

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)	髙木,周作
Citation	大阪大学, 2005, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/23445
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

高本周作

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	12
ц Ц	可能とする手法に関する研究と問題点	
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		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γ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		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	2.1 試験片内の応力分布解析方法	59
3.2	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	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	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	64
	感受性評価結果	
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	3.1 ワイブル応力の計算方法	76
4.3	3.2 水素濃度評価パラメータ	77
4.3	3.3 σw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	4.1 水素濃度分布の時間変化の計算方法	80
4.4	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	4.4.2.1 低応力負荷条件(初期負荷応力702MPa)	83
4	1.4.2.2 高応力負荷条件(初期負荷応力982MPa)	85
4.4	4.3 ステップワイズ試験結果	90
4.4	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σ _{w,cr} の決定方法	92
4.4	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	93
	による水素割れ感受性評価結果	

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	95
	諸因子の影響-	
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		102
参	考文献	104

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	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	113
超高強度鋼の水素割れ感受性評価	
5.3.1 yの決定手法	113
5.3.2 mおよびΣ _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γ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
第6章 総括	132
本論文に関連する発表論文	138

謝辞

- iii -

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(peak) :最大主応力位置での炭化物サイズ

size of cementite at maximum principal stress point

Hc :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

Hc*(ave.):限界拡散性水素濃度 Hc 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 Hc

Hc*(element):限界拡散性水素濃度 Hc 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

Hc*(peak):限界拡散性水素濃度 Hc 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 Hc

:拡 散 性 水 素 濃 度

Η_D

diffusible hydrogen content in specimen

- iv -

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

Kt :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。 :材料の破壊基本体積 reference volume of fracture unit

- v -

V.	:破壊	プロセスゾ	・ ーンの体 積	
----	-----	-------	----------	--

volume of fracture process zone

ΔV :鋼中の水素の部分モル体積

partial molar volume of hydrogen in α -Fe

γ :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

σ(ave.) :試験片最小断面の平均負荷応力

average applied stress at minimum cross sectional area

- σ_{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
- **σ**_b :静水 圧 応 力

hydrostatic stress

σ_h(peak):静水圧応力最大値

peak value of hydrostatic stress

Δσ_h(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

σ_{nB} :切欠き引張強さ

tensile strength of notched specimen

σ_。:軸方向主応力

principal stress in axial-direction

- vi -

σ₀(peak):最大主応力值。

peak value of principal stress in axial direction

 σ_p (element):各要素の軸方向主応力

principal stress in axial-direction in each element used in FE-analysis

σ_u :ワイブル尺度パラメータ Weibull scale parameter

σ w : ワイブル応力

Weibull stress

σw.cr :破壊限界時のワイブル応力

critical Weibull stress at brittle fracture

Σ₁:ワイブル尺度パラメータ

Weibull scale parameter in the Beremin model considering effect of hydrogen content distribution

Σ_{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

- vii -

: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。

Σσ

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CO₂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¹⁾。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¹⁾。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²⁾。遅れ破壊は水素脆化の一種 であり,松山³⁾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⁴⁾は 鉄鋼材料の水素による材質劣化現象についてTable1.2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

-1-

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

.

Table 1.1 Classification of delayed fracture in broad sense³⁾

Table 1.2 Terms for mechanical property degradation of steels caused by hydrogen⁴⁾.

Tensile strength level of steel	Term
Ultra high strength (TS \geq 980MPa)	Delayed fracture
High strength (980MPa>TS≧490MPa)	Sulphide cracking Sulphide corrosion cracking Sulphide stress corrosion cracking
Normal strength (490MPa>TS)	Hydrogen cracking Hydrogen embrittlement Hydrogen induced embrittlement Hydrogen induced cracking Blister



Fig. 1.1 Classification of mechanical property degradation of steels caused by hydrogen⁴).

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^{2,5)}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²⁾。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Table1.3に示したような研究・開発がある⁶⁻²⁶⁾。

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

--4--

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

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

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いては,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

Table1.4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^{17,27-30)}とその特徴および問題点を示す。

Table1.4(a)に示すJIS原案法²⁷⁾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¹⁷⁾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²⁸⁾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²⁹⁾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³⁰⁾や山崎らの評価法¹⁷⁾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

-7-

量で評価し,その吸蔵量を制御して試験を行っている。

Table1.4(d)に示 す櫛田の評価法³⁰⁾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。

Table1.4(e)に示 す山 崎らの評価法¹⁷⁾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 Hc)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Heを評価指標としている。そして,HcがHe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

-8-

Table 1.4	Conventional	evaluation	methods f	for	delayed frac	cture.

(a) Delay	ed fracture	evaluation	method	for ultra	high	strength	steels	proposed	to J	IS ²⁷⁾ .	
					0	U		* · · F · · · · ·			

Criteria	Critical fracture stress, Fracture stress at time after test starts
Specimen dimensions	Rectangular specimen with notch Dimensions of specimen (unit : mm) 45° R = 0.1 10 above 70
Test conditions	 Constant stress is applied to specimens. Hydrogen is charged in specimens by soaking in acid during the tests. Acid : Aqueous solution containing HCl and CH₃COONa, pH = 2 Load : Constant stress of various levels by bending Testing time : Max. 240h even if specimen does not fracture
Problems	 Influence of dynamic conditions (ex. specimen dimensions, applied stress conditions) on evaluation results 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.)

(b) Method standardized by	FIP (Federation	Internationale	de la Precontrainte) ²⁸⁾	
······································	(-

Criteria	Critical fracture stress, Fracture stress at time after test starts
Specimen dimensions	Prestressed steels with length over 300mm
Test conditions	 Constant load is applied to specimens while charging hydrogen by soaking in alkali during tests. Alkali : Aqueous solution containing 20% NH₄SCN. Testing temperature : 323K Length of part soaked in the solution : 200mm Load : Constant stress of various levels by tension Testing time : Max. 200h even if specimen does not fracture.
Problems	 Influence of dynamic conditions (ex. specimen dimensions, applied stress conditions) of the test on evaluation results Corrosion conditions in test are very different from atmospheric corrosion conditions.

Table 1.4 Conventional evaluation methods for delayed fracture.

(c) SSRT (Slow Strain Rate Technique) me	ethod ²⁹⁾ .
--	------------------------

(c) SSRT (Slow Shall Rate Teeninque) method 7.		
Criteria	Critical fracture stress, Fracture stress at a time after test starts	
Specimen dimensions	Depending on aims of test	
Test conditions	 Tensile test is conducted with special low strain rate of about 10⁻⁶/s. Hydrogen is charged by various methods as follows Cathode hydrogen charging during test Soaking in various solutions during test Cathode hydrogen charging before tensile test (hydrogen evolution is protected by plating of Cd or Zn.) 	
Problems	 lems 1. Influence of dynamic conditions (ex. specimen dimensions, applied stress conditions) of the test on evaluation results 2. Influence of strain rates on evaluation results 	

(d) Method proposed by Kushida³⁰.

Criteria	Critical fracture stress > Stress applied to bolts	
Specimen dimensions	Round bar specimen with circumferential notch Dimensions of specimen : (Unit : mm) $1.42 \downarrow r^{R=0.1}$ $\phi 6.66$	
	Stress concentration factor: 5	
Test conditions	 Constant load is applied to specimens after hydrogen cathode charging. Conditions of hydrogen cathode charging 0.1mA/cm as hydrogen permeation factor Diffusible hydrogen content of about 0.1ppm Ex. In 3%NaCl aqueous solution, -1500mV vs Ag/AgCl electrode Load and testing time Constant load for 200h. Increase of 100MPa if specimen does not fracture in 200h. This process is repeated until specimen fractures. Definition of critical fracture stress Average stress between maximum unfractured stress and minimum fractured stress 	
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 Takahashi¹⁷⁾.

Criteria		Critical diffusible hydrogen content obtained by hydrogen embrittlement testDiffusible hydrogen content absorbed in a specimen obtained by cyclic corrosion test
est	Specimen dimensions	Round bar specimen with circumferential notch Dimensions of specimen : Stress concentration factor : 3.5
Hydrogen embrittlement t	Test conditions	 Constant stress is applied to specimen, after hydrogen is charged and Cd is plated to protect hydrogen evolution. Conditions of cathode hydrogen charging Solution : Aqueous solution containing 3%NaCl 1L+ NH₃SCN 3g Hydrogen content : Various contents controlled by current density and charging time Current density : 0.05~1.00mA/cm² Hydrogen charging time : 6~24hr Conditions of Cd plating Cd(BF₄) : 240g/L, NH4(BF₄)₂ : 60g/L, H₃BO₄ : 27g/L Voltage : 4~6V Load 0.9 times tensile strength of a round specimen without a notch Definition of critical diffusible hydrogen content Maximum diffusible hydrogen content among unfractured specimens
	Specimen dimensions	No information
Cyclic corrosion test	Test conditions	Spraying 5mass% NaCl water solution on specimen for 30 days by cycle described below: $\int_{0}^{2} \int_{0}^{100} \frac{100}{40} \frac{100}{-20^{\circ}C} \frac{100}{60\% RH} \frac{100}{60\% RH} \frac{100}{95\% RH} \frac{100}{95\% RH} \frac{100}{-20} \frac{100}{-20^{\circ}C} $
Problems Influence of dynamic conditions		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も明らかではない。

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³¹⁾ 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。

-12-

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^{17,32-34)}。

B:一度 旧 γ 粒 界 割 れが発 生 すると必 ず破 断 する¹⁷⁾。

野末はAおよびBから,水素割れは最初の旧γ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³⁵⁻⁴⁶⁾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-direction³¹).

Beremenモデル³⁵⁻³⁶⁾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 $\sigma_{w,er}$ 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⁴⁷⁾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

-15-



Parameter for evaluation of stress

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靭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

- T. Maki : Possibilities of Futher Increase in Strength of Steels, Bull. Iron Steel Inst. Jpn., 3(1998), pp. 781-786. (in Japanese)
- S. Matsuyama : Delayed Fracture, (The Nikkan Kogyo Shimbun, LTD., Tokyo), (1989), pp. 25-66. (in Japanese)
- 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)
- N. Bandyopadhyay, J. Kameda and C. J. McMahon, Jr : Hydrogen-Induced Cracking in 4340-Type Steel : Effect of Composition, Yield Strength, and H₂ Pressure, Metall. Trans. A, 14A(1983), pp. 881-888.
- 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.
- F. Nakasato and F. Terasaki: Delayed Fracture Characteristics of Tempered Bainitic (B_m-type) and Tempered Martensitic Steels, Tetsu-to-Hagané, 61 (1975), pp. 856-868.

(in Japanese)

- 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/mm², 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/mm² 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)

-20-

- 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 Absorbtion 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),

-22-

pp. 65-76.

- 37) F. Minami, A. Brückner-Foit, D. Munz and B. Trolldenier : Estimation Procedure for the
 Weibull Parameter Used in the Local Approach, Int. J. Fract., 54(1992), pp. 197-210.
- 38) F. Minami, C. Ruggiieri, 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. Ruggiieri, 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.Troiano¹⁾, W.J.Barnettら²⁾およびH.H.Johnsonら³⁾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⁴⁾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¹⁻³⁾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。

-25-
その結果,水素割れ起点は旧 γ 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 γ 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40µm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 γ 粒界割れが発生した後に 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⁵)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 γ 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^{6,7)},S35C鋼^{7,8)},ASTM A-490鋼⁹⁾, AISI4340鋼¹⁰⁾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 γ 粒界割れが発生しやすくなる¹¹⁾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。

-26-

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 ッ 粒 径 は 17 μ 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 カーひずみ曲 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

-27-

С	Si	Mn	Р	S	Cr	Mo	Fe
0.40	0.24	0.81	0.020	0.007	1.03	0.16	bal.

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



Fig. 2.1 Optical microstructure of steel used.



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

-28-

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¹²⁾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Kt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Ktと負荷応 カ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Ktは,西田¹³⁾の提唱する式(2.2)を用いて 評価した。

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

ここで, θ 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, Kt(0)はノッチ開 き角 0°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 σ_{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. (Hc; mass ppm)

			Stress concentration factor Kt					
			2.1	3.3	4.9	6.9		
Applied stress for minimum cross section area (net stress)	Tensile strength of notched specimen, σ_{nB}	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¹⁴⁾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^{15,16)}。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

-31-



Fig. 2.4 Procedure of constant load hydrogen embrittlement test⁴).



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 μ 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 γ 粒界割れが観察されなかったため126 μ Vとした。

2.2.4 未破断試験片中の旧γ粒界割れの確認方法

未破断試験片中の旧γ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気的に除 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γ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 γ 粒界割れ以外の 部分はディンプル破面となり, 旧 γ 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 γ 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 γ 粒界割れ以外の部分が擬へき開破面 となり, 旧 γ 粒界割れ発生箇所の特定に非常に労力を要する。 そこで, 旧 γ 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うおびひずみ分布は,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 0.97~2.47µm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1µm程度とした。また,要素寸法を1µmから 10µm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_p)-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 σ_{nB} の条件(Fig.2.7)および0.47 σ_{nB} の条件 (Fig.2.8)ともにKtが大きくなるにつれて,H_D-t曲線は低水素側 ヘシフトしたが,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 σ_{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 σ_{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_p- t曲線におよぼす負荷応力の影響を示す。H_p- 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_p-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_p-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

-36-



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 $0.47\sigma_{nB}$.





の結果⁵⁻¹¹⁾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 σ_{nB} , H_D=0.47ppm 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 γ 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 γ 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 σ_{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 γ 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 γ 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 γ 粒 界 割 れ発 生 箇 所 は少 ないが, 一箇 所 の 旧 γ 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

-39-



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 = 0.47ppm. 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. σ (ave.): applied stress, t: time to fracture, H_D: diffusible hydrogen content IG: Intergranular, QC: Quasi-cleavage, MVC: Multiple void coalescence (=dimple). 旧 γ 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 Π γ 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 Π γ 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 γ 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 γ 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⁴⁾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 γ 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。

-42-

2.4 考察-超高強度鋼の水素割れの特徴-

山 崎ら⁴⁾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

Troiano¹⁻³⁾や山崎ら⁴⁾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γ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¹⁷⁾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γ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 γ 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 γ 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(σ_p)分布および静水圧応力(σ_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(σ_p , σ_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 σ_{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0.60σ_{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γ粒界割れ位 置の定量的な特定は行っていないが,旧γ粒界割れはシアーリ ップのすぐ内側に発生していた。シアーリップの幅は,Kt=4.9の 試験片では約100~150μm, Kt=2.1の試験片では約350~ 450μm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

-44-



- Fig. 2.12 Effect of applied stress under Kt = 4.9 on (a) distribution of principal stress in axial-direction and hydrostatic stress and (b) principal strain in axial-direction.
 - σ_p : principal stress in axial-direction (without solid mark).
 - σ_h : hydrostatic stress (with solid mark).
 - $\boldsymbol{\epsilon}\;$: principal strain in axial-direction.



Fig. 2.13 Effect of Kt 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.

 σ_{p} : principal stress in axial-direction (without solid mark).

- σ_h : hydrostatic stress (with solid mark).
- ϵ : principal strain in axial-direction.



Fig. 2.14 Difference of fracture surfaces between samples at (a) Kt = 4.9 and (b) Kt = 2.1. Applied stress of both specimens is $0.60\sigma_{nB}$. Shear lip width of the specimen at Kt = 4.9 is approximately 100 to 150µm and that of the Kt = 2.1 specimen is approximately 350 to 450µm. 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, 0.60σ_{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, 破断面の絞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γ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 σ_{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(σ_{i} (peak))および最大静水圧応力(σ_{n} (peak))はともに 試験片ノッチ底から210µm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 γ 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σ_p(peak)および σ_h(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 γ粒界割れ領域はノッチ底

-47-



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 230 μ m to 310 μ m.



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 $156\mu m$ to $231 \mu m$.



Fig. 2.17 Relationship between locations of hydrogen cracking area and distribution of principal stress in axial-direction (σ_p) and hydrostatic stress (σ_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 μ m ~ 310 μ m の 範 囲 に 位 置 して おり、 ノッチ 底 から210 μ m に ある σ_p (peak) および σ_h (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, Kt=4.9の試験片を用いて負荷応力を 0.40σ_nと0.60σ_n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(△)と試験片の破断時間 (○)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4)の結果と同じ傾向であった。したがって, TS1400MPa級 鋼も,山 﨑らの用 いた鋼 材と同 様 に,発 生した旧 v 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。

-50-



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 γ 粒界割れの有無を調査した。本研究で用 いた供試材が旧 γ 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 γ 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 γ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γ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 γ 粒界割れを起点とし、一度 旧 γ 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(Kt)および負荷応力が大きいほど,H_p-t

曲線は低水素側ヘシフトしたが、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 γ 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 γ 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γ粒 界割れが発生すると必ず破断する、旧γ粒界割れ発生支配 型であるといえる。

参考文献

- A. R. Troiano : The Role of Hydrogen and Other Interstitials in the Mechanical Behavior of Metals, Tras. ASM, 52(1960) pp. 54-80.
- 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.
- 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)

- K. Tsuboi, H. Yatabe and K. Yamada: Hydrogen Induced Cracking in High Strength Steel, Mater. Sci. Technol., 12(1996), pp. 400-404.
- M. Ishikawa, Y. Nakatani and K. Yamada : Hydrogen Transport and Cracking in Metals, (Ed. A. Turubul, London, Institute of Materials), (1995), p. 95.
- 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)
- 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)
- 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¹⁾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^{2,3)}。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⁴⁾や山崎ら⁵⁾によって提案さ れている。両方法の概要はTable1.4に示したとおり、完全に同 ーではないが、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⁶)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σ(ave.)と限界拡散性
 水素濃度Hc
- (b) 試験片内の引張軸方向最大主応力σ_p(peak)と最大集 積拡散性水素濃度Hc*(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 0.97~2.47μm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も濃度分布を生じ る。

J.Lufranoら⁷⁾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ると 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る。

-59-

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)⁶⁻⁹⁾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 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。

$$H^{*}(\text{element}) = H_{D} \exp\left\{\frac{-\Delta\sigma_{h}(\text{element}) \cdot \Delta V}{RT}\right\}$$
(3.1)

ここで、 Δ Vは鋼中の水素の部分モル体積で2x10⁻⁶m³/mol⁶⁻⁹⁾、 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、 $\Delta \sigma_h$ (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 σ_h (=(σ_{rr} + $\sigma_{\theta\theta}$ + σ_{zz})/3)の 値はFEM解析により求めた。ここで σ_{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、 σ_{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 σ_{nB}を負荷した時の限

-60-

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Hcと最大集積拡散性水素濃度 Hc*(peak)の関係を示す。Hcに対するHc*(peak)の比すなわち 水素集積率は2倍から5倍程度であり、Kt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、Kt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Hcにより整理した結果をFig.3.3に示 す。HcはKt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Kt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 σ_{nB} の条件では,Kt=3.3と4.9の試 験片でのHcの差は0.03ppm,Kt=4.9と6.9のHcの差は0.02ppm で共に小さかった。一方,負荷応力0.47 σ_{nB} の条件では,両条 件でのHc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Ktによって異なり,Ktが大き いほど負荷応力,Hc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。

-61-








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 Kt and applied stress on the maximum diffusible hydrogen content among unfractured specimens (Hc).

負荷応力とHcの関係がKt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γ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(≒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Ktが大きい ほど高いため、Ktが大きいほどHc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 $\sigma_p(peak)$ と集積した拡散性水素の最大濃度Hc*(peak)で整理 した結果を示す。水素割れ破断限界はKtが大きい程 $\sigma_p(peak)$, Hc*(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⁶⁾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、 $\sigma_p(peak)$ とHc*(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, σ_p(peak)とHc*(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, σ_n(peak)が等しくHc*(peak)の異なる2条件での

-64-









Fig. 3.5 Comparison between results of Fig. 3.4 and results obtained by Nozue⁶).

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、Ktが小さい条件の応力分布はKtが 大きい条件よりも応力の高い領域が広かった。高応力領域の 広いKt=4.9でのHc*(peak)は、Kt=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 y 粒界割れは、Fig.2.17 に示したように、軸方向主応力が σ_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,Kt=4.9の試験片に0.47 σ_{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 σ_{nB} と0.40 σ_{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Hc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

-66-



Fig. 3.6 Principal stress distributions in axial-direction (σ_p) with different stress concentration factors (Kt) 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 (Kt) of specimens. (unit: mm)

-67-







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 Hc 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σ(ave.)と限界拡散
 性水素濃度Hcを評価パラメータとした場合,水素割れ破断
 限界はKtが大きいほど低σ(ave.),低Hc領域に位置した。

一方,軸方向最大主応力 σ_p(peak)と最大集積拡散性 水素濃度Hc*(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Ktが大きいほど高 σ_p(peak),高Hc*(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Hc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

-69-

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

- Method of Measurement for Hydrogen Evolved from Steel Welds, JIS Handbook, (1990),
 Z 3118, pp. 260-264. (in Japanese)
- 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)
- 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)
- 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. 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)
- 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.
- 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¹⁾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²⁻³⁾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 f^{2-13} 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(σ_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

-72-

力 σ_{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 y 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 y 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

脆性破壊靭性評価を対象としたBereminモデル²⁻³⁾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

$$p(c) = \frac{\alpha}{c^{\beta}}$$
 $\alpha, \beta: 材 料 定 数 (但し \beta > 1)$ (4.1)

とおいている。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

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

ここで, E:ヤング率, Γ :表面エネルギー, ν :ポアソン比となり,

$$c > \frac{\pi \Gamma E}{(1 - \nu^2)\sigma^2} = \frac{A}{\sigma^2} \qquad (\underline{\mathbb{H}} \ \ \mathbf{L} \ \ \mathbf{A} = \ \frac{\pi \Gamma E}{1 - \nu^2} \qquad (4.3)$$

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 Voとし, Voに応力 σが一様に作用しているとすると, Voの破壊確 率 Fvo は,

$$F_{V_0} = \int_{c_{cr}}^{\infty} p(c)dc = \int_{\left\{\frac{A}{\sigma^2}\right\}}^{\infty} \frac{\alpha}{C^{\beta}} dc = \frac{\alpha}{\beta - 1} \left(\frac{\sigma}{\sqrt{A}}\right)^m$$
$$\approx 1 - \exp\left[-\frac{\alpha}{\beta - 1} \left(\frac{\sigma}{\sqrt{A}}\right)^m\right]$$
$$\equiv 1 - \exp\left[-\left(\frac{\sigma}{\sigma_u}\right)^m\right] \quad (\underline{B} \ \ \ \underline{U} \ \underline{m} = 2 \ (\beta - 1) \ , \ \sigma_u = \sqrt{A} \left(\frac{\beta - 1}{\alpha}\right)^{\left(\frac{1}{m}\right)} \quad (4.4)$$

となる。ここで, C_{er}は進展するマイクロクラックの最小長さ, mとo_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V₀の破壊確率F_{V0}を基に 最弱リンクモデルで決まると考える。すると,

$$F_{dV_{f}} = 1 - \left[1 - F_{V_{0}}\right]^{\left(\frac{dV_{f}}{V_{0}}\right)} = 1 - \left[\exp\left\{-\left(\frac{\sigma}{\sigma_{u}}\right)^{m}\right\}\right]^{\left(\frac{dV_{f}}{V_{0}}\right)}$$
$$= 1 - \left[\exp\left\{-\frac{dV_{f}}{V_{0}}\left(\frac{\sigma}{\sigma_{u}}\right)^{m}\right\}\right]$$
(4.5)

となり, 試験片全体の破壊確率Fは,

$$= 1 - \prod_{i} \left(1 - F_{dV_{f_{i}}} \right) = 1 - \prod_{i} \left[\exp\left\{ -\frac{dV_{f_{i}}}{V_{0}} \left(\frac{\sigma}{\sigma_{u}} \right)^{m} \right\} \right]$$
$$= 1 - \exp\left[\sum_{i} \left\{ -\frac{dV_{f_{i}}}{V_{0}} \left(\frac{\sigma}{\sigma_{u}} \right)^{m} \right\} \right]$$
$$= 1 - \exp\left[\int_{V_{f}} \left\{ -\frac{1}{V_{0}} \left(\frac{\sigma}{\sigma_{u}} \right)^{m} \right\} dV_{f} \right]$$
$$= 1 - \exp\left[\frac{-\frac{1}{V_{0}} \int_{V_{f}} (\sigma^{m}) dV_{f}}{\sigma_{u}^{m}} \right]$$
$$= 1 - \exp\left\{ -\left(\frac{\sigma_{w,cr}}{\sigma_{u}} \right)^{m} \right\}$$

となる。但し,

F

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

(4.6)

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 σ_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ouは材料定数であるため, ow, 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。

 $\sigma_{W} = \left[\frac{1}{V_{0}} \int_{V_{f}} (\sigma_{eff})^{m} dV_{f}\right]^{\frac{1}{m}}$ (4.8)

ここでV₀は材料の破壊基本体積,σ_{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 σ_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 σ_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 σ_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⁵⁾。本研究 では σ_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 σ_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1mm³とした。

σ_{eff}は,本研究で用いた供試材において水素起因の旧γ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σ_pとした。

V, は水素割れ起点である旧γ粒界割れが発生する領域に

-76-

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 γ 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 σ_pが最 大 主 応 力 σ_p(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¹⁾は, 0.34C-0.78Mn-0.01P-0.01S-0.28Si-0.13Ni-0.95Cr-0.20 Cu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/m²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,求ま った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、ow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*(ave.)を用い ることとした。

Hc*(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*(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 σ_wとHc*(ave.)による水素割れ感受性評価結果

Fig.4.1に σ_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Ktに依存せずに整理されている。この結果は、 σ_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¹¹⁾。

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 (σ_w) and Hc*(ave.). For the calculation of σ_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 $0.8\sigma_n$ (peak).

Hc*(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. 4.2 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^{14,15)}。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 µm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9x10⁻⁷cm²/s¹⁶⁾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702MPa(0.33 σ_{nB})~1543MPa(0.72 σ_{nB})程度までの広い範囲で求めた。702MPaを負荷してから1543MPa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982MPa(=0.47 σ_{nB})以下のデータを採取する際には初期負荷応力を702MPaとし、破断限界応力が982MPaを超える条件では初期負荷応力を 982MPa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 γ 粒 界割れ発生支配型の破壊であり,一度旧 γ 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 γ 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 加 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だけで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 σ_{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γ粒界割れが発生しないこ とを確認できる時間とする。旧γ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

-83-



- 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=∞,1) is1.206 mass ppm. Initial hydrogen content of 0.5 ppm in the specimen and hydrogen diffusion coefficient in Fe of 9 x 10⁻⁷ cm²/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 nth 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=12h,1) in Fig. 4.4 was used as H* (t=0,2) . H* (t=∞,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 982 MPa)

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*(ave.) was 0.845 ppm in this case.
 - H*(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 σ_{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 ロセスゾーン内で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,

-87-





H *(t,n): Diffusible hydrogen content accumulated at maximum hydrostatic stress point by n times load increment, where 't' denotes the loading time in nth 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=12h,1) in Fig. 4.7 was used as H* (t=0,2) . H* (t=∞,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 $\sigma(ave.)$ 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*(ave.)と $\sigma(ave.)$ の関係を示す。図中の〇はKt=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Hc 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 破断限界は〇と△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。Troiano¹⁷⁾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 γ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。

-90-



- 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, Hc, and H_f. (b) shows the relationships between $\sigma(ave.)$ and H_s*(ave.) Hc*(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 .
 - Hc : Maximum diffusible hydrogen content among unfractured samples in constant loading test.
 - Hc*(ave) : Average diffusible hydrogen content in fracture process zone in sample with Hc.
 - 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 カ σ_{w.cr}の 決 定 方 法

ステップワイズ試験結果よりmおよびσ_{w,cr}を求める際には南 ら¹¹⁾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。

$$F = \frac{i - 0.5}{N}$$
(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….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 m₀を用 いて σ_{w.cr}(i) (i=1~N)を計 算 する。
- (3) σ_{w,cr} (i)は式 (4.6)に示 すmとσu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σ_{w,cr}(i) (i=1~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m₀の絶対値の差が0.01よりも小さければ,m=m₀
 を採用するが、そうでなければ求まったmを用いてσ_{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mk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、mk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 カ 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。

Casel: 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Ktが高いほど高 σ_w かつ高 Hc*(ave.)領域に位置し,水素割れ破断限界はKt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, σ_w とHc*(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, σ_wとHc*(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σ_wとHc*(ave.)



Fig. 4.11 Distribution of critical Weibull stress($\sigma_{w,cr}$) obtained by stepwise tests. The H_s *(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^{*}(ave.) and Weibull stress (σ_w). For the calculation of σ_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 σ_p (peak).

Hc*(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(σ_w)と log(Hc*(ave.))の相関係数Rは0.94であり、Kt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Kt依存性 は大きい。Fig.4.14にlog(σ_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、Kt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、 σ_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Kt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 σw 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 ow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





Hc*(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. 4.14 Effect of Weibull shape parameter(m) on coefficient of correlation (R) between Hc*(ave.) and σ_w .

-96-

ていた。

そこで,本章で求めた σ_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, σ_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 σ_p (peak) 以上の主応力を示す領域にあった。ここでは0.8 σ_p (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 σ_p (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 σ_{nB} でKt=2.1~6.9の条件での σ_{*} に およぼすV_fの影響を示す。 σ_{W} は、V_fを σ_{p} (peak)の一点としたとき より、0.95 σ_{p} (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 σ_{p} (peak)以下の領域まで拡大した 場合、 σ_{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 σ_{W} が V_f内の(σ_{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= $\alpha \times \sigma_{p}$ (peak)としたときの $\alpha \ge \alpha^{m}$ 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、 (σ_{p})^mの積分値である σ_{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 σ_{W} はV_fを

-97-


Fig. 4.15 Effect of fracture process zone (V_f) on Weibull stress (σ_w).





 σ_p : Principal stress in axial-direction.

 σ_p (peak) : Peak value of principal stress in axial-direction.

 $\sigma_{n} \ge 0.80\sigma_{n}$ (peak)の領域とした条件でほぼ収束する。

- 方, V_f はプロセスゾーンでの平均拡散性水素濃度 Hc*(ave.)にも影響をおよぼす。Fig.4.17に負荷応力0.60 σ_{nB} で Kt=2.1~6.9の条件に対するHc*(ave.)と V_f の関係を示す。 Hc*(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*(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*(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 $\Delta V=2x10^{-6}m^3/mol$ 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, $\Delta V=1.2x10^{-6}m^3/mol^{18}$ 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*(ave.)は $\Delta V=2.0x10^{-6}m^3/mol$ 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702MPaを負荷した条件







- Fig. 4.18 Evaluation results of critical hydrogen embrittlement condition by Hc^{*}(ave.) and Weibull stress (σ_w), where partial molar volume of hydrogen in Fe (ΔV) is 1.2 x 10⁻⁶m³/mol. σ_w was calculated under the condition of m =46 and fracture process zone (V_f) $\geq 0.8\sigma_p$ (peak).
 - Hc*(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 (σ_p) and of hydrogen content at notch cross section in sample with Hc. Calculation conditions are Kt = 4.9, applied stress = 702MPa, and diffusible hydrogen content = 0.52 ppm.

Hc*(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 σw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) σ_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σ_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。

- (2) ow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 σ_wとHc*(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Ktが高いほど高 σ_w,高Hc*(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。

-103-

参考文献

- 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.
- F. M. Beremin : A Local Criterion for Cleavage Fracture of a Nuclear Pressure Vessel Steel, Metall. Mater. Trans. A, 14A(1983), pp. 2277-2287.
- F. Mudry : A Local Approach to Cleavage Fracture, Nucl. Eng. Des., 105(1987), pp. 65-76.
- F. Minami, A. Brückner-Foit, D. Munz and B. Trolldenier : Estimation Procedure for the Weibull Parameter Used in the Local Approach, Int. J. Fract., 54(1992), pp. 197-210.
- 5) F. Minami, C. Ruggiieri, 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)
- C. S. Weisner : The 'Local Approach' to Cleavage Fracture Concepts and Applications, An Abington Publishing Special Report, (1996).
- 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

-104-

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)
- 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. Ruggiieri, 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¹⁻²⁾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¹⁻⁴⁾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 σ_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Ktの増加に伴って σ_w , Hc*(ave.)ともに高い領域に遷移 し、 σ_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⁵⁾によって提唱され,Orianiら⁶⁾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⁷⁻¹⁵⁾が,水素割れのメカニズム に言及したものとしては,Beachem¹⁵⁾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) 原子空孔濃度增加説

この説は,南雲により提唱された説¹⁶⁻¹⁷⁾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Γ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Γ_Hを,

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,

$$c > \frac{\pi \Gamma E}{(1 - \nu^2)\sigma^2 (\frac{H}{H_{u_1}})^{2\gamma_1}} \equiv A \frac{(H_{u_1}^{\gamma_1})^2}{(\sigma H^{\gamma_1})^2} \quad (\underline{H} \ \underline{L} \ A = \frac{\pi \Gamma E}{1 - \nu^2}$$
(5.2)

ここで, E: ヤング率, ν: ポアソン比となる。破壊の基本体積 V₀中の拡散性水素濃度がHで, そこに応力 σが作用しているとすると, V₀の破壊確率 F_{V0}は,

$$F_{V_0} = \int_{C_{cr}}^{\infty} p(c)dc = \int_{\left\{A \frac{(H_{u_1}\gamma_1)^2}{(\sigma H^{\gamma_1})^2}\right\}}^{\infty} \frac{\alpha}{C^{\beta}}dc = \frac{\alpha}{\beta - 1} \left(\frac{\sigma}{\sqrt{A}} \left(\frac{H}{H_{u_1}}\right)^{\gamma_1}\right)^m$$

-109-

$$\equiv 1 - \exp\left[-\left(\frac{\sigma}{\sigma_u} \left(\frac{H}{H_{u_1}}\right)^{\gamma_1}\right)^m\right]$$

$$= (\beta - 1)^{\left(\frac{1}{m}\right)}$$

但しm=2(β-1),
$$\sigma_u = \sqrt{A} \left(\frac{p-1}{\alpha}\right)^{(m)}$$
 (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ou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,

となる。ここで,

$$\Sigma_{w,cr} = \left[\frac{1}{V_0} \int_{V_f} \left(\sigma H^{\gamma_1}\right)^m dV_f\right]^{\frac{1}{m}}$$
(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 Σ_{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 σ 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 Σ_{u1} に 加えて γ_1 を決定する必要がある。 γ_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

-110-

する旧 γ 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¹⁸⁾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 Γ は水 素 濃 度 に依 存 せずー 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

-111-

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,

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

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

ここで, E:ヤング率, Γ:表面エネルギー, v:ポアソン比 であり, 式 (5.7)を変形して,

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

$$F \simeq 1 - \exp\left\{-\left(\frac{\Sigma_{w, c_r}}{\Sigma_{u_2}}\right)^m\right\} \quad (E \ U, \ \Sigma_{u_1} = \sigma_u H_{u_2}^{\gamma_2}$$
(5.9)

ここで,

$$\Sigma_{w,cr} = \left[\frac{1}{V_0} \int_{V_f} (\sigma H^{\gamma_2})^m dV_f\right]^{\frac{1}{m}}$$
(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, γ_1 および H_{u1} が, 各 $\alpha \gamma_2$ と H_{u2} に置き換えられた式である。 γ_2 と H_{u2} の絶対値は, γ_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, γ および H_u と標記する。

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 γ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 γ を決定する必要があり、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、 σ H^{γ}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、 γ 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 (σ_p (peak))位置であり、その位置に存在した炭化物の サイズc(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*(peak)とすると、式(5.2)より、

(5.11)

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

となり,

$$H_s^*(peak) \propto \left\{ \sqrt{c(peak)} \sigma_p(peak) \right\}^{-\frac{1}{\gamma_p}}$$
(5.12)

と変 形 できる。上 記 の 仮 定 が 成 り 立 って い れ ば, H_s*(peak)を σ_p(peak)に対 して プロット すると, 破 断 限 界 データは 指数 (-1/γ) の1本 の 指数 関数上 に分布 し, γ 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 $\sigma_p(peak)$ に対して $H_s^*(peak)$ をプロットした結果をFig.5.1に 示す。Oと●を区別した理由は後述する。 $\sigma_p(peak)$ の増加に伴 って $H_s^*(peak)$ 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 γ 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 γ 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 $\sigma_p(peak)$ レベルで $H_s^*(peak)$ 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 γ を求めた結果を示す。 6つのデータの $\sigma_p(peak)$ と $H_s^*(peak)$ が最も式(5.12)の関係に近 かった γ は0.21であり,この値を本供試材の材料定数 γ とした。

-114-



Fig. 5.1 Relationship between σ_p (peak) and H_s^* (peak) in results of stepwise hydrogen embrittlement test.

 σ_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 γ in Fig. 5.2.



Fig. 5.2 Calculated result of γ and approximation curve obtained by least square method. γ 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 \bullet . These were selected as the minimum $H_s^*(\text{peak})$ under the same σ_p (peak) levels in the stepwise test results.

5.3.2 mおよびΣ』の決定

 $\gamma を 0.21 として式 (5.5) から <math>\Sigma_{w,cr}$ を求め,4.4.4節で示した 最 尤 法 によりmおよび Σ_u を決 定した。その結 果 mは18, Σ_u は 1885 MPaであった。ここで,第4章と同様に破壊基本体積 V_0 は 1mm³,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, γ =0.21, m=18, Σ_u =1885MPa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 γ , m, Σ 。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Kt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,Kt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,Kt=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γ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 ー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 σ を軸方向主応力 σ_p (element),破壊に寄与する水素量をH*(element)とすると,式(3.1)と式(5.5)より,

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

 $\equiv H^{\gamma} \Sigma_{\sigma}$

(5.13)

となる。 F_0 が一定であれば、 $\Sigma_{w,c_r}(F=F_0)$ 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γ乗とパラメ ータ Σ_σ 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^Yとパラメータ Σ_σ が反比例の関係となる。

Fig.5.4にHc^{γ}と Σ_{σ} の関係を示す。図中の曲線はHc^{γ}と Σ_{σ} 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。 $Hc^{\gamma} \ge \Sigma_{\sigma}$ は、Kt = 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、Kt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Kt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γ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 γ を求め、0.21を得た。そしてその γ を用いて、ステップワイズ試験結果よりm=18を求め、Hc⁷と Σ_{σ} が反比例の関係となることを示した。本節では、逆に、Hc⁷と Σ_{σ} が反比例の関係に最も近くなる γ とmを求め、前節で得られた値と比較することにより、前節で求まった γ 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, γを0.15から0.30まで







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 γ を変 化 させたときのmの変 化 を示 す。 γ が大 きくなるにつれてmは小 さくな った。これらの γ とmを用 いて, Hc^{γ}と Σ_{σ} 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 γ を増 加 させ たときのRの変 化 を示 す。 γ 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^{γ}と Σ_{σ} の関 係 が最 も反 比 例 に近 くなる γ 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 γ の値 0.21は, γ 0.24よりもやや小 さかった。しか し, γ が0.21のときの相 関 係 数 Rは0.94で γ 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^Yと Σ_{σ} 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^Yと Σ_{σ} 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まった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^γと Σ_{σ} が反比例の関係に最も近くなるときの γ およびmとほぼ同じで, Hc^γと Σ_{σ} 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、 γ が0.21より小 さくなると Hc^{γ} と Σ_{σ} 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、 γ を精度よく求め



Fig. 5.6 Relationship between parameter γ and Weibull shape parameter m.



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





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Hc が得られれば、Hc⁷と Σ_{σ} から γ 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 γ 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、パラメータッおよび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,Table1.4(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¹⁹⁾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 y 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相握できれば,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

-125-

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 :γの求 め方

本研究では供試材のγ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γ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γ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,γ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²⁰⁾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

脆性破壊靭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Hc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,

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

-127-

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

E:ヤング率, v:ポアソン比, Γ :表面エネルギ・
Hu, γ, α, β :材料定数

で表され, Σ_{w,cr}がΣ_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。γ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Foである時,

$$\Sigma_{w,c_r}(F = F_0) = \left[\frac{1}{V_0} \int_{V_f} \left\{\sigma_p(element)H^*(element)^{\gamma}\right\}^m dV_f\right]^{\frac{1}{m}}$$

$$=H^{\gamma}\left[\frac{1}{V_{0}}\int_{V_{f}}\left(\sigma_{p}(element)\left\{\exp\left(-\frac{\Delta\sigma_{h}(element)\Delta V}{RT}\right)\right\}^{\gamma}\right)^{m}dV_{f}\right]^{\frac{1}{m}}$$

 $\equiv H^{\gamma} \Sigma_{\sigma} = \text{constant}$

が成り立ち, 試験片中の平均水素量Hのγ乗とパラメータ Σ_{σ} 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γとmを用いてHc^γと Σ_{σ} の関係を評価した結果, 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^{γ} と Σ_{σ} がもっ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 γ 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

- F. M. Beremin : A Local Criterion for Cleavage Fracture of a Nuclear Pressure Vessel Steel, Metall. Mater. Trans. A, 14A(1983), pp. 2277-2287.
- F. Mudry : A Local Approach to Cleavage Fracture, Nucl. Eng. Des., 105(1987), pp. 65-76.
- F. Minami, A. Brückner-Foit, D. Munz and B. Trolldenier : Estimation Procedure for the Weibull Parameter Used in the Local Approach, Int. J. Fract., 54(1992), pp. 197-210.
- F. Minami, C. Ruggiieri, 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)
- A.R. Troiano : The Role of Hydrogen and Other Interstitials in the Mechanical Behavior of Metals, Tras. ASM, 52(1960) pp. 54-80.
- 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.
- 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 γ 粒界割れを起点とし、旧 γ 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Ktが

-132-

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σ(ave.)と限 界拡散性水素濃度Hcで評価した場合は,σ(ave.)および HcはKt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σ_p(peak)と拡散性水素濃度最大値 Hc*(peak)で評価した場合は,σ_p(peak)およびHc*(peak) はKt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 σ_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, σ_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 σ_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 σ_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Γ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Γ_Hを

$$-134-$$

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

 $c_{H} = c \left(\frac{H}{H_{u_{2}}}\right)^{2\gamma_{2}} \qquad \qquad H_{u_{2}}, \gamma_{2} : \text{ if } \mathbb{H} \cong \mathbb{X}$

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,

$$F \simeq 1 - \exp\left\{-\left(\frac{\Sigma_{w,cr}}{\Sigma_{u}}\right)^{m}\right\} \qquad ; \qquad \Sigma_{w,cr} = \left[\frac{1}{V_{0}}\int_{V_{f}} (\sigma H^{r})^{m} dV_{f}\right]^{\frac{1}{m}}$$

$$\Xi \subset \mathfrak{C}, \Sigma_{u} = \sigma_{u} H_{u}^{\gamma}, \sigma_{u} = \sqrt{\frac{\pi \Gamma E}{1 - \nu^{2}}} \left(\frac{\beta - 1}{\alpha}\right)^{\left(\frac{1}{m}\right)}, \mathbf{m} = 2 \left(\beta - 1\right),$$

E:ヤング率, v:ポアソン比, Γ: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 Σ_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。 γ 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, γ は0.21となり, Σ_{w,cr}は Σ_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F₀のとき,

$$\Sigma_{w,cr}(F = F_0) = \left[\frac{1}{V_0} \int_{V_f} \left\{\sigma_p(element)H^*(element)^{\gamma}\right\}^m dV_f\right]^{\frac{1}{m}}$$

$$=H^{\gamma}\left[\frac{1}{V_{0}}\int_{V_{f}}\left(\sigma_{p}(element)\left\{\exp\left(-\frac{\Delta\sigma_{h}(element)\Delta V}{RT}\right)\right\}^{\gamma}\right)^{m}dV_{f}\right]^{\frac{1}{m}}$$

 $\equiv H^{\gamma} \Sigma_{\sigma} = \text{constant}$

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 γ , Σ_u およびmを用いてHc^Yと Σ_o 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。

ー 方, Hc^Yと Σ_{σ} が最も反比例に近い関係となる y を求めた結果, y は0.24となり, ステップワイズ試験結果から求めた y よりもやや大きい値となった。しかし, Hc^Yと Σ_{σ} が反比例の関係となるときの相関係数は, y = 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γは妥当であることが示された。

以上の結果から, 脆性破壊 靭性評価に対する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
 - : 髙木周作,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, 津﨑兼彰, 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
 - : 髙木周作, 寺崎聡, 井上忠信, 津﨑兼彰, 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.

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。

謝辞

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。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。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。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。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。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。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にただきました。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にただきました。皆様に心より感謝いたします。さ

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

-139-

