節で述べる。

#### 5.2.2.2 水素と転位の相互作用説、原子空孔濃度増加説に基づいた導出

超高強度鋼の脆性破壊の主な起点は、応力や変形が集中

する旧  $\gamma$  粒界上の炭化物と考えられている。ここではマイクロクラックは炭化物周囲に転位や原子空孔等の格子欠陥が堆積して発生し、そのサイズは堆積した転位や原子空孔量に依存して変化すると考える。

水素と転位の相互作用説および原子空孔濃度増加説は、水素濃度が高いほど変形中に発生する鋼中の転位や原子空孔が多いことを意味している。そのため、拡散性水素濃度が高いほど炭化物周囲へより多くの格子欠陥が堆積し、マイクロクラックのサイズは大きくなると推定される。水素割れ感受性試験や遅れ破壊試験ではそのような破壊起点の観察例は未だ報告されていないが、水素を含む超高強度鋼の疲労破壊では、破壊起点となる介在物周囲に水素起因と考えられる特異な損傷領域があり、介在物と特異損傷領域を合わせた全体の領域がき裂の進展限界であるという結果<sup>18)</sup>が得られている。そこで、以下では、水素割れ感受性試験においても破壊起点となる炭化物周囲に水素起因の損傷領域が存在すると考え、水素濃度が大きいほどマイクロクラックサイズが大きくなるために脆化しやすいと仮定して、Bereminモデルに基づいて破壊限界分布を導出する。破壊限界条件としては、炭化物サイズに水素起因の損傷領域を加えたサイズのマイクロクラックがGriffithクラックの進展条件に達した時点でマクロ的な破壊が発生すると考える。なお、本節では表面エネルギー  $\Gamma$  は水素濃度に依存せず一定値と仮定した。

寸法  $c$  の炭化物を1個含む破壊基本体積の水素濃度を  $H$  とした時に、水素に起因した損傷領域を含んだマイクロクラック寸

法を $c_H$ とすると、水素濃度が高くなるほど脆化しやすいことから、

$$c_H = c \left( \frac{H}{H_{u_2}} \right)^{2\gamma_2} \quad H_{u_2}, \gamma_2: \text{材料定数} \quad (5.6)$$

と仮定する。このときのGriffithクラックの進展条件は、直径 $c_H$ のペニー形状のマイクロクラックに対して

$$\sigma > \sqrt{\frac{\pi \Gamma E}{(1-\nu^2) c \left( \frac{H}{H_{u_2}} \right)^{2\gamma_2}}} \quad (5.7)$$

ここで、 $E$ :ヤング率、 $\Gamma$ :表面エネルギー、 $\nu$ :ポアソン比であり、式(5.7)を変形して、

$$c > \frac{\pi \Gamma E}{(1-\nu^2) \sigma^2 \left( \frac{H}{H_{u_2}} \right)^{2\gamma_2}} \equiv A \frac{(H_{u_2})^{2\gamma_2}}{(\sigma H^{\gamma_2})^2} \quad A = \frac{\pi \Gamma E}{1-\nu^2} \quad (5.8)$$

となる。式(5.8)は式(5.2)と同じ形である。 $c$ は炭化物サイズであり、炭化物自体のサイズ分布は水素濃度の影響を受けないため、従来のBereminモデルで与えられる式(4.1)で表される。その結果、水素と転位の相互作用説もしくは原子空孔濃度増加説において、試験片の破壊確率 $F$ は、式(5.9)および式(5.10)で与えられる。

$$F \equiv 1 - \exp \left\{ - \left( \frac{\sum w, c_r}{\sum u_2} \right)^m \right\} \quad \text{但し, } \sum u_1 = \sigma_u H_{u_2}^{\gamma_2} \quad (5.9)$$

ここで、

$$\sum_{w, cr} = \left[ \frac{1}{V_0} \int_{V_f} (\sigma H^{\gamma_2})^m dV_f \right]^{\frac{1}{m}} \quad (5.10)$$

式(5.9)および式(5.10)は、鉄の原子間凝集力低下説において

得られた式(5.4)および式(5.5)と同じ形で、 $\gamma_1$ および $H_{u1}$ が、各々 $\gamma_2$ と $H_{u2}$ に置き換えられた式である。 $\gamma_2$ と $H_{u2}$ の絶対値は、 $\gamma_1$ および $H_{u1}$ の絶対値とは異なる可能性があるため区別したが、いずれも材料定数であり、実験結果から求める値であるため、以降の検討では両者はとくに区別せず、 $\gamma$ および $H_u$ と表記する。

以上の結果より、Bereminモデルに水素濃度分布の影響を取り入れた場合、試験片の破壊確率 $F$ は水素脆化のメカニズムに依存せず同じ形の式で表されることが明らかとなった。

### 5.3 水素濃度分布を組み入れたBereminモデルによる TS1400MPa級超高強度鋼の水素割れ感受性評価

#### 5.3.1 $\gamma$ の決定手法

本節では、第4章で得たステップワイズ試験結果を用いて、水素濃度分布を組み入れたBereminモデルにより導出された式(5.4)により、TS1400MPa級鋼の水素割れ感受性評価を行う。

そのためにはまずパラメータ $\gamma$ を決定する必要がある。Griffithクラックの進展限界を定める式(5.2)に着目した。破断限界き裂寸法は式(5.2)の右辺で与えられ、 $\sigma H^\gamma$ で支配される。これを利用すると、破壊起点となった炭化物の寸法 $c$ がもし同一であれば、 $\gamma$ は実験結果から求めることができる。例えば、ステップワイズ試験で得られた破断限界データの破壊起点は全て軸方向最大主応力 ( $\sigma_p(\text{peak})$ )位置であり、その位置に存在した炭化物のサイズ $c(\text{peak})$ が同一であったと仮定する。そこでの拡散性水素濃度が $H_s^*(\text{peak})$ とすると、式(5.2)より、



$$\sigma_p(\text{peak}) \times H_s^*(\text{peak})^\gamma = \text{constant} \propto \frac{1}{\sqrt{c(\text{peak})}} \quad (5.11)$$

となり,

$$H_s^*(\text{peak}) \propto \{\sqrt{c(\text{peak})} \sigma_p(\text{peak})\}^{-1/\gamma} \quad (5.12)$$

と変形できる。上記の仮定が成り立っていれば,  $H_s^*(\text{peak})$ を  $\sigma_p(\text{peak})$ に対してプロットすると, 破断限界データは指数  $(-1/\gamma)$ の1本の指数関数上に分布し,  $\gamma$ が求まるはずである。

上記の考え方に基づいて, Fig.4.10に示した試験結果について  $\sigma_p(\text{peak})$ に対して  $H_s^*(\text{peak})$ をプロットした結果をFig.5.1に示す。○と●を区別した理由は後述する。 $\sigma_p(\text{peak})$ の増加に伴って  $H_s^*(\text{peak})$ が減少する傾向はあったが, ばらつきが大きく, 式(5.12)から  $\gamma$ を求めることはできなかった。この結果は, 破壊起点のマイクロクラックサイズは同一ではないか, もしくは破壊起点の位置が必ずしも軸方向最大主応力点, 最大水素濃度点ではなかったことを示している。

そこで  $\gamma$ を求めるためにFig.5.1のプロット中で最も水素割れが生じやすかった試験片6本, 言い換えると各  $\sigma_p(\text{peak})$ レベルで  $H_s^*(\text{peak})$ が最も小さかった●で示した6本の試験片に着目した。これらは, 最も水素割れが生じやすい条件のデータであり, 最大主応力点 (= 最大水素濃度点) に同程度の大きなマイクロクラックが存在したと考えられる。そのとき, この6点に対して式(5.12)が成立する。Fig.5.2に, この6データから  $\gamma$ を求めた結果を示す。6つのデータの  $\sigma_p(\text{peak})$ と  $H_s^*(\text{peak})$ が最も式(5.12)の関係に近かった  $\gamma$ は0.21であり, この値を本供試材の材料定数  $\gamma$ とした。

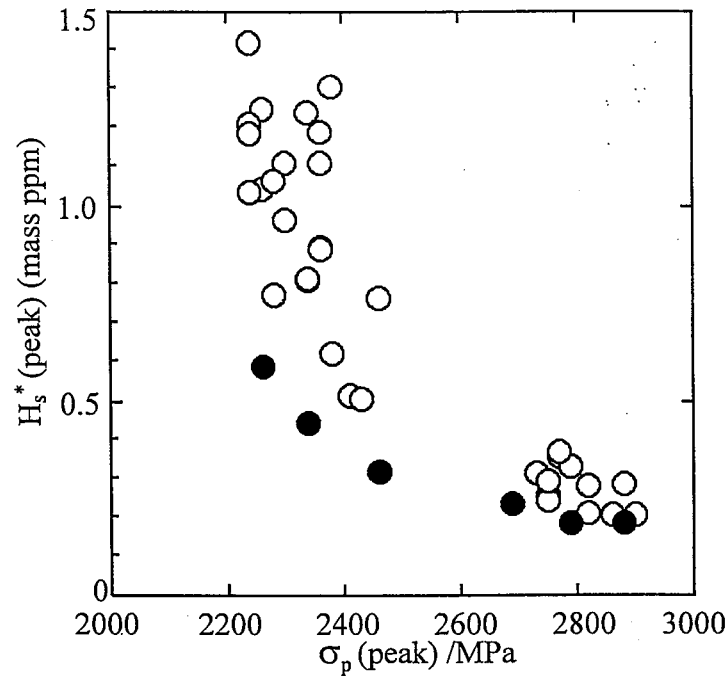


Fig. 5.1 Relationship between  $\sigma_p$  (peak) and  $H_s^*$  (peak) in results of stepwise hydrogen embrittlement test.  
 $\sigma_p$  (peak) : Peak value of principal stress distribution in axial-direction.  
 $H_s^*$  (peak) : Peak value of diffusible hydrogen content distribution in specimen.  
 ● : Data used for calculation of  $\gamma$  in Fig. 5.2.

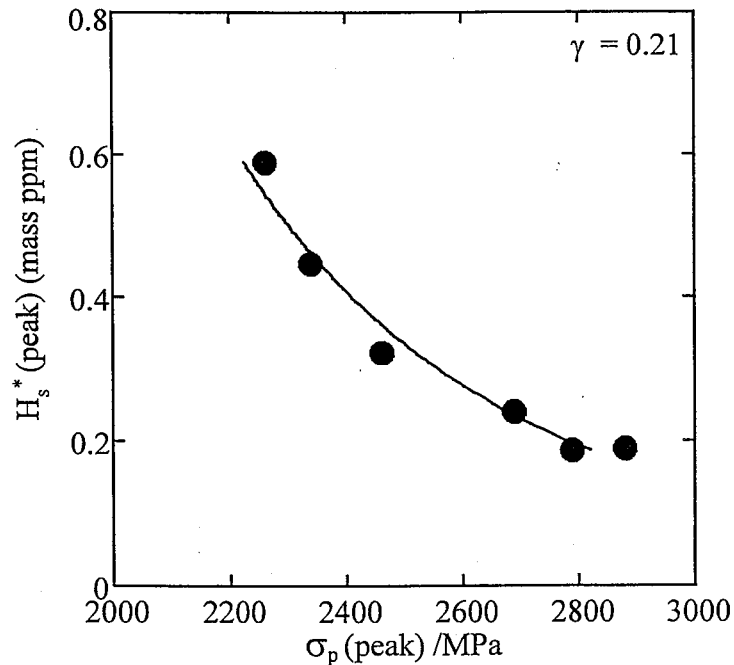


Fig. 5.2 Calculated result of  $\gamma$  and approximation curve obtained by least square method.  $\gamma$  was calculated on the condition that  $\sigma_p(\text{peak}) H_s^*(\text{peak})^\gamma = \text{constant}$ . The data used in the calculation are indicated in Fig. 5.1 by ●. These were selected as the minimum  $H_s^*(\text{peak})$  under the same  $\sigma_p$  (peak) levels in the stepwise test results.

### 5.3.2 $m$ および $\Sigma_u$ の決定

$\gamma$  を0.21として式(5.5)から $\Sigma_{w,cr}$ を求め、4.4.4節で示した最尤法により $m$ および $\Sigma_u$ を決定した。その結果 $m$ は18、 $\Sigma_u$ は1885MPaであった。ここで、第4章と同様に破壊基本体積 $V_0$ は $1\text{mm}^3$ 、破壊プロセスゾーン $V_f$ は軸方向最大主応力値の80%以上の領域とした。

Fig.5.3にステップワイズ試験により得られた41本の試験片の累積破壊頻度を、 $\gamma=0.21$ 、 $m=18$ 、 $\Sigma_u=1885\text{MPa}$ のときの $\Sigma_{w,cr}$ に対してワイブルプロットした結果を示す。実験結果はほぼ1直線上にプロットされ、 $\Sigma_{w,cr}$ はほぼワイブル分布を呈することが示された。

### 5.3.3 形状の異なる試験片での水素割れ感受性評価

ここまで $\gamma$ 、 $m$ 、 $\Sigma_u$ を求めるために用いたステップワイズ試験結果は応力集中係数 $K_t$ が4.9の試験片で得られたものであった。Bereminモデルにおいては、力学的条件によらず、ワイブル応力の分布が材料固有となるので、本研究で提案した水素濃度分布を組み入れたBereminモデルの考え方が正しければ、 $\Sigma_{w,cr}$ は試験片形状に依存せず、 $K_t$ が4.9の場合と同じ分布を呈すると期待される。それを確認するためには種々の試験片形状について、 $K_t=4.9$ の試験片の場合と同様に多数の試験片を用いてステップワイズ試験を行い、水素割れ破断限界を求めることが必要となる。しかし、その実験には非常に長時間を要するため、本研究では定荷重水素割れ感受性試験で求めた12条件での限界拡散性水素濃度のデータを利用する手法を検討した。以下にその手法について述べる。

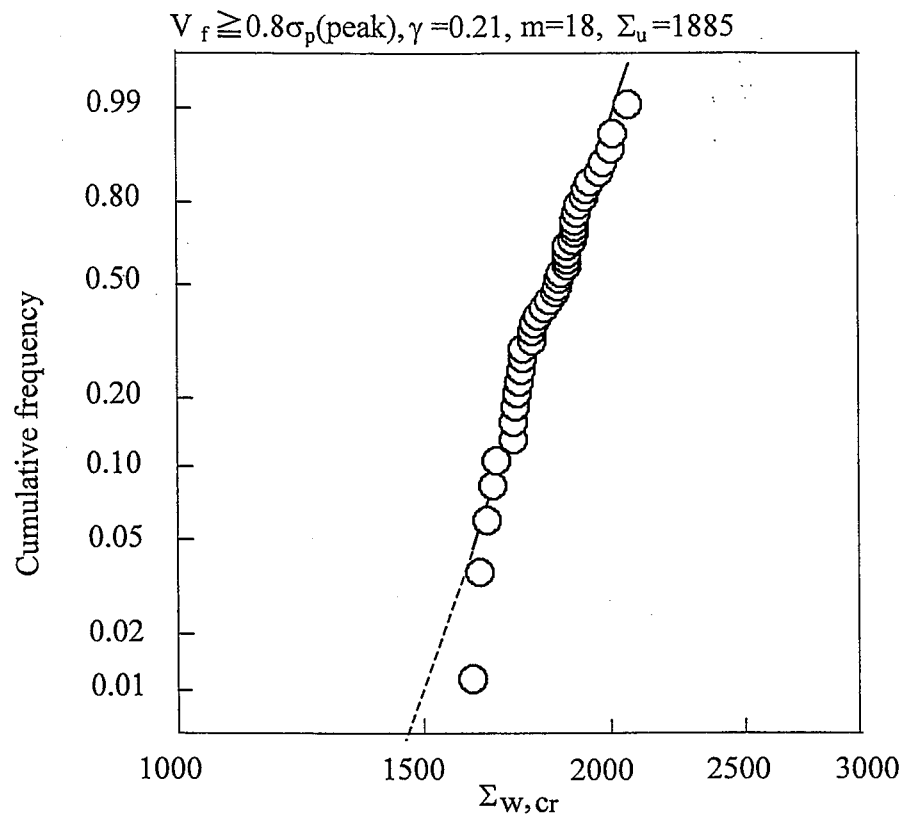


Fig. 5.3 Cumulative distribution of parameter  $\Sigma_{w, cr}$  in stepwise test.

まず、Hcデータについて考える。限界拡散性水素濃度Hcは、定荷重水素割れ感受性試験においては試験片が破断しない最大の水素濃度と定義されるが、Bereminモデルでは、破断しない条件を考えることはできず、破断確率の極めて小さい破断下限界近傍のデータとして取り扱うこととする。Kt=4.9の条件での破断限界データから求めた材料定数 $\gamma$ およびmを使用して、応力集中係数や負荷応力レベルの異なる12条件のHcデータの破壊確率をBereminモデルにより評価したときに、破壊確率が同一となれば、どのKtの試験片についても破壊限界分布は同一に定まると判断できる。

そこで、試験片の破壊確率を $F_0$ とおき、式(5.4)および式(5.5)に着目する。破壊確率 $F_0$ のときの $\Sigma_{w,cr}$ を $\Sigma_{w,cr}(F=F_0)$ とし、破壊に寄与する応力 $\sigma$ を軸方向主応力 $\sigma_p(\text{element})$ 、破壊に寄与する水素量を $H^*(\text{element})$ とすると、式(3.1)と式(5.5)より、

$$\begin{aligned}\Sigma_{w,cr}(F=F_0) &= \left[ \frac{1}{V_0} \int_{V_f} \left\{ \sigma_p(\text{element}) H^*(\text{element})^\gamma \right\}^m dV_f \right]^{\frac{1}{m}} \\ &= H^\gamma \left[ \frac{1}{V_0} \int_{V_f} \left( \sigma_p(\text{element}) \left\{ \exp\left( -\frac{\Delta\sigma_h(\text{element})\Delta V}{RT} \right) \right\}^\gamma \right)^m dV_f \right]^{\frac{1}{m}} \\ &\equiv H^\gamma \Sigma_\sigma\end{aligned}\tag{5.13}$$

となる。 $F_0$ が一定であれば、 $\Sigma_{w,cr}(F=F_0)$ は試験条件によらず一定となり、このとき、試験片中の平均水素濃度Hの $\gamma$ 乗とパラメータ $\Sigma_\sigma$ は反比例することがわかる。すなわち、Hcデータの破壊確率が一定であれば、 $Hc^\gamma$ とパラメータ $\Sigma_\sigma$ が反比例の関係となる。

Fig.5.4に $Hc^\gamma$ と $\Sigma_\sigma$ の関係を示す。図中の曲線は $Hc^\gamma$ と $\Sigma_\sigma$ が反

比例の関係であると仮定したときの実験結果と最も相関係数の高い近似曲線である。 $Hc^{\gamma}$ と $\Sigma_0$ は、 $K_t=4.9$ のステップワイズ試験結果から求めた $\gamma=0.21$ および $m=18$ を用いた場合に、 $K_t$ に依存せずほぼ反比例の関係となった。このことから、 $Hc$ データの破壊確率はほぼ同一であり、水素割れ破断限界分布は $K_t$ が異なる場合でもほぼ同一と判断できる。よって、水素濃度分布の影響を組み入れたBereminモデルを用いることにより、力学的に異なる条件でも、統一的な水素割れ感受性評価が可能であることが示された。

逆にある破壊確率 $F$ を考えたときに、式(5.13)を利用すると、Fig.5.5に例を示すような等破壊確率線が描ける。この図が、Fig.1.2で示した、水素割れ感受性評価結果の模式図に相当する。この図を用いると、任意の環境および力学的条件下で、部材の破壊確率を簡便に評価・予測することができる。

#### 5.4 考察-ステップワイズ試験結果から求めた $\gamma$ および $m$ の妥当性の検討-

前節では、ステップワイズ試験により採取した水素割れ破断限界データのうち、もっとも水素割れしやすかった試験片の結果のみを用いて $\gamma$ を求め、0.21を得た。そしてその $\gamma$ を用いて、ステップワイズ試験結果より $m=18$ を求め、 $Hc^{\gamma}$ と $\Sigma_0$ が反比例の関係となることを示した。本節では、逆に、 $Hc^{\gamma}$ と $\Sigma_0$ が反比例の関係に最も近くなる $\gamma$ と $m$ を求め、前節で得られた値と比較することにより、前節で求めた $\gamma$ および $m$ の妥当性を検証する。

まず、ステップワイズ試験結果を用いて、 $\gamma$ を0.15から0.30まで

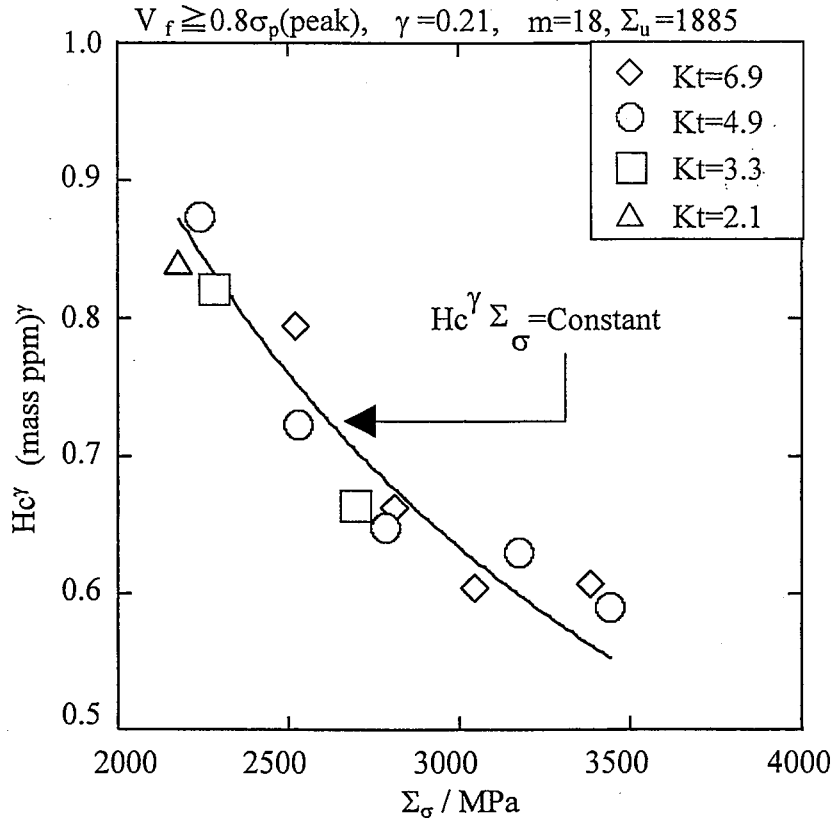


Fig. 5.4 Evaluation results of critical hydrogen embrittlement condition by Beremin model considering effect of hydrogen content distribution. The line in the figure is the approximation curve under the condition that  $Hc^\gamma$  is in inverse proportion to parameter  $\Sigma_\sigma$ .

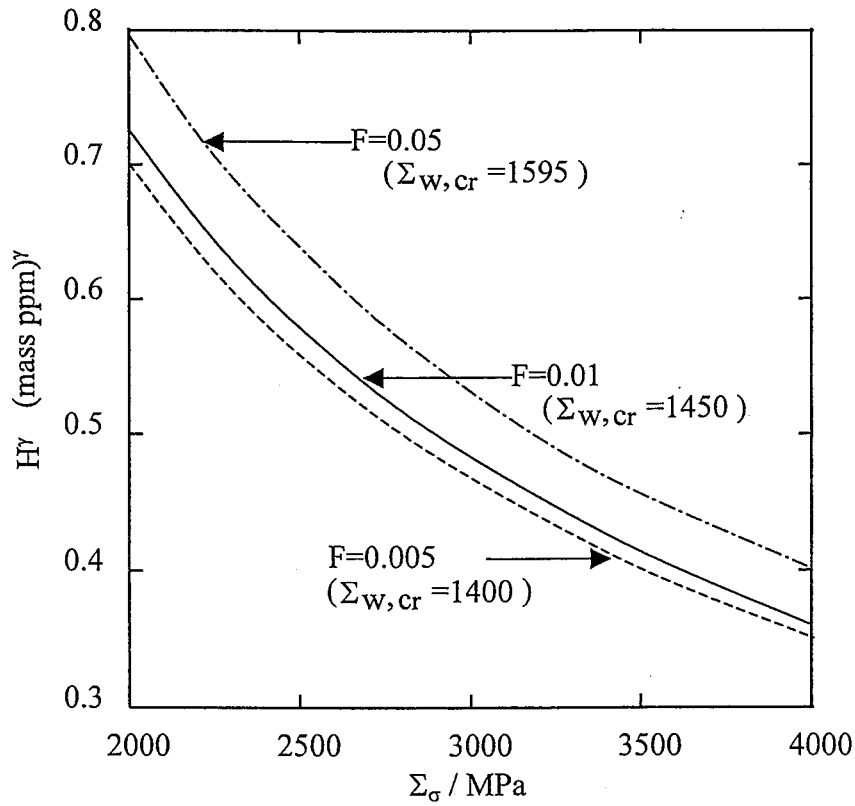


Fig. 5.5 Estimation results for probability of hydrogen embrittlement fracture of steel used in this paper by Beremin model considering effect of hydrogen content distribution.  $F$  denotes the probability of hydrogen embrittlement fracture in a specimen as predicted by this model.

の種々の値としたときの $m$ をそれぞれ求めた。Fig.5.6に $\gamma$ を変化させたときの $m$ の変化を示す。 $\gamma$ が大きくなるにつれて $m$ は小さくなった。これらの $\gamma$ と $m$ を用いて、 $Hc^{\gamma}$ と $\Sigma_o$ の関係が反比例であるとしたときの両者の相関係数 $R$ を調査した。Fig.5.7に $\gamma$ を増加させたときの $R$ の変化を示す。 $\gamma$ が0.23～0.25のときに相関係数 $R$ は最も高く0.96程度であった。この結果より、 $Hc^{\gamma}$ と $\Sigma_o$ の関係が最も反比例に近くなる $\gamma$ は0.24程度といえる。ステップワイズ試験結果から求めた $\gamma$ の値0.21は、 $\gamma$ 0.24よりもやや小さかった。しかし、 $\gamma$ が0.21のときの相関係数 $R$ は0.94で $\gamma$ が0.24のときの0.96と同程度であった。

別の検証として、 $\gamma$ を0.21と固定したときに $Hc^{\gamma}$ と $\Sigma_o$ の関係が最も反比例に近くなる $m$ を求めた。Fig.5.8に $m$ の変化に伴う $R$ の変化を示す。 $\gamma=0.21$ では、 $m=14$ のときに $R$ が最大となり、 $Hc^{\gamma}$ と $\Sigma_o$ の関係が最も反比例に近くなることがわかる。この $m$ はステップワイズ試験結果より求めた $m=18$ とはわずかに異なるが、 $R$ はほぼ同等であった。

以上の結果から、前節で求めた $\gamma=0.21$ および $m=18$ は、 $Hc^{\gamma}$ と $\Sigma_o$ が反比例の関係に最も近くなるときの $\gamma$ および $m$ とほぼ同じで、 $Hc^{\gamma}$ と $\Sigma_o$ の相関も同程度であることが明らかとなった。よって、前節において、水素割れ感受性は適正に評価されていると判断した。

ところが、 $\gamma$ が0.21より小さくなると $Hc^{\gamma}$ と $\Sigma_o$ の相関係数 $R$ は急激に小さくなり、適正な水素割れ感受性評価ができなくなる。一方、 $m$ の変化に対する $R$ の変化は小さい。そのためBereminモデルにより水素割れ感受性を評価するためには、 $\gamma$ を精度よく求め



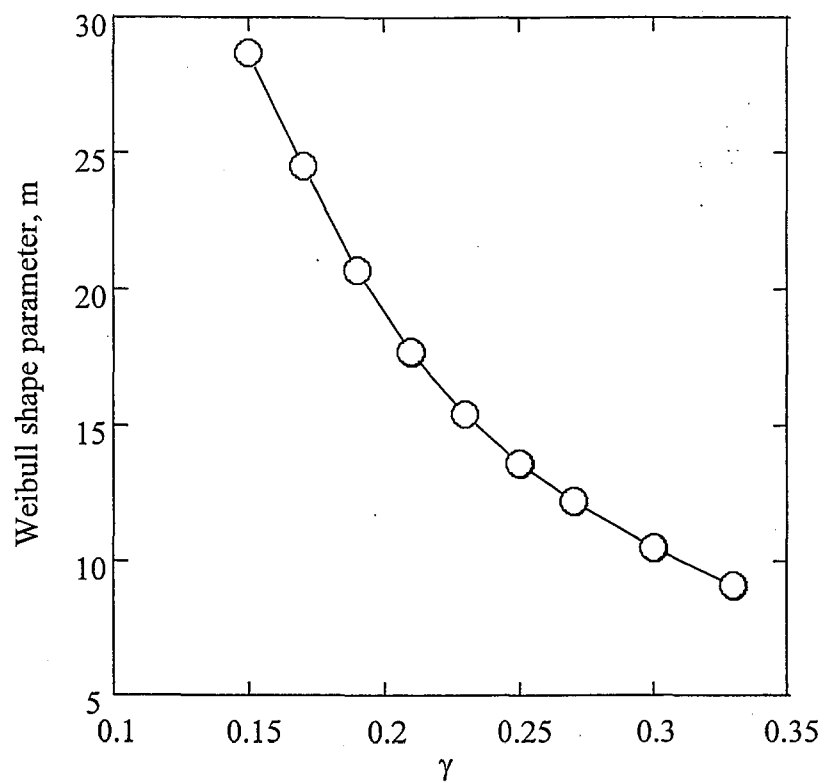


Fig. 5.6 Relationship between parameter  $\gamma$  and Weibull shape parameter  $m$ .

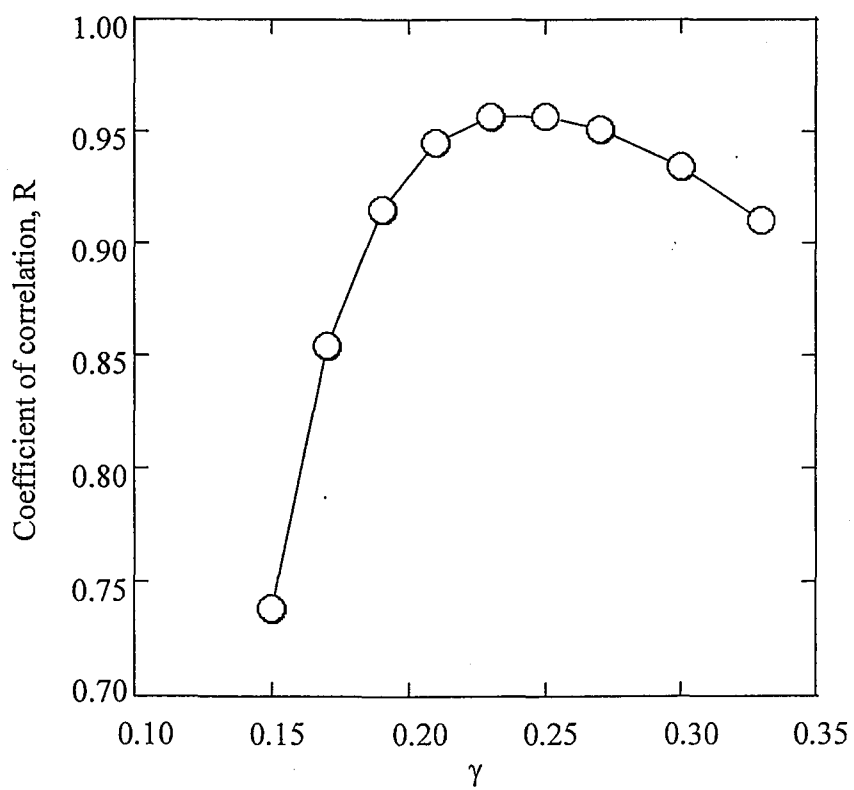


Fig. 5.7 Effect of parameter  $\gamma$  on coefficient of correlation  $R$  when  $Hc^{\gamma}\Sigma_{\sigma}=\text{constant}$ .

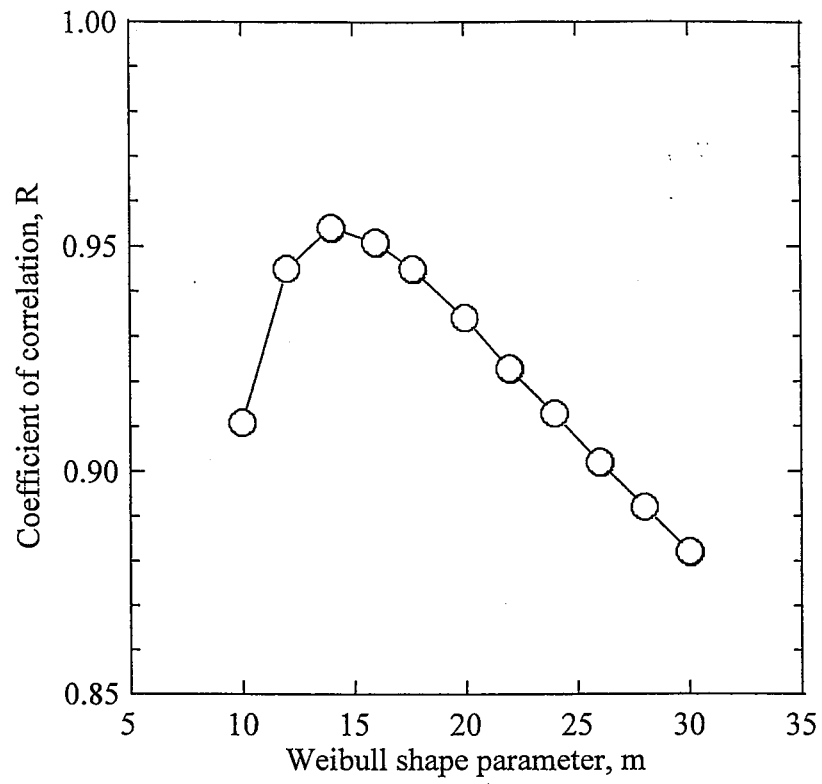


Fig. 5.8 Effect of Weibull shape parameter  $m$  on coefficient of correlation  $R$  when  $Hc\gamma\Sigma_\sigma = \text{constant}$  under  $\gamma=0.21$ .

ることが重要となる。本研究のようにステップワイズ試験により得られる水素割れ破断限界分布のデータと、種々の条件下での $H_c$ が得られれば、 $H_c'$ と $\Sigma_0$ から $\gamma$ を適正に求めることは可能であるが、実用的にはそのような多量のデータ採取は困難である。Bereminモデルによる水素割れ感受性評価には1水準の試験条件での水素割れ破断限界分布のデータは必要不可欠であるため、今後、そのデータもしくは簡単な実験から $\gamma$ を精度よく求める手法について、詳細に検討することが必要である。

## 5.5 Bereminモデルによる水素割れ感受性評価における今後の課題

水素濃度分布の影響を考慮したBereminモデルは、力学的条件が異なる場合でも統一的な超高強度鋼の水素割れ感受性評価が可能であることを示したが、この手法を汎用的に使用するためには解決すべき課題がある。本節では、これらの項目についてまとめる。

### 課題1：水素割れ破壊限界データ採取方法

Bereminモデルによる水素割れ感受性評価を行うためには、水素割れ破断限界データを多数採取し、パラメータ $\gamma$ および $m$ を求めることが必要である。水素割れ破壊限界データは、本研究ではステップワイズ試験にAE計測を組み合わせた試験により求めた。しかし、この方法を汎用手法として採用することは、ステップワイズに応力を上昇させる機構のついた装置やAE計測装置が必要であること、およびAE計測可能な比較的静かな環境下での試験を行わなければならないなどの理由から困難であり、比

較的容易な試験法の検討が必要である。

ひとつの候補として、低ひずみ速度試験(SSRT)が挙げられる。SSRTを行う装置は比較的普及しており、試験も簡便である。しかし、問題点としては、Table 1.4(c)に挙げたように、破断限界のひずみ速度依存性が定量評価されていない点である。この問題は、試験片内の水素濃度分布や、割れ発生から破断までの応力上昇量がひずみ速度に依存して変化することに起因している。この問題点を解決するために、最近寺崎ら<sup>19)</sup>によって種々の検討がなされており、例えばひずみ速度  $10^{-5}/s$  以下の領域で破断限界応力がほぼ一定になることが見出されている。このような知見を積み重ねることにより、SSRTを水素割れ破断限界データ採取に使用できることが期待される。

もうひとつの候補として、定荷重水素割れ感受性試験において破断したデータを有効活用することが挙げられる。定荷重水素割れ感受性試験で得られる10点前後のデータのうち、評価に使用できるデータは、限界拡散性水素濃度1点のみである。現在のところ、破断した試験片においては、水素割れ限界条件(最初の旧 $\gamma$ 粒界割れが発生した時点)での拡散性水素濃度分布を精度よく予測や測定できないため、水素割れ感受性評価には使用できない。破断試験片においても、試験中の拡散性水素濃度分布の時間変化を定量的に精度よく予測することによって、水素割れ限界条件を定量的に把握できれば、定荷重水素割れ感受性試験も水素割れ破断限界データ採取の有効な手段となる。今後、そのような検討も行われると期待される。

また、別の問題点として、Fig. 4.10に示したように試験方法に

より水素割れ破断限界が異なる場合があることも挙げられる。実部材の使用環境を十分に考慮して、それに応じた試験手法を選定することが必要となる可能性がある。

## 課題2： $\gamma$ の求め方

本研究では供試材の $\gamma$ はステップワイズ試験において最も水素割れしやすかったデータを用いて求めた。その手法により得られた $\gamma$ の値0.21により、水素割れ感受性は適正に評価されたと判断した。しかし、ステップワイズ試験結果から常に適正な水素割れ感受性評価が可能な $\gamma$ が得られることは確認されていない。今後、種々の鋼種に対して、 $\gamma$ を適性かつ簡便に求めるため手法の検討を行う必要がある。

## 課題3：Bereminモデルによる水素割れ感受性評価結果と実使用環境での暴露試験による遅れ破壊評価結果との対応の確認

水素濃度分布の影響を組み入れたBereminモデルによる水素割れ感受性評価が有用であるかどうかは、最終的には実環境で暴露試験を行った材料について評価を行い、Bereminモデルを用いて得られた評価結果と、暴露試験結果を比較して判断する必要がある。現在、(独)物質・材料研究機構と(独)建築研究所が中心となってF11T～F15Tのボルトを用いて実環境暴露試験を実施中<sup>20)</sup>である。例えばその材料を用いてBereminモデルにより求めた水素割れ破断限界分布を求め、暴露試験結果と対応させれば、本手法を用いた水素割れ感受性評価の妥当性が確認できると考えられる。

## 課題4：Bereminモデルによる水素割れ感受性評価の適用

## 可能範囲の明確化

超高強度鋼の適用検討範囲は今後ますます拡大されると予想される。そのため、水素割れの危険性のある部材は高力ボルト以外にも種々考えられる。それらの部材が使用される環境は、本研究で検討した、環状ノッチ付丸棒試験片に引張応力を負荷した条件と全く異なる力学的条件（例えば曲げモーメント負荷条件）である場合も考えられる。そのような条件下でも、Bereminモデルによる統一的な水素割れ感受性評価が可能であるか否かを検討し、本手法の適用可能範囲を明確にする必要がある。

## 5.6 結言

脆性破壊靱性評価に用いられるBereminモデルに水素濃度分布の影響を組み入れた水素割れ感受性評価手法を考案し、TS1400MPa級鋼のステップワイズ試験での水素割れ感受性を評価した。さらに、定荷重水素割れ感受性試験により得られた限界拡散性水素濃度 $H_c$ のデータを利用して、本手法により力学的条件が変化した場合にも統一的な水素割れ感受性評価が可能であるかどうかを検証し、下記の結果を得た。

(1) 水素割れ感受性試験における試験片の破壊確率 $F$ は、現在までに提唱されている水素割れのメカニズムに照らすと、

$$F \cong 1 - \exp \left\{ - \left( \frac{\Sigma_{w,cr}}{\Sigma_u} \right)^m \right\} ; \quad \Sigma_{w,cr} = \left[ \frac{1}{V_0} \int_{V_f} (\sigma H^r)^m dV_f \right]^{\frac{1}{m}}$$

$$\text{ここで, } \Sigma_u = \sigma_u H_u^\gamma, \sigma_u = \sqrt{\frac{\pi \Gamma E}{1-\nu^2}} \left( \frac{\beta-1}{\alpha} \right)^{\left(\frac{1}{m}\right)}, m=2(\beta-1),$$

$E$  : ヤング率,  $\nu$  : ポアソン比,  $\Gamma$  : 表面エネルギー

$H_u, \gamma, \alpha, \beta$  : 材料定数

で表され,  $\Sigma_{w,cr}$  が  $\Sigma_u$  と  $m$  を母数とするワイブル分布を呈することが導かれた。 $\gamma$  は水素濃度の影響を取り入れるために導入した係数で, 実験データから求める必要がある。

本手法を用いて実験により求めた TS1400MPa 級鋼の水素割れ破断限界  $\Sigma_{w,cr}$  を評価したところ,  $\gamma=0.21$ ,  $\Sigma_u=1885$ ,  $m=18$  であり,  $\Sigma_{w,cr}$  はほぼワイブル分布を呈することが確かめられた。

(2) 本手法において, 試験片の破壊確率  $F$  が  $F_0$  である時,

$$\begin{aligned} \Sigma_{w,cr}(F=F_0) &= \left[ \frac{1}{V_0} \int_{V_f} \left\{ \sigma_p(element) H^*(element)^\gamma \right\}^m dV_f \right]^{\frac{1}{m}} \\ &= H^\gamma \left[ \frac{1}{V_0} \int_{V_f} \left( \sigma_p(element) \left\{ \exp\left( -\frac{\Delta\sigma_h(element)\Delta V}{RT} \right) \right\}^\gamma \right)^m dV_f \right]^{\frac{1}{m}} \\ &\equiv H^\gamma \Sigma_\sigma = \text{constant} \end{aligned}$$

が成り立ち, 試験片中の平均水素量  $H$  の  $\gamma$  乗とパラメータ  $\Sigma_\sigma$  は反比例の関係となることを示した。破壊確率がほぼ同一と考えられる12条件の限界拡散性水素濃度データに関して, ステップワイズ試験結果より求めた  $\gamma$  と  $m$  を用いて  $Hc^\gamma$  と  $\Sigma_\sigma$  の関係性を評価した結果, 両者は応力集中係数に依存せずほぼ反比例の関係となることが示された。この結果は, (1) で示した水素割れ破断限界  $\Sigma_{w,cr}$  の分布が応力集中係数に依存せず同一であること

も示している。

さらに、ステップワイズ試験結果より求めた  $\gamma = 0.21$  は、 $Hc^\gamma$  と  $\Sigma_o$  がもつとも反比例に近い関係となる  $\gamma = 0.24$  よりもやや小さかったが、両  $\gamma$  から得られる水素割れ感受性評価結果はほぼ同等であり、 $\gamma = 0.21$  は妥当な値であることが示された。

これらの結果から、水素濃度分布の影響を組み入れた Beremin モデルにより、力学的に異なる条件でも一義的な水素割れ感受性評価が可能であると結論した。



## 参考文献

- 1) F.M. Beremin : A Local Criterion for Cleavage Fracture of a Nuclear Pressure Vessel Steel, Metall. Mater. Trans. A, 14A(1983), pp.2277-2287.
- 2) F. Mudry : A Local Approach to Cleavage Fracture, Nucl. Eng. Des., 105(1987), pp. 65-76.
- 3) F. Minami, A. Brückner-Foit, D. Munz and B. Trollidenier : Estimation Procedure for the Weibull Parameter Used in the Local Approach, Int. J. Fract., 54(1992), pp. 197-210.
- 4) F. Minami, C. Ruggieri, M. Ohata and M. Toyoda : Evaluation of Specimen Geometry Effect on Brittle Fracture Resistance Based on the Local Approach, J. Soc. Mater. Sci. Jpn., 45(1996), pp. 544-551. (in Japanese)
- 5) A.R. Troiano : The Role of Hydrogen and Other Interstitials in the Mechanical Behavior of Metals, Trans. ASM, 52(1960) pp. 54-80.
- 6) R. A. Oriani and P. H. Josephic : Equilibrium Aspects of Hydrogen-Induced Cracking of Steels, Acta Mater., 22(1974), pp. 1065-1074.
- 7) P. G. Bastien : Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture, New York, Interscience Pub. Inc., (1959), P. 311.
- 8) P. G. Bastien and P. Azou : Compt. Rend. Acad. Sci., 232(1951), p. 1845.
- 9) M. R. Louthan, G. R. Caskey, J. A. Donovan and D. E. Rawl : Hydrogen Embrittlement of Metals, Mater. Sci. Eng., 10(1972), pp. 357-368.
- 10) M. R. Louthan, Jr. : Effects of Hydrogen on the Mechanical Properties of Low Carbon and Austenitic Steels, Hydrogen in Metals, ASM, (1974), p. 53.
- 11) J. P. Hirth and B. Carnahan : Hydrogen Adsorption at Dislocations and Cracks in Fe, Acta Metall., 26(1978), pp. 1795-1803.
- 12) F. Nakasato and F. Terasaki : A Few Experiment for Delayed Fracture in Steels,

- Mechanism of Delayed Fracture by Hydrogen, The Iron and Steel Institute of Japan, The Japan Institute of Metals and Japan Society for the Promotion of Science, (1975), pp.165-178. (in Japanese)
- 13) F.Nakasato : Study of Microstructure of Steels and Delayed Fracture, Doctor's thesis in the University of Toyko, (1987). (in Japanese)
  - 14) M. Nagumo and K. Miyamoto : Microscopic Process of Failure and Mechanism of Hydrogen Embrittlement of Iron, J. Jpn. Inst. Met., 45(1981), pp.1309-1317. (in Japanese)
  - 15) C.D.Beachem : A New Model for Hydrogen-Assisted Cracking (Hydrogen "Embrittlement"), Metall.Trans., 3(1972), pp.437-451.
  - 16) M. Nagumo, T.Yagi and H. Saitoh : Deformation-Induced Defects Controlling Fracture Toughness of Steel Revealed by Tritium Desorption Behaviors, Acta Mater., 48(2000), pp. 943-951.
  - 17) M. Nagumo : Function of Hydrogen in Embrittlement of High-strength Steels, ISIJ Int., 41(2001), pp. 590-598.
  - 18) Murakami, H. Konishi, K. Takai and Y. Murakami : Acceleration of Superlong Fatigue by Hydrogen Trapped by Inclusions and Elimination of Conventional Fatigue Limit, Tetsu-to-Hagané, 86(2000), pp. 777-783. (in Japanese)
  - 19) S. Terasaki and K. Tsuzaki : Estimation of Embrittlement Susceptibility by SSRT in a Hydrogen-Charged Steel, CAMP-ISIJ, 15(2002), p.1260. (in Japanese)
  - 20) Building Research Institute and The Japan Iron and Steel Federation : The Report of the Committee for Establishment of Evaluation Method for Super High Strength Bolts, (2004). (in Japanese)

## 第6章 総括

超高強度鋼の大気腐食環境下での実用化促進のためには遅れ破壊特性評価法を確立することが重要である。遅れ破壊が問題となる高力ボルト等の実部材は形状、寸法、応力集中係数、負荷応力が種々異なる。そのため、力学的条件が異なる場合でも統一的に遅れ破壊特性が評価できる評価手法を確立することが望まれている。また、遅れ破壊特性の評価には、鋼材への水素の侵入・吸蔵特性と、鋼材の水素に対する抵抗力すなわち水素割れ感受性の2つの因子を評価することが必要である。本研究は、以上の評価すべき因子のうち、部材の形状・寸法などの力学的に異なる条件でも統一的に水素割れ感受性を評価できる手法を確立することを目的とした。

種々の検討の結果、脆性破壊靱性評価の分野で用いられるローカルアプローチを導くBereminモデルに水素濃度の影響を組み入れた手法により、目標とする水素割れ感受性評価が可能となることを示した。

本研究により得られた主要な結果は以下の通りである。

- (1) TS1400MPa級鋼の水素割れは旧 $\gamma$ 粒界割れを起点とし、旧 $\gamma$ 粒界割れ発生支配型の破壊であることを確認した。また、割れ発生位置は必ずしも引張軸方向最大主応力点とは限らず、引張軸方向最大主応力の80%以上の領域に分布していた。
- (2) 拡散性水素濃度、負荷応力および応力集中係数 $K_t$ が

種々に異なる試験片に対して、水素割れ感受性をこれまでに提案されているパラメータ(負荷応力と限界拡散性水素濃度もしくは軸方向最大主応力と拡散性水素濃度最大値)を用いて評価した。その結果、負荷応力 $\sigma(\text{ave.})$ と限界拡散性水素濃度 $H_c$ で評価した場合は、 $\sigma(\text{ave.})$ および $H_c$ は $K_t$ が大きいほど低くなった。一方、試験片内の軸方向最大主応力 $\sigma_p(\text{peak})$ と拡散性水素濃度最大値 $H_c^*(\text{peak})$ で評価した場合は、 $\sigma_p(\text{peak})$ および $H_c^*(\text{peak})$ は $K_t$ が大きいほど高くなった。すなわち、いずれのパラメータを用いた評価においても力学的条件に依存して水素割れ感受性評価結果は変化した。

また、試験片の直径および応力集中係数が異なるがノッチ底近傍の応力分布を同一にした条件で水素割れ感受性評価を行った結果、拡散性水素濃度と破断時間の関係がほぼ一致した。

これらの結果から、従来のパラメータは水素割れ感受性を評価するのに充分でなく、試験片内の応力分布を取り入れる必要性が伺えた。

- (3) 水素割れ感受性評価に応力分布の影響を取り入れるために、脆性破壊靱性評価の分野で用いられているローカルアプローチ手法(Bereminモデル)を適用することを試みた。その際の水素割れ破壊限界分布データを取得するため、ステップワイズ応力増加型水素割れ感受性試験を考案した。

ステップワイズ試験により得られたデータに対し、Bereminモデルのワイブル応力 $\sigma_w$ を応力評価パラメータ、破壊プロセスゾーンに集積した拡散性水素濃度の平均値 $Hc^*(ave.)$ を水素濃度評価パラメータとして水素割れ感受性評価を行ったところ、 $\sigma_w$ を求めるために必要なワイブル形状パラメータ $m$ を文献値の16とした場合、水素割れ破断限界は $\sigma_w$ と $Hc^*(ave.)$ により、応力集中係数 $Kt$ に依存せずに整理された。この結果から、Bereminモデルを用いた確率論的な考え方を水素割れ感受性評価に導入することの妥当性がうかがえた。しかし、ステップワイズ試験により得られた実験結果から求めた $m=46$ を用いて評価した場合、水素割れ破断限界時の $\sigma_w$ および $Hc^*(ave.)$ は $Kt$ が大きいほど高くなるという結果になった。この原因として、試験片内の水素濃度分布の評価が不十分であったことが考えられた。

- (4) Bereminモデルを水素割れ感受性評価に適用するために、遅れ破壊における脆化のメカニズムとして現在提案されている3つの説に照らし、水素濃度分布の影響を組み入れる方法を考案した。

具体的には、脆化原因が水素による鉄の原子間凝集力の低下とする場合には、従来のBereminモデルにおける鋼の表面エネルギー $\Gamma$ が水素濃度の上昇により低下すると考えて、拡散性水素濃度 $H$ のときの表面エネルギー $\Gamma_H$ を

$$\Gamma_H = \Gamma \left( \frac{H_{u1}}{H} \right)^{2\gamma_1} \quad H_{u1}, \gamma_1 : \text{材料定数}$$

とした。一方，脆化原因が水素による転位の易動度の上昇もしくは原子空孔の増加とする説に対しては，転位や原子空孔がマイクロクラックの発生原因と考えられている炭化物周囲に集積することにより，鋼材中に発生するマイクロクラック寸法が水素の増加とともに大きくなると考える。この場合，炭化物寸法  $c$ ，拡散性水素濃度  $H$  のときのマイクロクラック寸法  $C_H$  を

$$C_H = c \left( \frac{H}{H_{u2}} \right)^{2\gamma_2} \quad H_{u2}, \gamma_2: \text{材料定数}$$

とした。

上記のいずれの場合においても，この手法では，試験片の水素割れ破壊確率  $F$  は，試験片形状や応力集中係数に依存せず，

$$F \cong 1 - \exp \left\{ - \left( \frac{\Sigma_{w,cr}}{\Sigma_u} \right)^m \right\} \quad ; \quad \Sigma_{w,cr} = \left[ \frac{1}{V_0} \int_{V_f} (\sigma H^\gamma)^m dV_f \right]^{\frac{1}{m}}$$

$$\text{ここで, } \Sigma_u = \sigma_u H_u^\gamma, \sigma_u = \sqrt{\frac{\pi \Gamma E}{1-\nu^2}} \left( \frac{\beta-1}{\alpha} \right)^{\left( \frac{1}{m} \right)}, m = 2(\beta-1),$$

$E$ : ヤング率,  $\nu$ : ポアソン比,  $\Gamma$ : 表面エネルギー,

$H_u (= H_{u1} \text{ or } H_{u2})$ ,  $\gamma (= \gamma_1 \text{ or } \gamma_2)$ ,  $\alpha, \beta$ : 材料定数

と表され， $\Sigma_{w,cr}$  が  $\Sigma_u$  と  $m$  を母数とするワイブル分布を呈することが導かれた。 $\gamma$  は水素濃度の影響を取り入れるために導入した係数で，実験データから求める必要がある。

(5) 応力集中係数 4.9 の試験片を用いてステップワイズ試験により求めた TS1400MPa 級鋼の水素割れ破断限界分布を

上記手法により評価した結果， $\gamma$  は0.21となり， $\Sigma_{w,cr}$  は  
 $\Sigma_u = 1885$  と  $m=18$  を母数とするワイブル分布を呈した。

(6) 水素濃度分布の影響を組み入れたBereminモデルにおいて，破壊確率  $F$  が  $F_0$  のとき，

$$\begin{aligned}\Sigma_{w,cr}(F = F_0) &= \left[ \frac{1}{V_0} \int_{V_f} \left\{ \sigma_p(element) H^*(element)^\gamma \right\}^m dV_f \right]^{\frac{1}{m}} \\ &= H^r \left[ \frac{1}{V_0} \int_{V_f} \left( \sigma_p(element) \left\{ \exp \left( - \frac{\Delta \sigma_h(element) \Delta V}{RT} \right) \right\}^\gamma \right)^m dV_f \right]^{\frac{1}{m}} \\ &\equiv H^r \Sigma_\sigma = \text{constant}\end{aligned}$$

が成り立つことを示した。一方，定荷重水素割れ感受性試験の限界拡散性水素濃度 ( $Hc$ ) データについて，ステップワイズ試験結果より求めた  $\gamma$ ， $\Sigma_u$  および  $m$  を用いて  $Hc^\gamma$  と  $\Sigma_\sigma$  を評価した結果，両パラメータは応力集中係数によらずほぼ反比例の関係を示し，おおよそ上記の関係が成立した。この結果から，水素割れ破断限界分布は  $\Sigma_{w,cr}$  で評価した場合に，試験の力学的条件に依存せず同一となると判断できた。また，上記の関係から破壊確率  $F$  のときの当破壊確率線が求まり，任意の環境および力学的条件下で部材の破壊確率を簡便に評価・予測することが可能となる。

一方， $Hc^\gamma$  と  $\Sigma_\sigma$  が最も反比例に近い関係となる  $\gamma$  を求めた結果， $\gamma$  は0.24となり，ステップワイズ試験結果から求めた  $\gamma$  よりもやや大きい値となった。しかし， $Hc^\gamma$  と  $\Sigma_\sigma$  が反比例の関係となるときの相関係数は， $\gamma = 0.24$  の時に0.96，0.21の時

に0.94とほぼ同じで非常に高く、ステップワイズ試験により得られた $\gamma$ は妥当であることが示された。

以上の結果から、脆性破壊靱性評価に対するBereminモデルに水素濃度分布の影響を組み入れることによって、力学的条件が異なる場合でも一義的に水素割れ感受性を評価できることが明らかとなった。

この手法を今後汎用的に使用するためには、水素割れ破断限界分布データの採取方法や暴露試験結果との対応等の検討課題が残されているが、課題解決のための研究も行われつつある。本研究により提案された評価方法は、超高強度鋼の遅れ破壊評価法が確立される際の基礎となる評価法として活用されることが期待される。



## 本論文に関連する発表論文

1. 高強度鋼における水素割れ感受性の評価パラメータ  
: 高木周作, 井上忠信, 原徹, 早川正夫, 津崎兼彰, 高橋稔彦: 鉄と鋼, 86(2000), pp. 689-696.
2. Weibull 応力による高強度鋼の水素割れ感受性評価  
: 高木周作, 井上忠信, 津崎兼彰, 南二三吉: 日本金属学会誌, 65(2001), pp. 1073-1081.
3. 高強度鋼の水素割れ感受性評価における Weibull 形状パラメータの決定方法  
: 高木周作, 井上忠信, 津崎兼彰, 南二三吉: 日本金属学会誌, 65(2001), pp. 1082-1090.
4. Local Approach for Evaluation of Hydrogen Embrittlement Fracture of High Strength Steel  
: S.Takagi, T.Inoue, K.Tsuzaki, and F.Minami: Proceedings of International Symposium on Today and Tomorrow in Science and Technology of Welding and Joining (7WS), Kobe, Japan, (2001), pp. 1159-1164.
5. Local Approach 的手法による高強度鋼の水素割れ感受性評価  
: 高木周作, 寺崎聡, 井上忠信, 津崎兼彰, 南二三吉: 溶接学会論文集, 22(2004), pp. 125-131.
6. A New Evaluation Method of Hydrogen Embrittlement Fracture for High Strength Steel by Local Approach  
: S.Takagi, S.Terasaki, T.Inoue, K.Tsuzaki, and F.Minami: ISIJ International, 45(2005), pp. 263-271.

## 謝辞

本研究を遂行するに当り、終始丁寧なご指導を賜りました大阪大学大学院工学研究科 南二三吉教授に深く感謝いたします。また、本論文のとりまとめに際し、有益なご助言をいただきました、大阪大学大学院工学研究科 豊田政男教授、西本和俊教授、廣瀬明夫助教授、大畑充助教授に厚く御礼申し上げます。

また、本研究内容を学位論文にまとめることを許可いただきましたJFEスチール(株)前スチール研究所長 藤井徹也博士、現スチール研究所長 影近博博士および薄板研究部長 細谷佳弘博士に御礼申し上げます。

本研究は、著者が(独)物質・材料研究機構 超鉄鋼研究センターにおいて遂行されている超鉄鋼プロジェクト(STX-21)に構造材料特別研究員として派遣されていた1998年5月から2001年7月の間に主に実施したものです。その間、そして現在に至るまで終始懇切なるご指導いただき、学位取得に関して種々のご配慮いただきました超鉄鋼研究センター副センター長 津崎兼彰博士に深く感謝の意を表します。また、井上忠信博士にはFEM解析について多大なご協力をいただき、寺崎聡氏(石川島播磨重工業(株)より構造材料特別研究員として派遣)には水素濃度分布を考慮したBereminモデルの構築に関して議論・協力いただきました。原敬博士、早川正夫博士には、研究当初の分析機器および実験装置立ち上げ時にお世話になり、さらに研究内容に関する議論をいただきました。皆様に心より感謝いたします。さらには、種々の観点から研究内容に関し議論いただきました(独)物質・材料研究機構 高橋稔彦博士、松岡三郎博士、住友金属工業(株)主任研究員 櫛田隆弘博士、エヌケーケー条鋼(株)研究開発部長 白神哲夫博士、神奈川工科大学機械工学科講師 松山晋作博士、上智大学大学院理工学研究科教授 萩原行人博士、実験に際し精力的にご協力いただきました(独)物質・材料研究機構 広田ゆり子様にも御礼申し上げます。

その他にも多くの方のご協力、ご助言をいただきました。改めて皆様に御礼申し上げます。

最後に、本研究の遂行に対し、惜しみなく協力してくれた家族に感謝いたします。

2005年3月 高木 周作



