



Title	高張力鋼およびその溶接熱影響部の水素脆性におよぼす非金属介在物の影響
Author(s)	廣瀬, 明夫
Citation	大阪大学, 1986, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/412
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

高張力鋼およびその溶接熱影響部の水 素脆性におよぼす非金属介在物の影響

昭和 6 0 年 9 月

廣 瀬 明 夫

目 次

緒 論	1
第 1 章 鋼の清浄度と H A Z の機械的および冶金的性質	5
第 1 節 緒 言	5
第 2 節 実験方法	5
2 - 1 供試材料	5
2 - 2 清浄度の測定	6
2 - 3 溶接再現熱サイクル	7
2 - 4 丸棒引張試験	7
2 - 5 三点曲げ試験	8
第 3 節 鋼中の介在物の形態と清浄度	10
3 - 1 介在物の形態	10
3 - 2 鋼の清浄度	16
第 4 節 H A Z の組織および硬さにおよぼす介在物の影響	18
第 5 節 延性破壊におよぼす介在物の影響	20
第 6 節 結 言	26
Appendix (1 A)	28
第 2 章 水割れ発生および伝播におよぼす介在物の影響	29
第 1 節 緒 言	29
第 2 節 実験方法	29
2 - 1 水素添加法	29
2 - 2 カドミウムメッキおよびベーキング処理	30
2 - 3 遅れ割れ試験	31
第 3 節 水割れ発生および伝播挙動の検討	32
3 - 1 遅れ割れ曲線	32

3-2	水素割れ発生におよぼす介在物の影響	41
3-3	水素割れ伝播におよぼす介在物の影響	44
第4節	水素割れに影響する因子の検討	47
第5節	結 言	52
第3章	介在物の水素トラップ効果に対する検討	54
第1節	緒 言	54
第2節	実験方法	55
2-1	水素収蔵放出実験	55
2-1-1	高温水素添加法	55
2-1-2	水素放出曲線の測定	55
2-1-3	残留水素量測定	56
2-2	ボイド容積率測定	56
第3節	実験結果	57
3-1	水素放出曲線と拡散係数	57
3-2	非拡散性水素量	58
3-3	拡散係数の温度依存性	58
3-4	介在物量とボイド容積率	60
第4節	考 察	62
4-1	非可逆的トラップ効果	62
4-2	可逆的トラップ効果	63
第5節	結 言	66
	Appendix (3A)	68
第4章	介在物の水素トラップ効果と局部水素集積挙動	70
第1節	緒 言	70
第2節	介在物の水素トラップ効果と水素割れ発生および伝播挙動	71
第3節	介在物のトラップ効果を考慮した水素拡散方程式	73
3-1	有効水素濃度に基づく水素拡散方程式	73

3-2	トラップ因子を定量化した水素拡散方程式の提案	75
3-2-1	実験方法	75
3-2-2	実験結果	77
3-2-3	有効水素濃度による水素拡散モデルの妥当性の検討	79
3-2-4	トラップ因子の定量化と水素拡散方程式への導入	81
第4節	き裂先端の局部水素集積挙動の解析	82
4-1	有限要素法解析条件	82
4-2	解析結果および検討	84
第5節	結 言	88
	Appendix (4A)	92
第5章	溶接低温割れにおよぼす介在物の影響	96
第1節	緒 言	96
第2節	溶接低温割れ限界応力におよぼす介在物の影響	96
2-1	実験方法	96
2-1-1	供試材料	96
2-1-2	突合せ継手形式インプラント溶接割れ試験	97
2-2	溶接低温割れの限界応力と介在物量およびS量	99
2-3	初期水素量の影響	103
2-4	REM処理の影響	104
第3節	溶接部における水素拡散挙動と介在物	105
3-1	実験方法	105
3-2	実験結果	105
3-3	考 察	107
第4節	溶接低温割れ感受性評価に対する検討	109
第5節	結 言	112
総 括		114

謝 辞.....	120
参考文献.....	121
本論文に関連する著者の発表論文.....	129

緒 論

鋼中に水素が侵入すると、著しい脆化を引き起こし、材料強度が高くなるほどその感性が高まることが古くから知られている。水素は製鋼、溶接、使用環境などを通じて、材料中に侵入するので、高強度鋼の加工、使用過程において、水素脆化は最も重要な問題として取扱われてきた。特に溶接においては、水素の侵入が不可避であり、水素脆化による遅れ破壊の一種である溶接低温割れの防止に対して、従来より多数の研究がなされてきた。^{1), 2), 3)}

これらの結果より、溶接低温割れは、①溶接による拡散性水素の存在下で、②溶接熱影響部（以下 HAZ と記す）の硬化組織に生じ、③引張拘束応力下での応力集中部に発生する遅れ破壊であることが明らかにされている。そして、これらの諸因子を定量化するパラメータを設定することにより、種々の低温割れ評価式、防止条件式が提案されている。^{1), 2), 4), 5)}

これらの評価式では、組織などの冶金的因子を評価するパラメータとして、 P_{CM} 、炭素当量、HAZ 最高硬さなどを用い、これと溶接部の拡散性水素濃度、力学的因子としての拘束度、および水素放出に關与する冷却時間によって、溶接部の低温割れ感受性の評価を行なっている。

これらの評価式に基づいて、適切な予熱、後熱処理を行なえば、溶接低温割れを防止でき、巨視的には、低温割れ現象は解明されたと考えられている。しかし、低温割れ感受性の評価は非常にばらつきが大きく、適切な評価パラメータの設定や、局部水素集積挙動に対する知見などが、さらに厳密な割れ感受性評価と、ミクロ的な低温割れ発生機構の検討には不可欠であると考えられる。これについて、Hart⁶⁾、平井⁷⁾らは最近の非金属介在物（以下介在物と記す）量が低減化された清浄鋼において、低温割れ感受性が高まることを報告し、介在物量（特に硫化物）を低温割れ感受性評価パラメータに加えるべきであると主張している。Table 1 に溶接低温割れにおよぼす硫化物の影響に関する従来の報告をまとめて示す。これは、Hart らがまとめた結果⁸⁾を基に、筆者が整理しなおしたものである。^{9)~22)}15 件の報告のうち低温割れに対する介在物の効果を認めるものが 11 件、^{6, 9~12), 14~16), 18), 21), 22)} 影響がないとする報告が 4 件で

Table 1 Summary of data in reference to sulphur and HAZ hydrogen cracking

Ref. No.	Steel Type	Sulphur range(ppm)	Cracking test	Assessment parameter	Increased risk of cracking with low sulphur?	Effect on -		
						Hardness	Transformation	Increase in diffusivity
9	C+E	50/320	Fabrication	% cracking	Yes	-	-	Implied
10	C+E	80/370	CTS	% cracking	Yes	-	-	Implied
11	C	80/210	CTS	% cracking	Yes	-	Yes	-
12	C	50/330	Implant	Rupture stress	Yes	Yes	Yes	No
13	C	20/100	CTS	% cracking	No	-	-	-
14	E	70/290	y-groove	Crack/no crack boundary	Yes	-	-	-
15	C	80/360	Implant	Cracking stress	Yes	-	-	-
16	E	50/260	Implant	Cracking stress	Yes	-	-	-
17	-	60/180	Implant	Cracking stress	No	-	-	-
6	E	50/330	Implant	Cracking stress	Yes	Yes	Yes	No
			CTS	Crack/no crack boundary	Yes	Yes	Yes	
18	C	20/220	y-groove	Crack/no crack boundary	Yes	No	-	Yes
19	C	10/200	y-groove	Crack/no crack boundary	No	-	-	-
20	E	30/310	Implant	Cracking stress	No	No	-	-
21	E	30/170	CTS	% cracking	Yes	Yes	Yes	-
22	E	30/250	Implant (modified)	Cracking stress	Yes	No	No	Yes

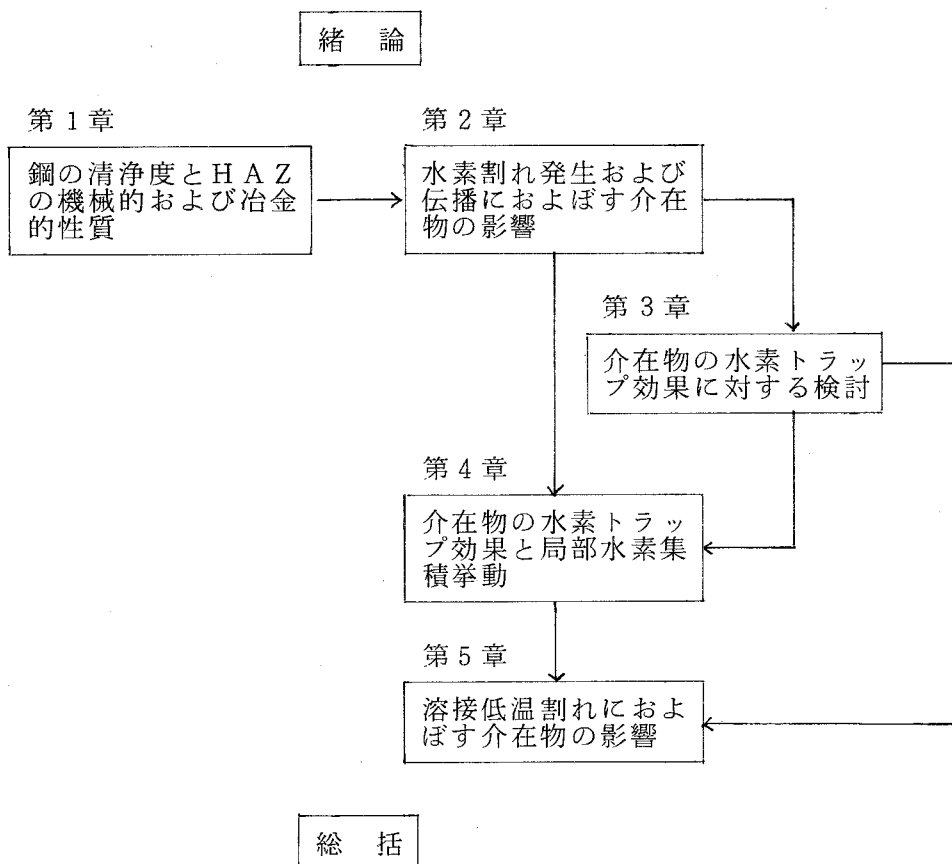
C:Commercial steel
E:Experimental steel

ある。^{13), 17), 19), 20)} このように、低温割れ感受性に対する介在物の影響に対しては、研究報告も十分でなく、その効果についてもなお定説がないのが現状である。また、Table 1に示したように低温割れに対して、介在物の効果を認める報告においてもその機構については、さらに諸説がある。Hartら⁶⁾は、硫化物系介在物が変態核となるため、介在物量の多い鋼では焼入れ性が低下し、HAZの硬化性が低くなるため、割れ感受性が改善されるとしている。これに対して、十河ら¹⁴⁾および平井らは^{7), 18)}、介在物周辺のマイクロボイドに水素がトラップされて、拡散性水素が減少するためであると説明している。また、Hewitt²³⁾らは、硫化物の増加によって、鋼中のボイド率が増大するため、各ボイド当りの水素圧が減少し、割れが生じにくくなると説明している。このように、鋼

中の含有介在物量は，非常に重要な冶金的因子であり，鋼の機械的性質や²⁴⁾，靱性²⁵⁾，疲労特性²⁶⁾およびラメラテア²⁷⁾などに対する影響については，従来から多くの報告があり，かなり明確にされているにもかかわらず，水素脆性や低温割れに対する効果については，系統的な研究結果がないのが現状である。

そこで本研究においては，HAZの水素脆性におよぼす介在物の影響とその機構を明らかにし，これに基づき溶接低温割れにおよぼす介在物の影響について明確にすることを目的とした。なお，介在物としては主として，硫化物に注目し基本組成を同一とし，S含有量のみを変化させた実験室試作鋼を供試材とした。

本論文は本編の5章と緒論および総括より構成されており，その流れ図を次に示す。まず緒論において本研究の端緒と目的を明らかにした。



第1章においては、HAZの水素脆性におよぼす介在物の影響を検討するに先立って、その基礎的データとして、HAZの機械的および冶金的性質におよぼす介在物の影響について明らかにした。ここでは、介在物の同定および鋼中での形態を確認するとともに、HAZの硬化性、および圧延方向の延性、靱性におよぼす影響について検討した。次に第2章では、これらの基礎データをふまえた上で、再現HAZ材の水素添加三点曲げ試験によって、水素割れ発生、伝播挙動におよぼす介在物の影響を破壊力学パラメータにより検討した。第3章では、水素脆性におよぼす介在物の影響が、介在物の水素トラップ効果にあるという立場から、鋼中の水素拡散挙動を検討し、介在物の水素トラップ効果について明らかにした。さらに第4章では、介在物の水素トラップ効果と、き裂先端への水素拡散集積挙動の関連を明確にすべく、介在物の水素トラップ効果を他のトラップ因子との対応において定量的に評価し、この結果を有効水素濃度の概念に適用することにより、トラップサイトを考慮した水素拡散方程式を提案した。さらにこの水素拡散方程式を用いて、水素添加三点曲げ試験における、き裂先端の局部水素集積挙動を有限要素法によるコンピューターシミュレーションによって数値解析し、介在物が局部水素集積挙動におよぼす影響について検討した。第5章では、溶接低温割れ感受性におよぼす介在物の影響を明らかにし、低温割れ感受性評価に対する介在物の効果について検討を行なった。また、溶接部における水素の挙動に対する介在物の影響について究明を行なった。

最後に総括においては、第1章から第5章の結果よりHAZの水素割れおよび溶接低温割れにおよぼす介在物の影響について得られた結論をとりまとめた。

第1章 鋼の清浄度とHAZの機械的および冶金学的性質

第1節 緒 言

次章以下で、S含有量を変化させた実験室試作鋼を用いて、HAZにおける水素脆化および溶接低温割れについて検討を行なうが、本章では、その基礎データとして、これらの供試鋼のHAZにおける冶金学的および機械的性質について検討を行なった。

まず、介在物の形態および再現HAZにおける組織、硬さ、 γ 粒径などにおよぼす介在物の影響について検討した。

機械的性質は、再現HAZ材の圧延方向特性について検討した。鋼の機械的性質におよぼす介在物の影響については、従来より丸棒引張やシャルピー試験などを用いた検討が多数なされているが、^{24~26), 28)} 丸棒引張試験やシャルピー試験では割れの発生過程と伝播過程の分離が困難である。そこで本章では割れの発生を厳密に評価すべく、再現HAZ材の破壊靱性試験を行ない、常温における延性破壊の発生におよぼす硫化物系介在物の影響について、検討を行なった。

また、REM処理による硫化物の形態制御効果についても調査した。

第2節 実験方法

2-1 供試材料

実験には、基本組成を一定としS含有量を変化させることにより介在物量を制御した調質高張力鋼を試作し供した。供試材の化学組成をTable 1-1に示す。R1鋼およびR2鋼はREMを添加し、介在物の形態制御の影響を調べるために使用した。圧延条件は、1473 Kで1時間の均熱処理後 20 mm × 250 mm × 800 mm の鋼板に熱間圧延した。圧延仕上温度は、1073 Kとした。調質処理は、1203 Kに30分保持後水焼入れし、903 Kで30分の焼戻しを行なった。これらの供試材の機械的性質をTable 1-2に示す。供試材の引張強さは784 MPaを目標としたが若干これを下まわった鋼もあり、ほぼ700~850 MPaの強度レベルであった。

Table 1-1 Chemical compositions of steels used

Steel	Chemical compositions (wt%)														
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	V	Ti	B	O	N	PCM
S1	0.09	0.08	1.06	0.006	0.001	0.25	1.03	0.51	0.28	0.03	0.008	0.0006	0.0035	0.0028	0.227
S2	0.09	0.10	1.05	0.006	0.001	0.25	1.03	0.51	0.28	0.03	0.008	0.0008	0.0028	0.0029	0.225
S3	0.11	0.08	0.98	0.004	0.006	0.25	1.00	0.47	0.26	0.03	0.008	0.0005	0.0040	0.0039	0.237
S4	0.09	0.07	1.08	0.005	0.012	0.25	1.03	0.52	0.28	0.03	0.007	0.0005	0.0034	0.0022	0.228
S5	0.09	0.08	0.97	0.005	0.012	0.25	1.00	0.47	0.24	0.03	0.008	0.0005	0.0030	0.0036	0.215
S6	0.08	0.07	1.03	0.005	0.013	0.25	0.97	0.49	0.26	0.04	0.008	0.0005	0.0060	0.0058	0.211
S7	0.09	0.08	0.97	0.006	0.022	0.26	1.00	0.49	0.27	0.03	0.008	0.0006	0.0030	0.0016	0.219
S8	0.10	0.09	0.99	0.007	0.029	0.25	0.97	0.46	0.26	0.03	0.008	0.0005	0.0030	0.0014	0.227
S9	0.11	0.04	0.91	0.007	0.032	0.26	1.01	0.55	0.27	0.03	0.008	0.0005	0.0050	0.0048	0.238
S10	0.09	0.09	1.11	0.005	0.051	0.26	1.01	0.50	0.27	0.03	0.008	0.0005	0.0037	0.0027	0.229
R1*	0.09	0.09	1.03	0.005	0.013	0.25	1.02	0.48	0.27	0.03	0.008	0.0005	0.0040	0.0036	0.222
R2**	0.09	0.09	1.06	0.005	0.013	0.25	1.02	0.50	0.27	0.03	0.006	0.0006	0.0035	0.0021	0.226

R1*:Ce 0.006%, R2**:Ce 0.010%

$$PCM = C + \frac{1}{20}Mn + \frac{1}{30}Si + \frac{1}{60}Ni + \frac{1}{20}Cr + \frac{1}{15}Mo + \frac{1}{10}V + \frac{1}{20}Cu + 5B$$

Table 1-2 Mechanical properties of steels used

		Steel													
		S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	R1	R2		
Ultimate tensile strength	(MPa)	795	785	785	785	775	736	824	853	697	785	795	755		
Yield stress	(MPa)	755	746	687	746	706	638	726	795	608	746	746	716		
Reduction in area (%)		78	79	78	76	76	75	71	68	74	66	75	75		

2-2 清浄度の測定

供試材の介在物量は，J I Sの清浄度（J I S G-0555）により評価し，次のように測定した。Fig.1-1に示すように試験片を採取し研磨による介在物の脱落を防ぐため焼入れ硬化を行なった後，圧延方向と平行な面を被検面とし

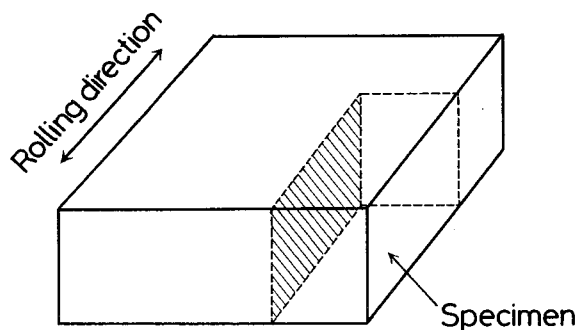


Fig.1-1 Position of extraction of specimen for cleanliness measurement

てバフ研磨まで行なった。そして、顕微鏡の接眼鏡に縦横おのこの20本の格子線を持つガラス板を挿入して、倍率 400 倍にて被検面を60視野以上検鏡し、介在物によって占められた格子点の数を計測した。これより清浄度は次式によって介在物の占める面積百分率として定めた。

$$d = \frac{n}{p \times f} \times 100 \quad (\%) \quad \text{————— (1.1)}$$

d : 清浄度

n : 介在物によって占められた格子点の総数

p : 視野内のガラス板上の総格子点数

f : 視野数

2 - 3 溶接再現熱サイクル

H A Z 組織を再現するため溶接熱サイクルを付与した。熱サイクル付加用試片の形状および採取方法は、Fig. 1 - 2 に示すごとくであり、供試材の板厚中央部より圧延方向に採取した。H A Z 再現熱サイクルは手溶接の粗粒域を想定して、1473 K に 540 秒保持後、283 K に保持した油中に焼入れし 1073 K から 773 K の冷却時間を 5 秒とした。なお 1473 K の保持時間は粗粒域の粒径を想定して 100 μm 程度の粒径を得るための条件として定めた。

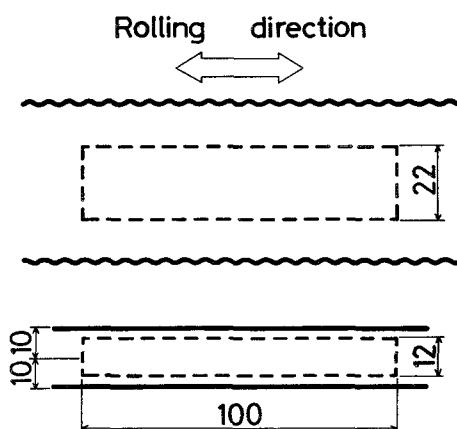


Fig.1-2 Details of specimen preparation for heat treatment (unit:mm)

2 - 4 丸棒引張試験

再現 H A Z の引張強さ、絞りを測定するために丸棒引張試験を行なった。試片は前項の熱サイクル付加用試片から Fig. 1 - 3 に示すように 2 本ずつ採取し

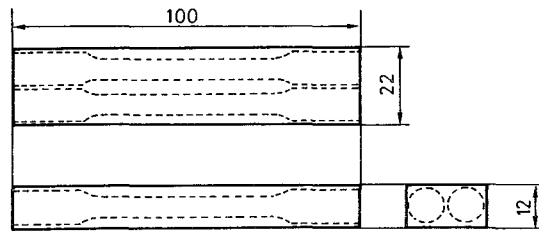


Fig.1-3 Position of extraction of specimen for tensile test (unit:mm)

た。試片形状をFig. 1 - 4 に示す。引張試験はインストロン型引張試験機にて、室温において変位速度 (C.H.S.) $16.7 \mu\text{m}/\text{sec}$ で行なった。

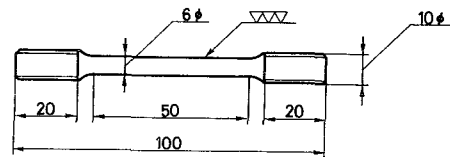


Fig.1-4 Shape of specimen for tensile test (unit:mm)

2 - 5 三点曲げ試験

HAZ におけるき裂発生の限界応力拡

大係数 K_c 値は三点曲げ試験により求めた。試片は、熱サイクル付加用試片より再加工した。その形状を Fig. 1 - 5 に示す。予き裂は、サンドノッチとし、8 mm の機械加工の後に約 2 mm の疲労き裂を導入した。なおき裂開口端はクリップゲージを装着するため Fig. 1 - 5 に示したような形状とした。三点曲げ試験は、Fig. 1 - 6 に示す装置により、インストロン型引張試験機を用いて行なった。試験温度は室温とし、支点間距離は 80 mm、C. H. S. は $8.3 \mu\text{m}/\text{sec}$ とした。 K_c 値の決定は、以下のようにして行なった。三点曲げ試験において、き裂発生点付近で数本の試片を除荷し、これらの試片を 473 K の炉中に保持して破面を酸化着色した後、液体窒素温度で破断した。この破面を 10 倍の拡大投影機により観察し、初期き裂長さおよびき裂進展長さを求めた。き裂長さは Fig. 1 - 7 に示すように、板厚のそれぞれ $1/4$, $1/2$, $3/4$, の位置での値を測定し、その平均値を用いた。このようにして求めたき裂長さとその時の K 値の関

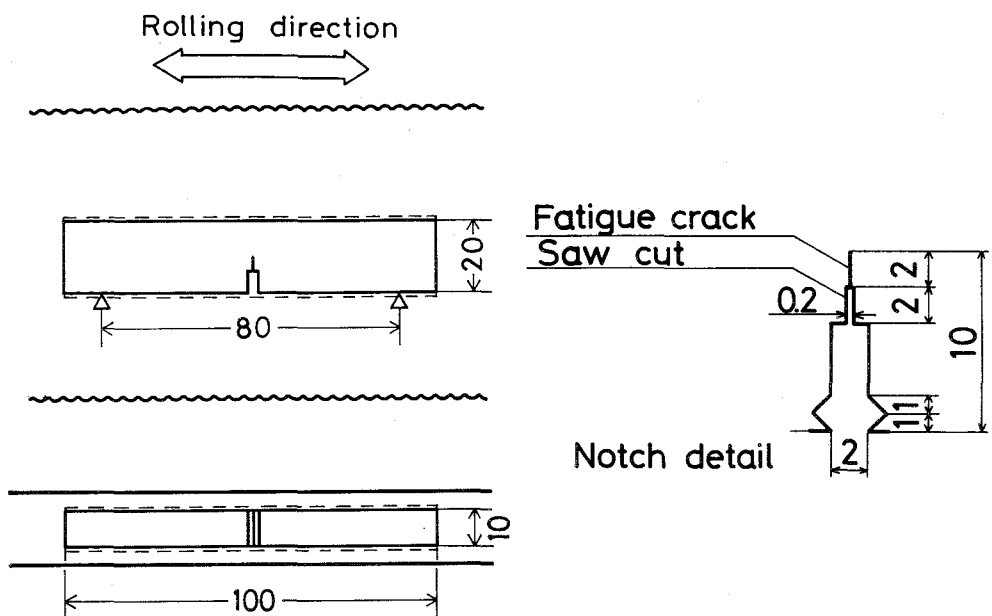


Fig.1-5 Shape of specimen for three point bending test
(unit:mm)

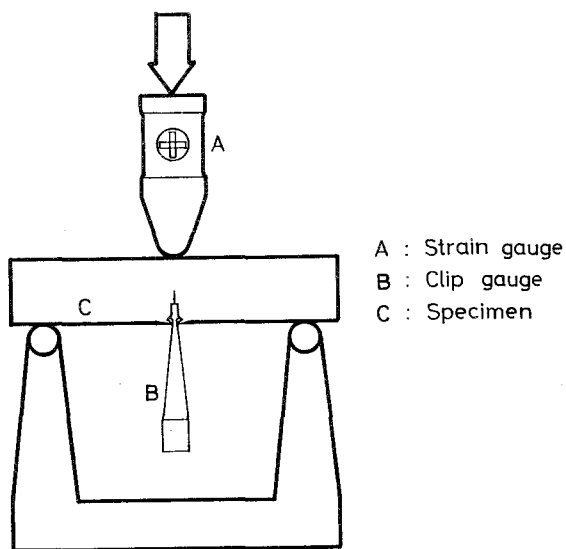


Fig.1-6 Apparatus of three point bending test

係を示すグラフを描き、これをき裂長さ零の点まで外挿することにより、き裂進展長さ零の時のK値として K_C 値を決定した。

K値の計算は次式に依った。²⁹⁾

$$K = \frac{3SP}{2bw^2} \sqrt{\pi a} \left[1.09 - 1.735 \left(\frac{a}{w} \right) + 8.2 \left(\frac{a}{w} \right)^2 - 14.18 \left(\frac{a}{w} \right)^3 + 14.57 \left(\frac{a}{w} \right)^4 \right] \quad (1.2)$$

K：応力拡大係数 ($MP_a \cdot m^{\frac{1}{2}}$)

S：スパン(m)

P：荷重 (N)

b：板厚 (m)

w：板幅 (m)

a：き裂長さ(m)

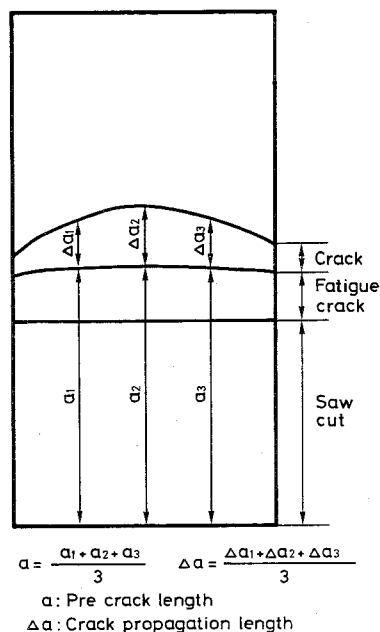


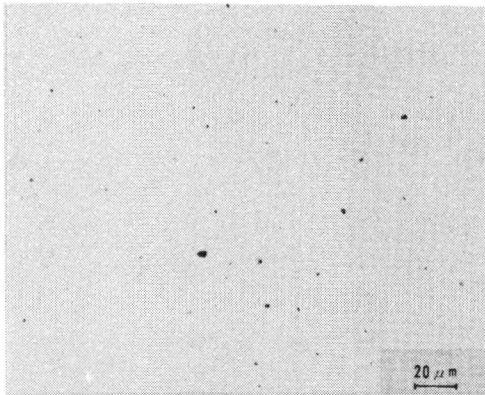
Fig.1-7 Method of measurement of crack length

三点曲げ試験によって得られた破面は、走査型電子顕微鏡 (SEM) によって観察した。破断径路は破面にニッケルメッキを行なって破面の損傷を防止し、破面に垂直な面を研磨、腐食して光学顕微鏡により観察した。

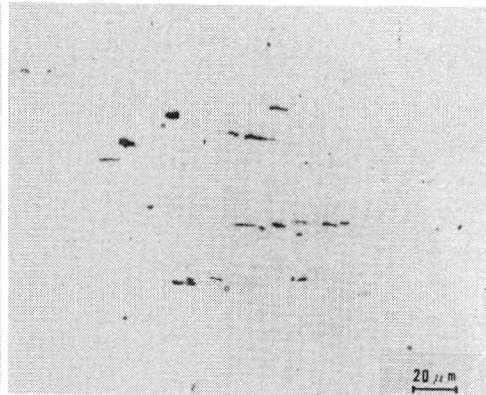
第3節 鋼中の介在物の形態と清浄度

3-1 介在物の形態

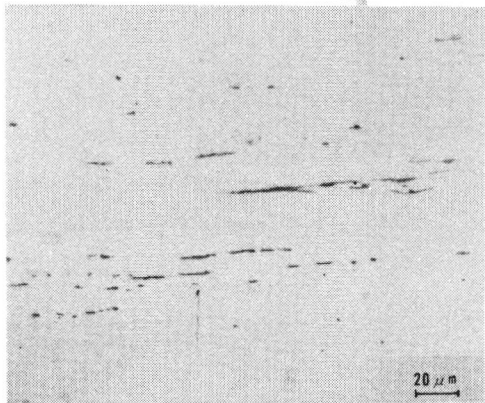
Photo. 1-1 に、主な鋼材の介在物の形態を示す。S量の増加に伴って、伸長介在物が顕著に増加することがわかる。また、REMを添加したR1鋼およびR2鋼では、REMによる形態制御効果によって同一S量レベルの無添加鋼と比較して伸長介在物が減少する傾向が認められた。このようなS含有量の変化やREM処理による介在物の形態変化を定量的に把握するため、各供試鋼中の介在物を約150個ずつEDXによって分析し、その形状と種類を同定した。Photo. 1-2 に 鋼中で認められた代表的な介在物の形態とEDXによる分析



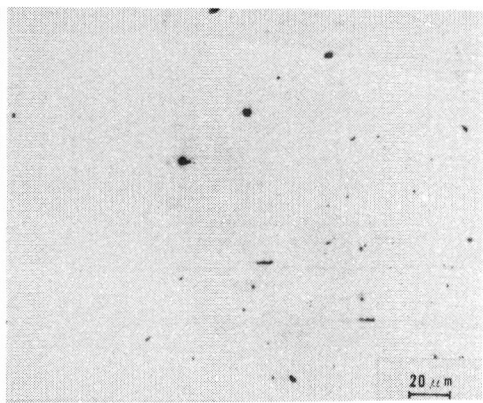
(a) Steel S2(S:10ppm)



(b) Steel S4(S:120ppm)

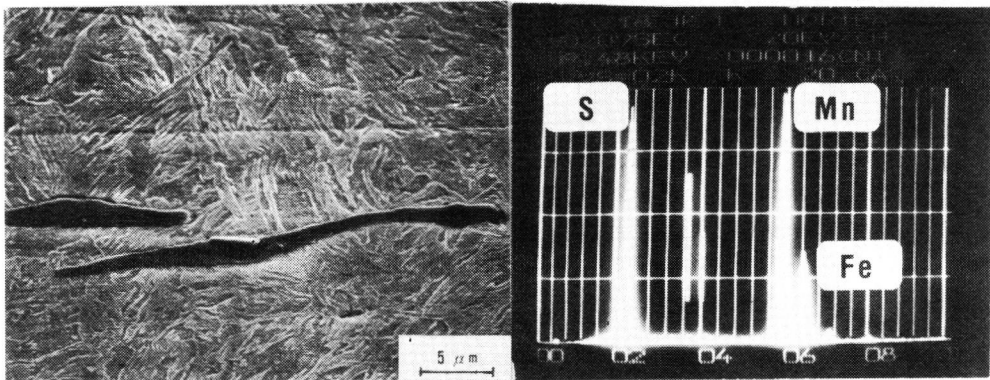


(c) Steel S10(S:510ppm)

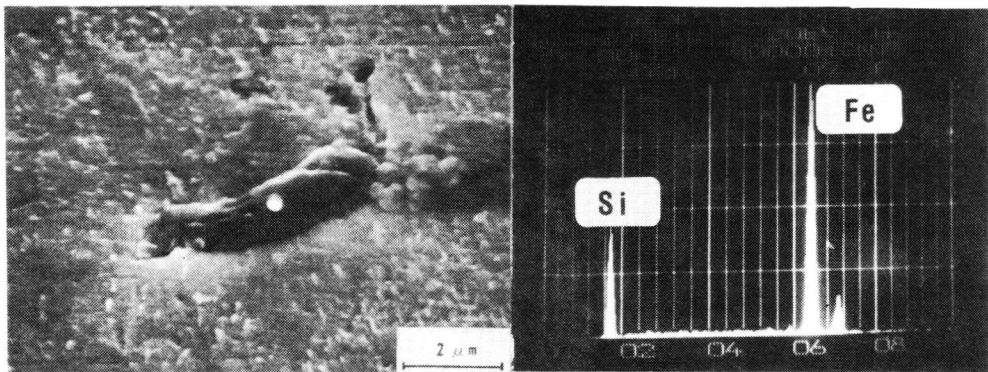


(d) Steel R2(S:130ppm, REM treated)

Photo.1-1 Morphology of nonmetallic inclusions

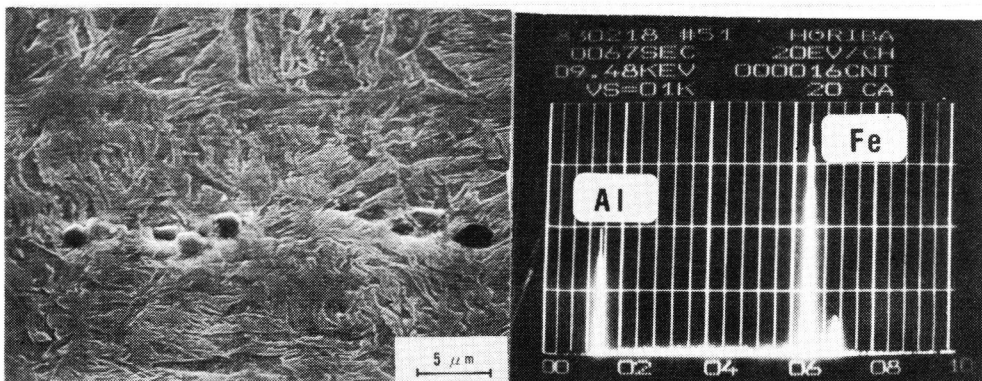


(a) MnS type inclusion

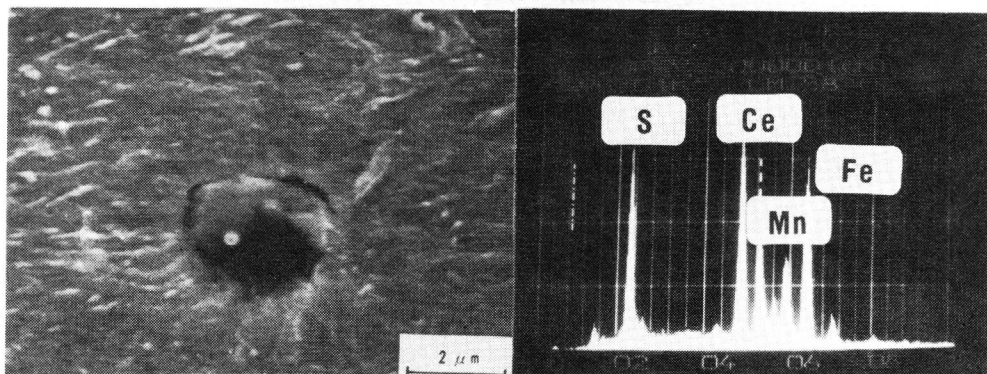


(b) Si type inclusion

Photo.1-2 X-ray analysis of nonmetallic inclusions



(c) Al type inclusion



(d) MnS type including Ce

Photo.1-2 X-ray analysis of nonmetallic inclusions

結果を示す。介在物は，硫化物と Siあるいは Alを含むものが認められた。酸素の分析は行っていないが，Siもしくは Alを含む介在物はその形態などから酸化物と判断した。硫化物は Photo. 1 - 2(a)に示すごとく MnS系が支配的でその形態は S量の増加に伴って伸長化したものが多く認められた。また，酸化物は，Photo. 1 - 2(b)および(c)に示すごとく Si系は単独で存在していたが，Al系は群状に連なって存在する場合が多かった。また，REM添加鋼では，

MnS系介在物の一部が，Photo. 1 - 2(d)に示すごとく Ceを含む複合介在物となっておりその形態も球状化していた。Table 1 - 3に各介在物の平均の大きさを示す。介在物の大きさは Fig. 1 - 8に示すごとく長軸(a)×短軸(b)で表わした。Fig. 1 - 9に S量の増加に伴って MnS系介在物の長軸の平均長さがどのように変化するかを示した。MnS系介在物の伸長

化は，S量の増加に伴ってほぼ直線的に増加することが Fig. 1 - 9よりわかる。一般に，MnS系介在物は，球状 (Type I)，共晶状 (Type II) および角状 (Type III) の3つの Typeに分類されるが，Alキルド鋼中では，粒界共晶型の Type II型の MnSが支配的になると言われている。³⁰⁾ また，Type I および Type III 型の MnS系介在物は，S量に依らず，ほぼ一定の面積率を保つが，Type II型の MnS系介在物は，S量の増加に伴って増加することが報告されている。³⁰⁾ これらのことから本供試鋼中の伸長 MnS 系介在物は，Type II型の MnS 系介在物が，圧

Table 1-3 Average size of nonmetallic inclusions (μm)

Steel	MnS type	Oxide	MnS type including Ce
S1	1.5×0.7	2.4×1.4	-
S2	1.5×0.8	1.7×1.2	-
S3	2.4×1.2	1.4×0.9	-
S4	4.2×0.6	1.1×0.7	-
S5	4.6×1.0	0.8×0.6	-
S6	3.4×1.2	2.1×1.2	-
S7	5.0×1.1	2.0×1.1	-
S8	6.3×1.3	1.8×1.3	-
S9	10.0×1.3	1.4×1.0	-
S10	8.1×0.8	3.4×1.5	-
R1	5.9×1.2	0.8×0.6	2.0×0.9
R2	3.7×0.7	1.2×0.7	1.4×1.1

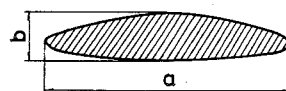


Fig.1-8 Definition of inclusion size

延により伸長化したものであると考えられる。また、REM添加鋼では、MnS系介在物の一部がCeを含む複合介在物に変化しておりその形態はかなり球状化された。しかし、Ceを含まないMnS系介在物は非処理鋼と同程度の伸長度であった。MnS系介在物のうち、Ce系複合介在物に変化した個数の割合は、Ce量60ppmのR1鋼で約24%，100ppmのR2鋼で約50%でありCe量の増加とともに形態制御が進行するが、R2鋼でもまだ形態制御が完全には、達成されなかった。一般にMnS系介在物の形態制御が完全となるのは、 $Ce/S = 1.5 \sim 2.0$ であるとされ、²⁵⁾それ以下では形態制御効果は、Ce量依存性があると考えられる。本実験でも、R2鋼では $Ce/S = 2.0$ 程度を目標としたが、REMの歩留りの問題があり、必ずしも十分な形態制御効果が得られなかった。

以上の検討は、母材における介在物の形態についてであるが、MnS系介在物は、高温に加熱されると球状化し形態が変化する

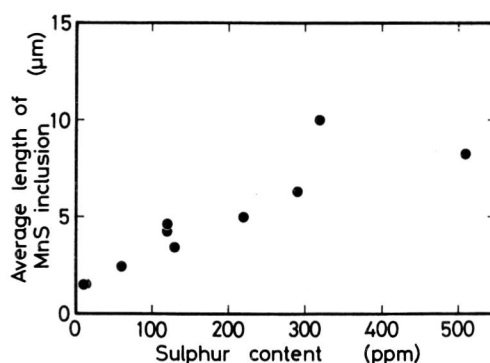


Fig.1-9 Relationship between average length of MnS type inclusion and sulphur content

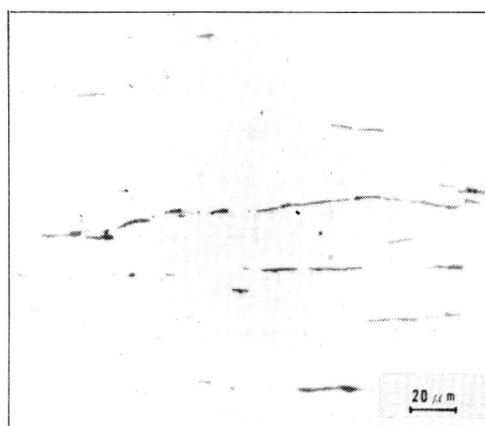


Photo.1-3 Morphology of inclusion after heat treatment for simulated HAZ, Steel S10(S:510ppm)

とされている。³¹⁾ 本実験の再現 H A Z 材においては、1473 K に 540 秒保持しているので、MnS 系介在物の形状変化が生じている可能性がある。そこで母材と再現熱サイクル材の MnS 系介在物の形態を比較した。Photo. 1 - 3 に S10 鋼の再現熱サイクル材の介在物の形態を示す。Photo. 1 - 1(c) の母材の場合と比較して MnS 系介在物の形態は、ほとんど変化していなかった。すなわち、本熱サイクル (1473 K に加熱) によって、光学顕微鏡的には、MnS 系介在物の形態変化はほとんど生じないと考えられる。

3 - 2 鋼の清浄度

Table 1 - 4 に各供試鋼の清浄度の測定結果を示す。鋼中の介在物はそのほとんどが硫化物と酸化物であるから、清浄度は鋼の S 含有量や O 含有量に依存すると考えられる。しかし、本供試鋼では O 含有量に大きな変化はなかった。Table 1 - 5 に前項で分析した約 150 個の介在物について、それを硫化物と酸化物に分けてそれぞれの個数の比率を示した。S 量 100 ppm 以上では、全介在

Table 1-4 Results of cleanliness measurement
(S and R series steels)

	S1	S2	S3	S4	S5	Steel		S8	S9	S10	R1	R2
Cleanliness (%)	0.125	0.088	0.140	0.167	0.238	0.345	0.340	0.453	0.478	0.504	0.260	0.208

Table 1-5 Number fraction of sulphide
and oxide

	S1	S2	S3	S4	S5	Steel		S8	S9	S10	R1	R2
						S6	S7					
Sulphide	20	32	44	82	79	80	84	82	90	94	52	43
Oxide	80	68	56	18	21	20	16	18	10	6	32	17
Sulphide including Ce	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	16	40

物の 80~90 % が硫化物であった。そこで、Fig. 1 - 10 に清浄度を S 量で整理して示すことにした。なお図中には本章での供試鋼材以外に実験室試作鋼および市販鋼の清浄度を測定して併記した。これらの鋼材の清浄度測定結果を Table 1 - 6 に示す。なお化学組成は A 鋼については、第 5 章に、その他の鋼材については、Appendix (1A) の Table 1A - 1 に記載した。若干ばらつきはあるが、本供試鋼材の場合、鋼中の介在物量はほぼ S 含有量に依存していると考え

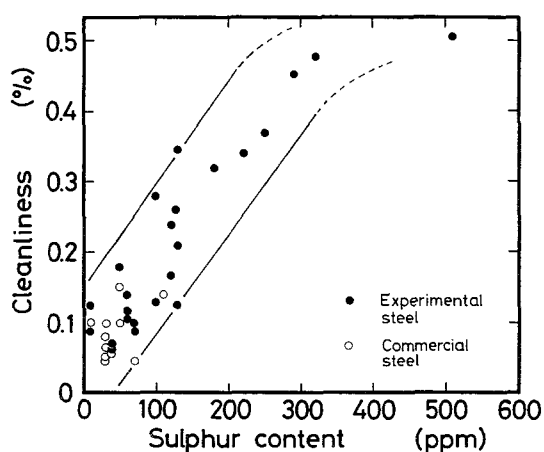


Fig.1-10 Relationship between cleanliness and sulphur content

Table 1-6 Results of cleanliness measurement

A and K series steels: Experimental steels
C series, HT50, HT80A and HT80B: Commercial steels

	Steel			
	A1	A2	A3	A4
Cleanliness (%)	0.180	0.280	0.320	0.370

	Steel							
	K1	K2	K3	K4	K5	K6	K7	K8
Cleanliness (%)	0.063	0.100	0.125	0.129	0.088	0.108	0.071	0.117

	Steel							
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
Cleanliness (%)	0.140	0.100	0.080	0.150	0.100	0.058	0.046	0.063

	Steel		
	HT50	HT80A	HT80B
Cleanliness (%)	0.046	0.100	0.054

られる。以後、鋼中の介在物量を評価するパラメータとし、主に本節で求めた清浄度を用いることにした。

第4節 HAZの組織および硬さにおよぼす介在物の影響

受入れ材の組織は、各鋼とも焼戻しマルテンサイト組織であった。溶接再現熱サイクル付加後の組織は、Photo. 1-4 に示すごとくほぼ完全なマルテンサイト組織であり、これは介在物量や、REM処理の有無にかかわらず同一であった。Fig. 1-11に再現熱サイクル材のビッカース硬さを清浄度で整理して示す。硬さは、ほぼ 370 前後であり、介在物量による有意な傾向は認められなかった。HAZ組織および硬さにおよぼす介在物の影響として、Hart⁶⁾らはMnS系

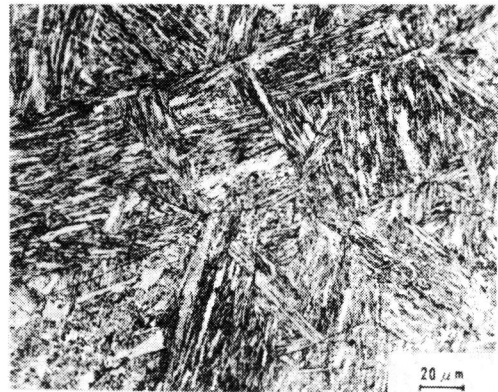


Photo.1-4 Optical microstructure of simulated HAZ

介在物の増加とともに焼入れ硬化性が低下するとし、その理由としてMnS系介在物の生成による固溶Mn量の低下およびMnS系介在物がフェライトやベイナイトの変態核となる効果を挙げており、後者が主要因であるとしている。しかし、本実験の熱サイクルは 1073 K から 773 K の冷却時間が 5 秒であり、どの鋼材でもほぼ完全なマルテンサイト組織となっていたため、MnS系介在物による差は認められなかった。そこで、冷却速度がもっと遅くなった場合に介在物の影響が生じるかどうか検討を行なうため、S 量 10 ppm の S 2 鋼と 510 ppm の S 10 鋼について 1073 K から 773 K の冷却時間がそれぞれ 19 秒と 40 秒の熱サイクルを付与して、硬さの測定を行なった。Fig. 1-12 に 1073 K から 773 K の冷却時間と硬さの関係を示す。どの冷却時間においても S 2 鋼と S 10 鋼の硬さに大きな差は認められず、MnS 系介在物は組織や変態挙動には、ほとんど影響を

およぼさないと考えられる。TiNのような微細な介在物が鋼の焼入れ性に影響するとする報告はあり、³²⁾ 清浄度と焼入れ性の関係を一概に否定することはできないが、本実験で注目しているMnS系介在物のような大型の介在物の場合、その影響はないと言える。

熱サイクル付加後の前オーステナイト粒径についても、ほぼ 120 ~ 130 μm 程度で鋼材間の差は認められなかった。以上のことから、MnS系介在物は、熱サイクル付加後の組織や粒径などには影響をおよぼさず、本供試鋼間ではマトリックスの性質は、同一であるとしてさしつかえないと考えられる。

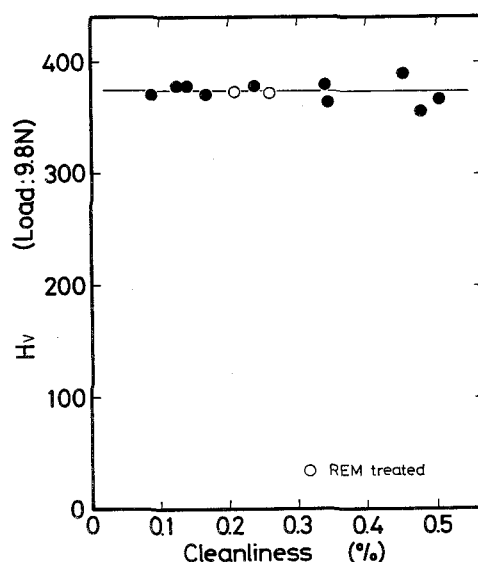


Fig.1-11 Effect of cleanliness on Vickers hardness

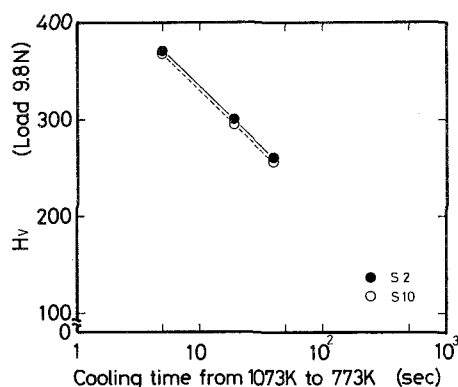


Fig.1-12 Hardenability behaviour of steel S2(S:10ppm) and steel S10 (S:510ppm)

第 5 節 延性破壊におよぼす介在物の影響

H A Zにおける圧延方向の延性破壊におよぼす介在物の影響について、丸棒引張試験と三点曲げ試験によって検討を行なった。Fig. 1 - 13, Fig. 1 - 14 および Fig. 1 - 15 に再現熱サイクル材の丸棒引張試験より得られた引張強さ、伸びおよび絞りをそれぞれ清浄度で整理して示す。引張強さは介在物量に依らずほぼ一定であった。この結果は、前節で示したように介在物が焼入れ硬化性に影響をおよぼさないこと、および従来から報告されているように、²⁵⁾ 介在物は引張強さに対しては影響しないことを示している。破断伸びについても、Fig. 1 - 14 に示すように介在物量に対してほとんど有意な傾向が認められなかった。これに対して、絞りは、Fig. 1 - 15 に示すごとくかなりばらつきはあるが介在物量の増加に伴って明瞭に低下する傾向を示した。一般に絞りは、破断部の局部ひずみを代表するパラメータであり、介在物量特に、MnS系介在物依存性が強いと考えられる。R E M処理鋼については、一般に圧延方向の延

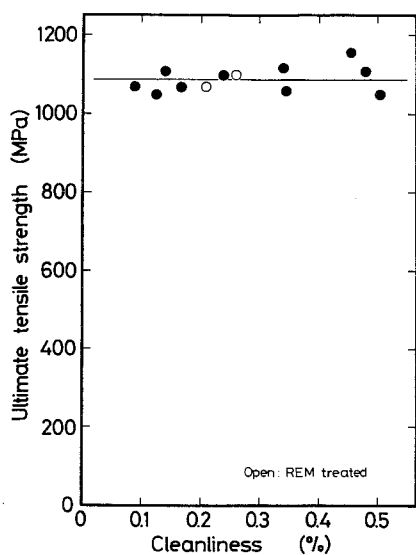


Fig.1-13 Effect of cleanliness on ultimate tensile strength

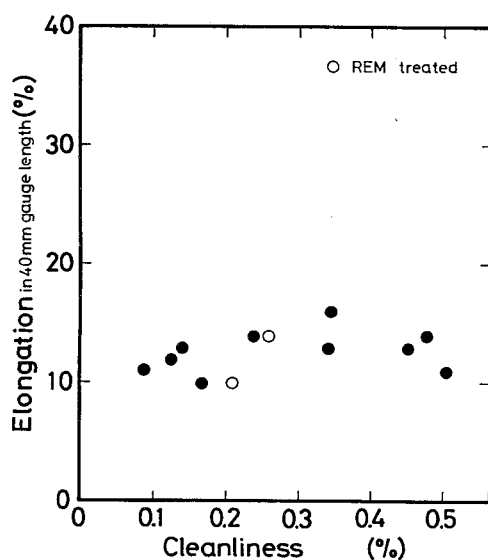


Fig.1-14 Effect of cleanliness on elongation

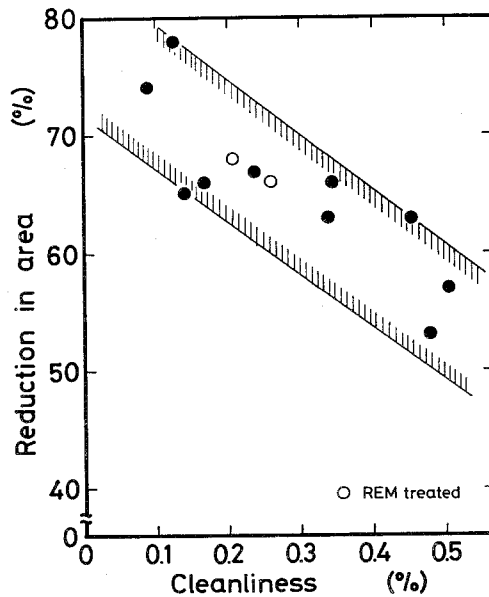


Fig.1-15 Effect of cleanliness
on reduction in area

性には、影響しないと言われているが、²⁵⁾ 丸棒引張試験では、破断伸びはもちろん絞りに対しても、ほとんど改善効果が認められなかった。

次に、室温における延性破壊の発生について、三点曲げ試験によってさらに詳細に検討を行なった。Fig. 1-16にき裂進展長さと、K値の関係を示す。この図より2-5項に示した手法により、延性き裂発生時のK値を求め、 K_c 値とした。Table 1-7に各鋼の熱サイクル材の K_c 値を示す。なお、ASTM E 399では、 K_Q 値を K_{Ic} 値として認めるためには、次式の関係を満たすことを条件としている。

$$b, a \geq 2.5 (K_Q / \sigma_Y)^2 \quad \text{————— (1.3)}$$

b : 試験片厚さ

a : 予き裂の長さ

K_Q : 限界応力拡大係数

σ_Y : 鋼材の降伏応力

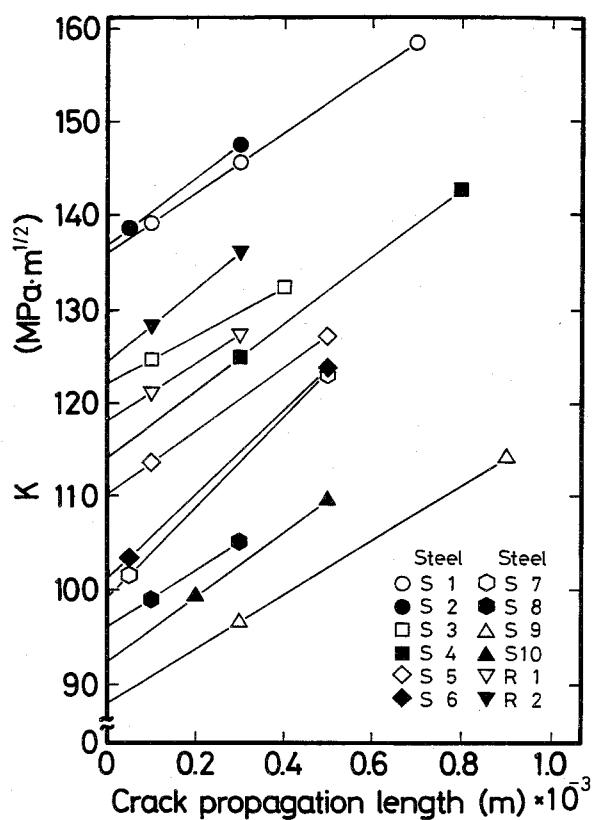


Fig.1-16 Relationship between crack propagation length and stress intensity factor, K

Table 1-7 Critical stress intensity factors,
 K_C values

	Steel											
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	R1	R2
K_C (MPa $\cdot$ m $^{1/2}$)	136	137	122	114	110	101	99	96	88	92	118	124

ここに左辺は b と a の小さい方をとる。

本実験で得られた K 値は，上式を満たしていないので，規格上の K_{IC} 値とはならないため， K_C 値とした。

Fig. 1 - 17に K_C 値を清浄度で，また Fig. 1 - 18では S 量で整理して示す。いずれも，清浄度もしくは S 量の増加とともに K_C が低下する傾向を示した。一般に，シャルピー試験の上部シェルフエネルギーなどの延性値は， S 量や第2相粒子の体積率の増加に対して双曲線的に低下することが知られている。^{33), 34)} シャルピー試験においては，その吸収エネルギーは，き裂の発生過程と伝播過程を含んだエネルギーであるが，岡本ら³⁵⁾ は二重衝撃試験によりき裂の発生と伝播を分離し， MnS 系介在物は，き裂発生にはほとんど影響せず，伝播過程に大きな影響をおよぼすとしている。しかし，本実験の結果より， MnS 系介在物は延性破壊の発生過程に対して，明瞭な影響をおよぼすことは明らかである。

Photo. 1 - 5に三点曲げ試験片の板厚中央部の疲労き裂底付近の破面形態を示す。Photo. 1 - 5(a)

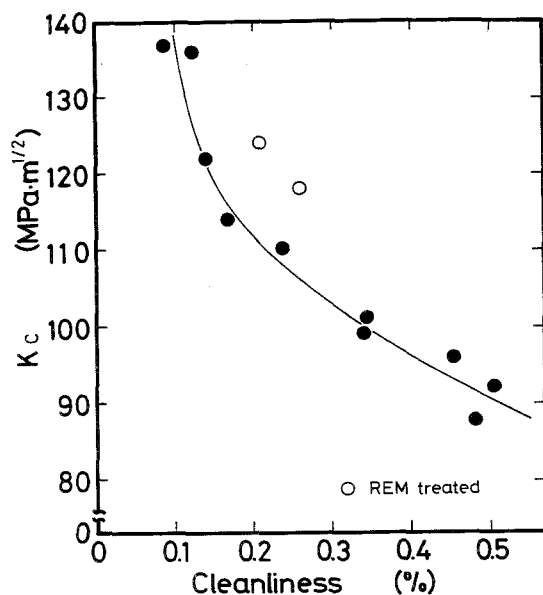


Fig.1-17 Effect of cleanliness on K_C value

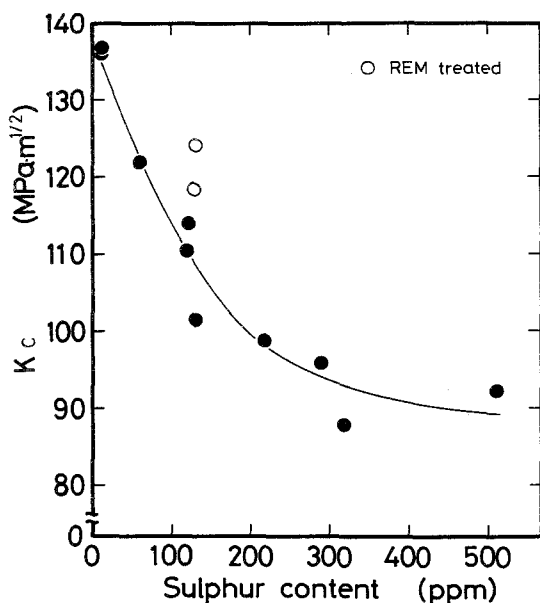
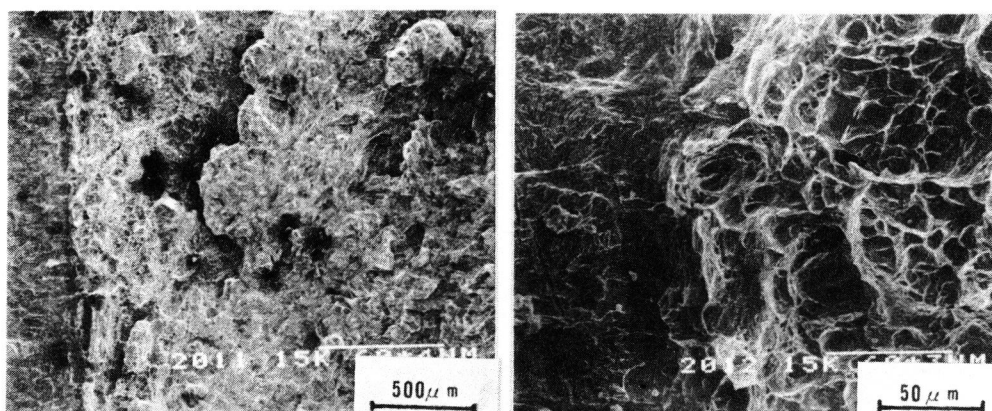
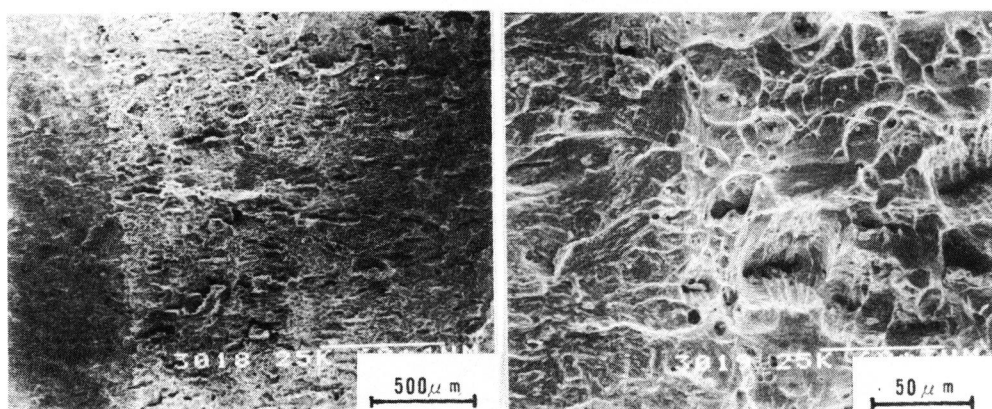


Fig.1-18 Effect of sulphur content on K_C value

は、S 量 10 ppm の S 2 鋼, (b)は S 量 510 ppm の S10鋼の破面である。S 2 鋼および S10 鋼ともディンプル破面となっていたが、S 2 鋼の方がストレッチゾーン幅が広く、割れ発生に大きな塑性変形を伴っていたことがわかる。また、S 2 鋼では、ディンプル径の均一な比較的小径のディンプルであるのに対し、S10 鋼では、二次クラック状の大きく深いディンプルとこれらの間の小径のディンプルによって破面が構成されていた。Fig. 1 - 19 の、A - A' 部で S 9 鋼の破面を切断し、その断面を光学顕微鏡で観察した結果を、Photo. 1 - 6 に示



(a) Steel S2(S:10ppm)



(b) Steel S10(S:510ppm)

Photo.1-5 Fractographs near the fatigue crack tip in three point bending

す。二次クラック状の深いディンプル中には、
 破碎したMnS系介在物が認められた。これら
 の観察結果により、MnS系介在物が存在する
 と、変形過程でMnS系介在物自体の破壊と
 MnS系介在物とマトリックス界面のはく離に
 よって二次クラック状の空孔が生じ、これが
 他のボイドや予き裂と連結することにより割
 れが発生すると考えられる。このため、
 MnS系介在物の多い鋼ほどき裂の発生が、容
 易となったと考えられる。一方Fig.1-17と
 Fig. 1-18を比較すると、S量で整理するよ
 り清浄度で整理した方が、若干 K_C 値のばら

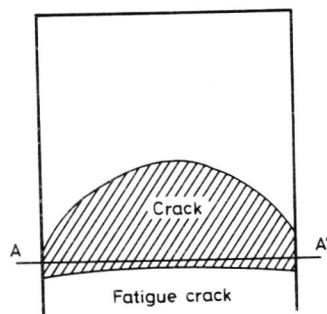


Fig.1-19 Position of
 optical microscop-
 ic observation
 of A-A' section

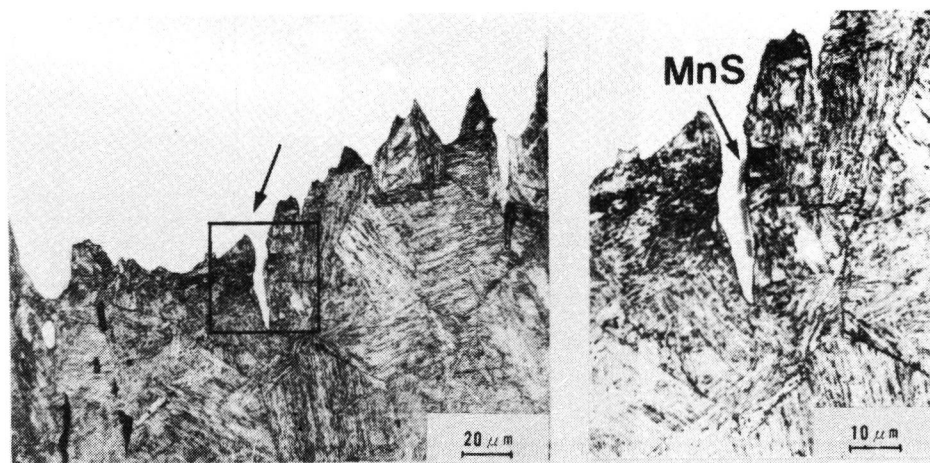


Photo.1-6 Section of fracture surface at the right angle
 to direction of crack growth in three point
 bending test, Steel S9(S:320ppm)

つきが少ないようであり、延性き裂の発生に対しては、MnS系介在物以外の介
 在物の影響も考慮する必要のあることを示唆している。

R E M処理鋼については、丸棒引張試験の破断伸びや絞りによる評価では、

改善効果が認められなかったが、 K_C 値による評価では、同一S量レベルの非処理鋼に対してやや改善効果が認められた。前述したように、一般にはREM処理は圧延方向の延性に対して、効果がないと言われているが、本実験のように厳密な割れ発生に対する評価を行なえば、伸長介在物の減少は、圧延方向に対しても延性割れ発生に対してある程度効果があると考えられる。Fig.1-20にCe量と K_C 値の関係を示す。これらの鋼のS量レベルは120~130 ppmではほぼ等しい。Ce量の増加に伴って K_C 値が改善されることがわかる。一般に板厚方向の延性に対しては、 $Ce/S \approx 2.0$ 程度まではCe添加量に応じて延性が改善されると言われている。²⁵⁾これは、3-1項で示したCe量の増加によるMnS系介在物の形態制御の進行と対応する結果である。すなわち、REM添加による K_C 値の改善は、MnS系介在物の球状化によって、伸長MnS系介在物に起因する二次クラック状のボイドの発生が低減されたためと推察される。

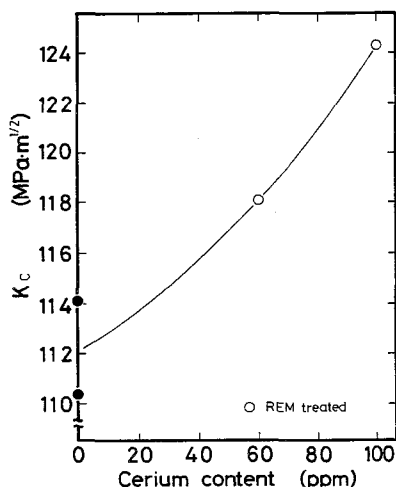


Fig.1-20 Effect of Ce content on K_C value

丸棒引張試験と三点曲げ試験の比較より明らかなように、破断伸びや絞り比べ、 K_C 値はき裂の発生過程におよぼす介在物の評価に対しては、はるかに敏感で良好なパラメータであることが明らかとなった。

第6節 結 言

本章では、介在物量を変化させた調質高張力鋼を用いて、HAZの組織、機械的性質および延性破壊におよぼす介在物の影響について検討した。以下に得られた結論を要約する。

- (1) 鋼中の介在物は、酸化物と硫化物が支配的で、S量の増加にともなってMnS系介在物が増加し、またその形態も伸長化した。REM処理鋼では、MnS

系介在物がCeを含む複合介在物となり、その形態は球状化した。また、Ce系複合介在物は、Ce量の増加とともにその割合が増大した。

(2) 1473 K 540秒保持後、1073 K から 773 Kまでの冷却時間 5 秒の熱サイクルを付加した再現 H A Z 材において、MnS系介在物の形態は母材に比べ大きな変化が認められなかった。

(3) 鋼の J I S による清浄度は、本供試鋼材の場合、主として S 量に依存することが明らかとなった。

(4) MnS系介在物が焼入れ硬化性におよぼす影響を検討した結果、1473 K から 773 K までの冷却時間 5 秒、19 秒および 40 秒のいずれの場合も、MnS 系介在物の増加によって硬さや組織は変化しなかった。また熱サイクル付加後の前オーステナイト粒径も MnS系介在物の増加によって変化せず、これらのことから MnS系介在物量が変化しても H A Z のマトリックスの性質は、同一であることがわかった。

(5) 圧延方向に平向に採取した丸棒引張試験結果より、介在物量の増加に伴って、引張強さや破断伸びは変化しないが、絞りの低下が認められた。これは介在物が破断時の局部ひずみに影響するためである。また R E M 処理は、いずれのパラメータにも影響しなかった。

(6) 室温における三点曲げ試験結果より、介在物量の増加により、 K_C 値が低下する傾向が得られた。また、介在物量の多い鋼の破面上には、二次クラック状の深い大きなディンプルが認められ、これは MnS系介在物に起因することがわかった。これらのことから、延性破壊においては、変形過程で MnS系介在物自体の破壊と MnS系介在物とマトリックス界面のはく離によって二次クラック状のボイドが生じ、これが予き裂と連結することにより割れが発生するため、MnS系介在物の多い鋼ほどき裂の発生が容易となったと考えられる。

(7) R E M 処理鋼は、同一 S 量レベルの非処理鋼に比べやや K_C 値の改善が認められた。すなわち、R E M 処理による伸長介在物の減少は、圧延方向に対しても延性き裂の発生に対してある程度有効であることが知られた。

Appendix (1A)

清浄度の測定に用いた鋼材の化学組成を Table 1A-1 に示す。

Table 1A-1 Chemical compositions of steels used in
measurement of cleanliness

Steel	Chemical compositions (wt%)														
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	V	Ti	B	O	N	P _{CM}
K1	0.08	0.27	0.98	0.010	0.004	0.25	0.97	0.49	0.37	0.04	<0.01	<0.0005	0.002	0.0016	0.220
K2	0.07	0.26	0.99	0.010	0.007	0.30	0.98	0.51	0.35	0.04	<0.01	<0.0005	0.002	0.0028	0.212
K3	0.07	0.27	1.03	0.010	0.013	0.25	0.96	0.48	0.37	0.04	<0.01	<0.0005	0.003	0.0024	0.212
K4	0.08	0.26	1.02	0.009	0.010	0.25	0.97	0.50	0.37	0.04	<0.01	<0.0005	0.003	0.0031	0.222
K5	0.08	0.26	1.01	0.009	0.007	0.25	0.97	0.49	0.37	0.04	<0.01	<0.0005	0.002	0.0027	0.221
K6	0.07	0.25	1.02	0.008	0.006	0.25	0.95	0.49	0.36	0.04	<0.01	<0.0005	0.001	0.0035	0.210
K7	0.09	0.27	1.01	0.010	0.004	0.25	1.00	0.49	0.38	0.04	<0.01	<0.0005	0.001	0.0024	0.232
K8	0.09	0.26	0.90	0.009	0.006	0.26	1.03	0.48	0.39	0.04	<0.01	<0.0005	0.005	0.0075	0.228
C1	0.09	0.30	1.15	0.015	0.011	0.01	0.01	0.02	0.01	-	0.014	0.0004	0.001	0.0040	0.162
C2	0.12	0.36	1.41	0.004	0.003	0.01	0.02	0.02	-	-	0.012	0.0003	0.001	0.0018	0.206
C3*	0.12	0.33	1.44	0.010	0.003	0.01	0.01	0.01	-	-	0.017	0.0003	0.001	0.0074	0.206
C4	0.11	0.36	1.42	0.016	0.005	0.01	0.02	0.03	-	0.04	0.018	0.0035	0.001	0.0069	0.217
C5	0.11	0.32	1.48	0.016	0.005	0.23	0.24	0.02	-	0.03	0.016	0.0003	0.001	0.0050	0.216
C6	0.10	0.31	1.48	0.017	0.004	0.01	0.02	0.02	-	0.03	0.016	0.0003	0.001	0.0059	0.191
C7	0.09	0.28	1.60	0.018	0.003	0.26	0.02	0.02	-	0.05	0.016	0.0003	0.001	0.0029	0.200
C8	0.15	0.42	1.41	0.018	0.003	-	0.02	0.02	-	0.04	0.013	0.0003	0.001	0.0039	0.242
HT50**	0.17	0.40	1.41	0.019	0.007	0.01	0.02	0.02	-	-	<0.01	0.0002	0.001	0.0032	0.200
HT80A	0.08	0.27	0.98	0.009	0.001	0.25	0.96	0.49	0.35	0.04	0.004	0.0001	0.002	0.0015	0.218
HT80B	0.09	0.23	0.90	0.007	0.003	0.26	0.83	0.51	0.47	0.04	-	0.0010	0.001	0.0044	0.222

C3*:Nb 0.024%,HT50**:Nb 0.025%

第2章 水素割れ発生および伝播におよぼす介在物の影響

第1節 緒 言

鋼中の介在物と水素脆化の関係を扱った研究は、炭化物の水素トラップ効果と水素脆化を検討した報告がいくつかあるが、^{36), 37)} MnS系介在物のような大型の介在物の影響に関しては、ラインパイプ用鋼の水素誘起割れについての研究が大部分で³⁸⁾ 高強度鋼の一般的な水素脆化に対する影響については、系統的な研究がほとんどなされていない。鋼中の水素拡散挙動におよぼすMnS系介在物の効果に関しては、Boniszewski³⁹⁾ や Evans⁴⁰⁾ らの報告があり、MnS系介在物は、かなり有力な水素トラップサイトとして働くとしている。また前章で、HAZの破壊挙動にMnS系介在物が大きな影響を持つことを示した。

従って、溶接などによってHAZに水素が侵入した場合、その水素脆化挙動にMnS系介在物が影響をおよぼす可能性は大きいと考えられる。そこで、本章では前章で用いた再現HAZ材における破壊靱性試験片に水素添加を行ない、HAZにおける水素割れの発生および伝播挙動におよぼす介在物（特にMnS系介在物）の影響について検討を行なった。

第2節 実験方法

供試鋼材は前章と同一の介在物量を制御した調質高張力鋼を用いた。

水素添加三点曲げ試験の実験手順をFig. 2-1のフローチャートに示す。溶接再現熱サイクルの付加および再加工後の三点曲げ試片形状は前章の三点曲げ試験と同一とした。以後の実験手順については、以下の項で述べる。

2-1 水素添加法

試片への水素添加は、陰極電解法によった。陰極電解条件をTable 2-1に示す。電解液は、5%硫酸溶液を用い、促進剤として黄燐を二硫化炭素10cm³に1gの割合で溶解し、この溶液を5%硫酸1000cm³に対して20cm³加え、十分に混濁した後、電解液とした。電解は、陽極に白金線を用いて電流密度70A/m²で4時間行なった。

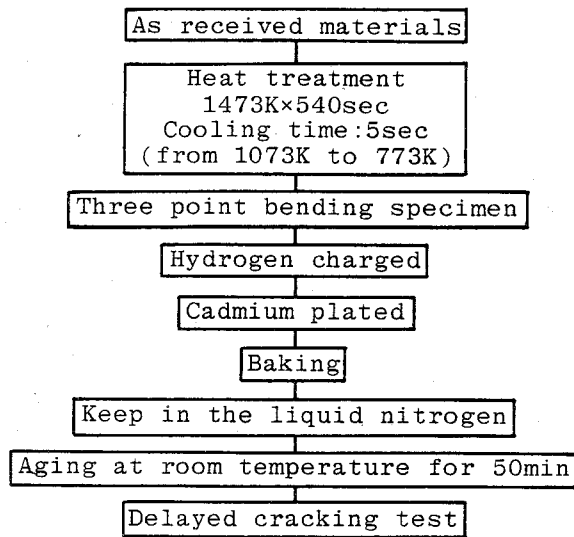


Fig.2-1 Experimental process of delayed cracking test

2-2 カドミウムメッキおよびベーキング処理

水素添加した試片の水素の逃散を防ぐため、カドミウムメッキを行なった。試片を 323 K 1 N NaOH 中で 30 秒間脱脂し、さらに 323 K 19 %HCl 中で 10 秒間酸洗いした後、電流密度 33 A/m^2 で 180 秒間のカドミウムメッキを行なった。

次に板厚方向の水素分布を均一とするため、カドミウムメッキした試片を 19 分間 473 K の炉中に保持し、ベーキング処理を行なった後、液体窒素中に保持した。

Table 2-1 Hydrogen charging conditions

Electrolytic solution	5% $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{P}$
Current density	70 A/m^2
Charging time	4 hours

2-3 遅れ割れ試験

上記の処理を終えた試片について、一定速度で荷重を負荷した後荷重点変位を一定に保って遅れ割れ試験を行なった。試験装置を、Fig.2-2に示す。試験中、クリップゲージによりき裂開口端の変位を、疲労き裂先端の試片表面に装置したクラックゲージによりき裂伝播挙動をそれぞれ測定した。以下に実験手順を述べる。

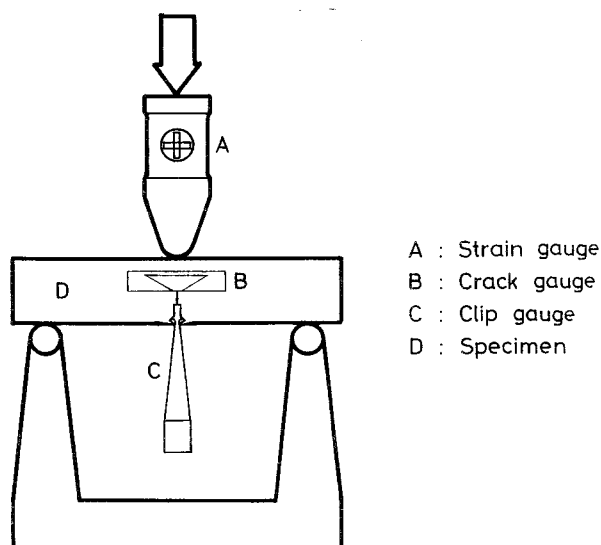


Fig.2-2 Apparatus of delayed cracking test

液体窒素中に保持した試片を室温にもどした後、疲労き裂先端にクラックゲージを取り付けた。ゲージ接着剤が使用可能となる時間として45分が必要なため、ゲージ装着に要する時間と合せ、室温放置時間を50分と一定にした。以上の処理を行なった後の試験片中の水素濃度はガスクロマトグラフィー法による測定で約2.5 ppmであり、鋼材間で差はなかった。この試片をインストロン型引張試験機にて、C. H. S. $8.3 \mu\text{m}/\text{sec}$ で負荷し、所定荷重で荷重点変位を一定に保ち遅れ割れ試験を行なった。き裂の発生および停止はクリップゲージ変位もしくは、荷重出力の変化よりとらえた。試片は、16時間以上定変位に保った後、除荷した。そして473 Kの炉中で破面を酸化着色した後、液体窒素温度で破断

し、割れの発生の有無と、割れ進展長さを測定した。割れ進展長さの測定法は、第1章2-5項で述べた方法によった。以上の試験の結果、割れの生じなかった試片のうちで最大の初期負荷K値をもって、遅れ割れ限界応力拡大係数 K_{TH} 値とした。なお、16時間を経過した後、新たな割れの発生や割れの進展を生じないことは、あらかじめ予備実験により確認した。

割れ伝播挙動については、疲労き裂先端に装着したクラックゲージにより、割れ進展長さを自動記録した。クラックゲージは、0.2 mm 間隔に 25 本のグリッドがあり、クラックの進行によりグリッドが切れる。その際の抵抗変化をひずみとして記録することにより、割れ進展挙動を測定した。これにより、割れ進展長さ 5 mm までの測定が可能である。

なお、荷重点変位を一定に保った本試験においては、割れの進展に伴って荷重低下が生じるが、荷重点変位を一定とした三点曲げ遅れ割れ試験ではき裂先端のK値は、ほぼ一定に保たれるとされている。^{41), 42)} Fig. 2-3 にき裂進展長さとK値の関係を示す。これは同一荷重を負荷した試片についてき裂が伝播した後除荷し、その時のき裂長さの実測値と荷重よりK値を求めてプロットした図である。K値がほぼ一定の状態でき裂が伝播していると考えられる。また、得られた破面はSEMにより観察するとともに、ニッケルメッキを付した後、破面に垂直な面の組織観察を行なった。

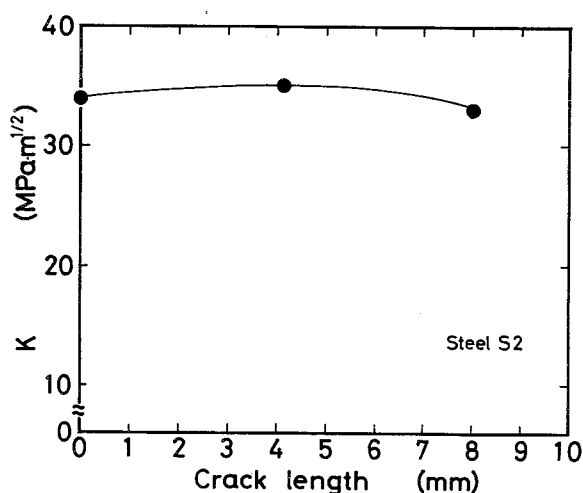
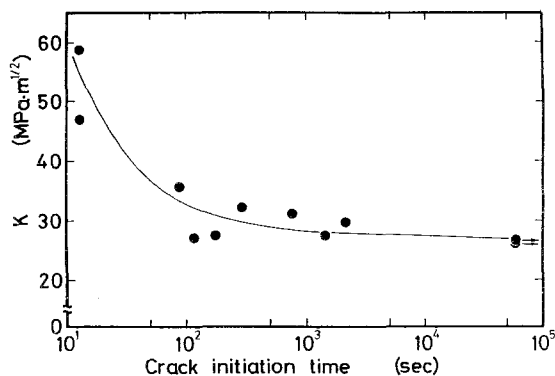


Fig.2-3 Relationship between crack length and stress intensity factor in delayed cracking test

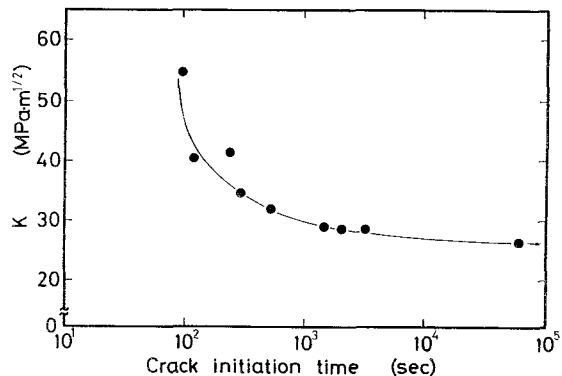
第3節 水素割れ発生および伝播挙動の検討

3-1 遅れ割れ曲線

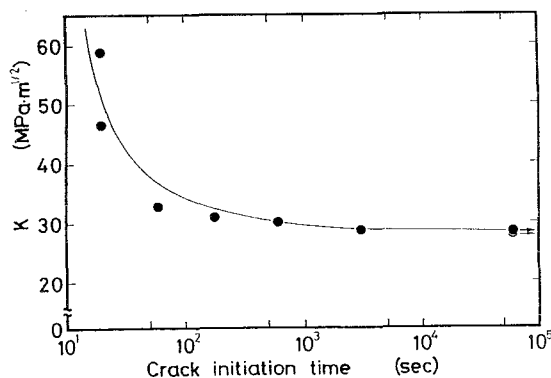
本実験における遅れ割れは、負荷応力レベルに応じ、負荷後数十秒から数十分程度で発生した。割れ伝播時間は、数時間から10時間を要し、比較的低速の割れ伝播挙動を呈した。



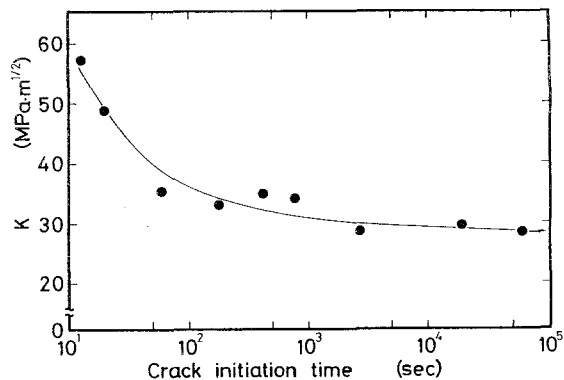
(a) Steel S1(S:10ppm)



(c) Steel S3(S:60ppm)

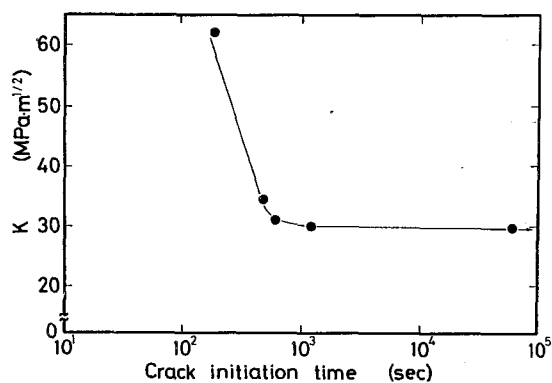


(b) Steel S2(S:10ppm)

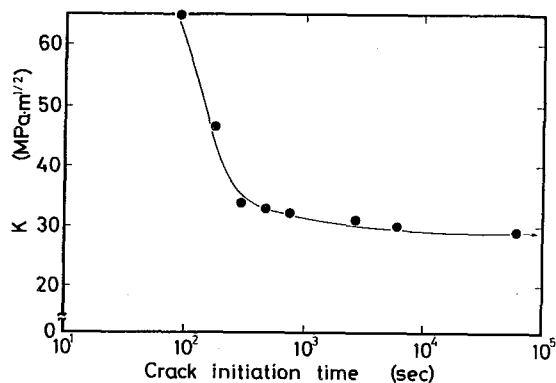


(d) Steel S4(S:120ppm)

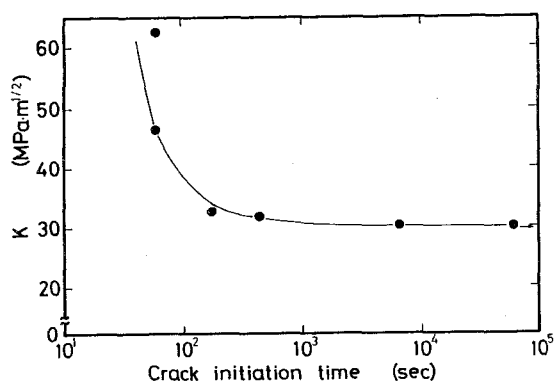
Fig.2-4 Delayed cracking curves



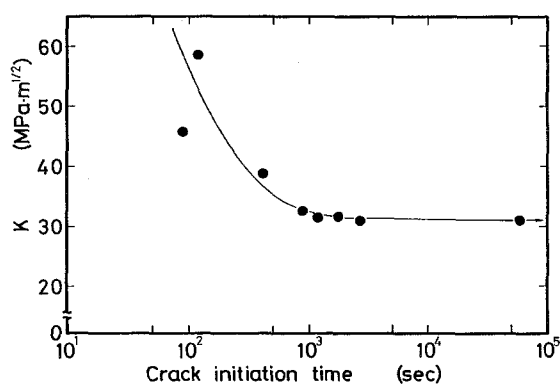
(e) Steel S5(S:120ppm)



(g) Steel S7(S:220ppm)

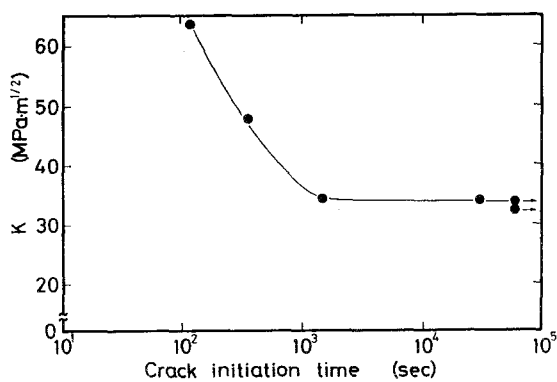


(f) Steel S6(S:130ppm)

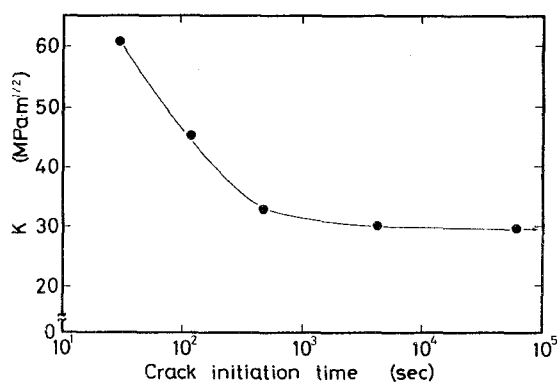


(h) Steel S8(S:290ppm)

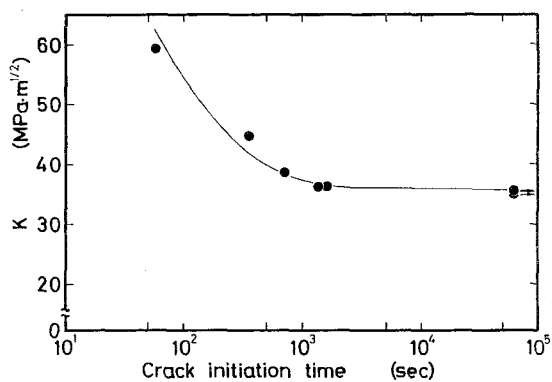
Fig. 2-4 (continued)



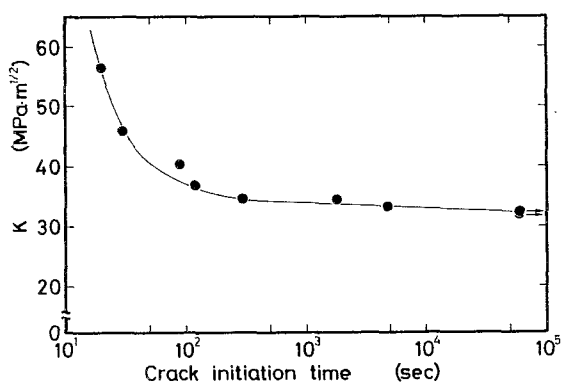
(i) Steel S9(S:320ppm)



(k) Steel R1
(S:130ppm, REM treated)



(j) Steel S10(S:510ppm)



(l) Steel R2
(S:130ppm, REM treated)

Fig. 2-4 (continued)

Fig. 2 - 4(a)~(l)に各鋼材の遅れ割れ曲線を示す。この曲線より求めた遅れ割れ発生限界応力拡大係数 K_{TH} 値をTable 2 - 2に示す。いずれの鋼材においても、 K_C 値に比べ非常に低い K 値で割れが発生しており、割れ発生におよぼす水素の影響が非常に大きいことを示している。また、これらの結果により明らかなように、 S 量の多い鋼ほど K_{TH} 値が高く、また、Fig.2 - 4の遅れ割れ曲線の比較より遅れ割れの発生に長時間を要することがわかる。Photo. 2 - 1, 2 - 2, および 2 - 3 にそれぞれ $K = 59 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{\frac{1}{2}}$, $K = 45 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{\frac{1}{2}}$ および

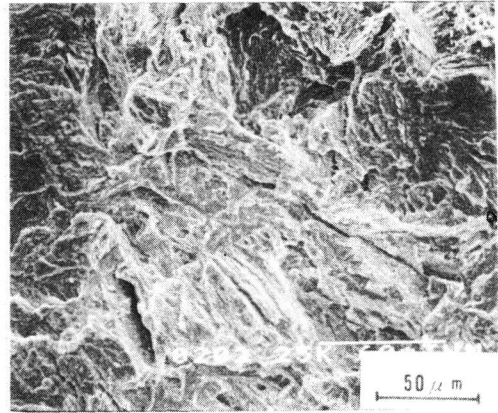
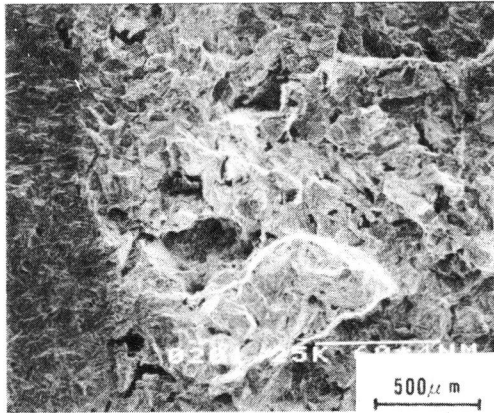
Table 2-2 Threshold stress intensity factors,
 K_{TH} values

	Steel											
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	R1	R2
Threshold stress intensity factor, $K_{TH}(\text{MPa} \cdot \text{m}^{\frac{1}{2}})$	27	29	28	29	30	30	30	31	34	36	30	33

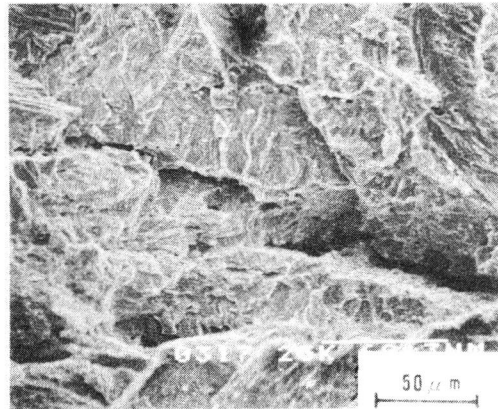
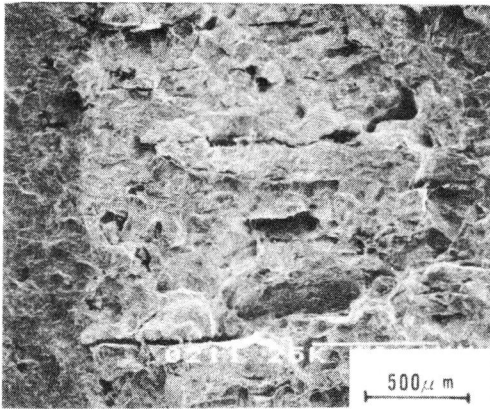
K_{TH} 値付近の破面を $S2$ 鋼と $S10$ 鋼について示す。破面観察位置は、Fig. 2 - 5に示すように、板厚中央の疲労き裂底近傍である。破面写真の左側が低倍率での概観を示し、右側が詳細な破面形態を示す。 K 値が低下するに従い水素の影響の強い破面となるが、若干粒界破面が混在する破面が認められた。その例をPhoto. 2 - 4に示す。また、Photo. 2 - 5に $S2$ 鋼の $K = 59 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{\frac{1}{2}}$ の試片のFig. 2 - 6に示す位置での割れ伝播部の破面形態を示す。Photo. 2 - 1(a)に示した発生部付近の破面形態とほぼ同一であり、このことは割れが伝播しても、き裂先端の力学的状態は大きく変化しないことを示唆している。

介在物量の少ない $S2$ 鋼と $S10$ 鋼では、高 K 値側で破面形態の差異が認められた。Photo. 2 - 1(a), (b)の比較より明らかなように、 $S10$ 鋼では、破面上に多数の二次クラック状の縦割れが認められ、その内部には介在物が存在していた。この介在物はEDXによる分析でMnS系介在物と同定された。すなわち、この二次クラック状の縦割れは、MnS系介在物とマトリックスとの界面が開いたものと考えられる。

K 値の低下に伴って、 $S10$ 鋼におけるこのような縦割れは減少し、Photo. 2

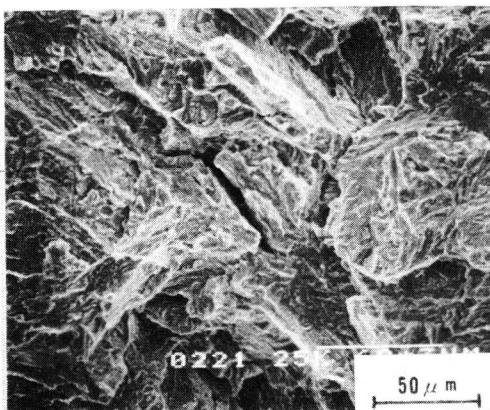
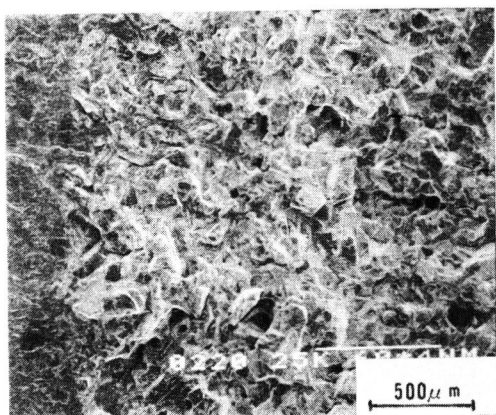


(a) Steel S2(S:10ppm), ($K=59\text{MPa}\cdot\text{m}^{\frac{1}{2}}$)

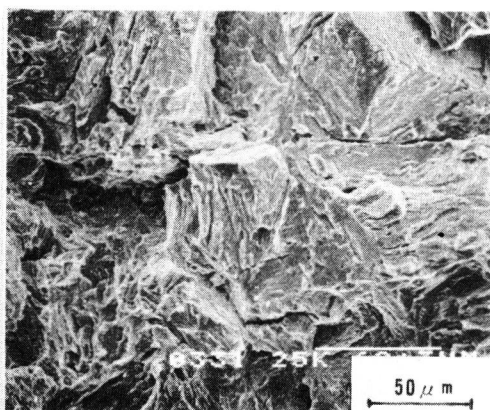
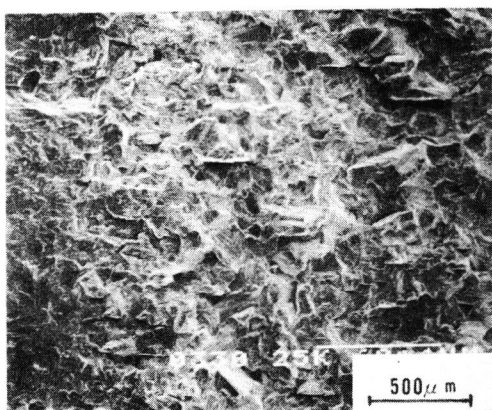


(b) Steel S10(S:510ppm), ($K=59\text{MPa}\cdot\text{m}^{\frac{1}{2}}$)

Photo.2-1 Fractographs of delayed fracture near
the fatigue crack tip, Initial K value:
Approximately $59\text{MPa}\cdot\text{m}^{\frac{1}{2}}$

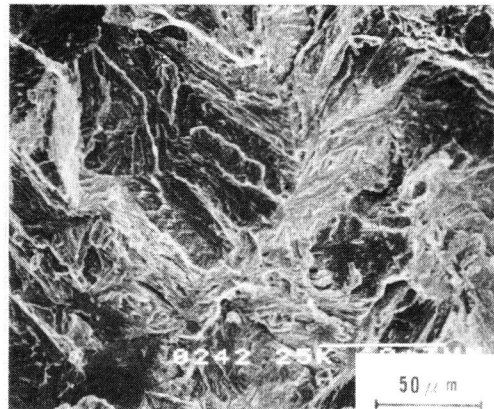
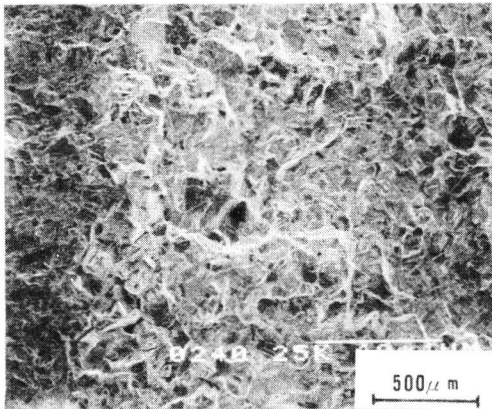


(a) Steel S2(S:10ppm), ($K=46\text{MPa}\cdot\text{m}^{\frac{1}{2}}$)

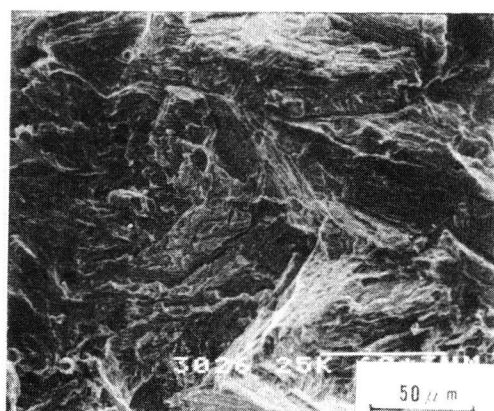
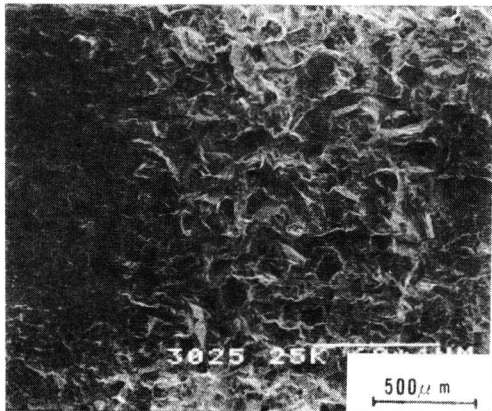


(b) Steel S10(S:510ppm), ($K=45\text{MPa}\cdot\text{m}^{\frac{1}{2}}$)

Photo.2-2 Fractographs of delayed fracture near
the fatigue crack tip, Initial K value:
Approximately $45\text{MPa}\cdot\text{m}^{\frac{1}{2}}$



(a) Steel S2(S:10ppm), ($K=29\text{MPa}\cdot\text{m}^{\frac{1}{2}}$)



(b) Steel S10(S:510ppm), ($K=36\text{MPa}\cdot\text{m}^{\frac{1}{2}}$)

Photo.2-3 Fractographs of delayed fracture near
the fatigue crack tip, Initial K value:
Approximately K_{TH} level

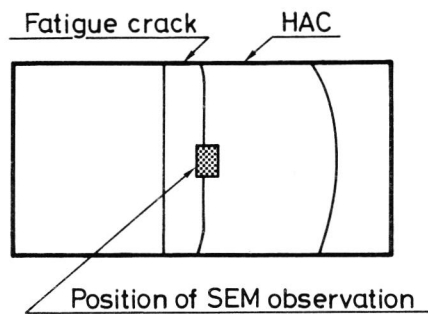


Fig.2-5 Position of SEM observation (Crack initiation region)

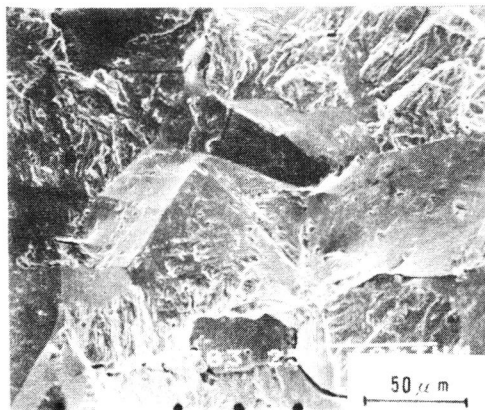


Photo.2-4 Intergranular fracture observed in the specimen of initial K value of approximately K_{TH} level, Steel S1(S:10ppm)

－ 3(b)に示す K_{TH} 値付近の破面では、MnS系介在物に起因する縦割れはほとんど認められず、S 2 鋼とS10鋼の破面形態の差異はなくなった。すなわち、 K 値の高い場合は、MnS系介在物とマトリックスのはく離あるいは、MnS系介在物自体の破碎が生じ、水素無添加の三点曲げ試験の破面と類似したMnS系介在物に起因する二次クラック状の割れが破面上に生じるが、負荷荷重の減少とともにそのような割れは減少し、MnS系介在物の破面上での影響が小さくなっていくことが明らかとなった。

他鋼材の破面形態も、高 K 値側では鋼材の介在物量に応じて破面形態が遷移的に変化するが、限界値付近では、破面形態におよぼす介在物の影響は小さくなった。

3－2 水割れ発生におよぼす介在物の影響

Fig. 2－7 および 2－8 に K_{TH} 値を清浄度およびS量で整理して示す。いずれもかなり良好な対応をしており、MnS系介在物の増加に伴って、水素割れ発生が抑制されることが明らかとなった。また、

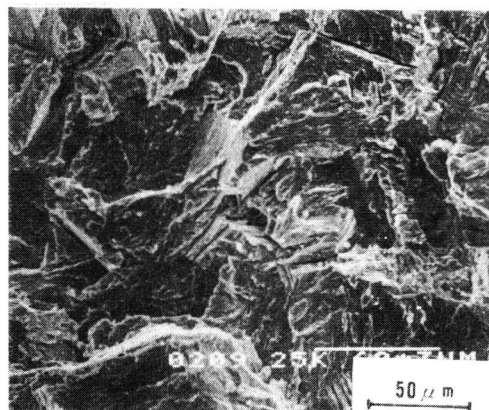


Photo.2-5 Fractograph of delayed fracture in crack propagation region, Steel S2(S:10ppm)

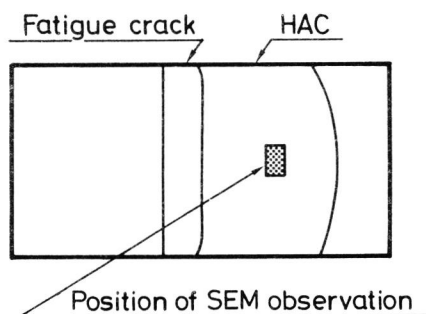


Fig.2-6 Position of SEM observation
(Crack propagation region)

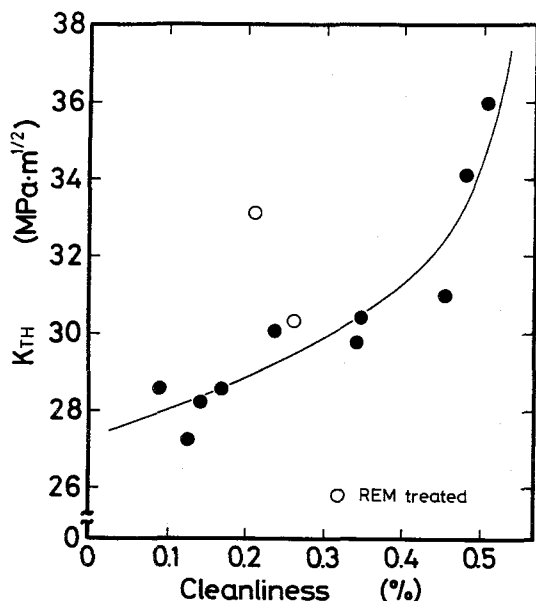


Fig.2-7 Effect of cleanliness
on K_{TH} value

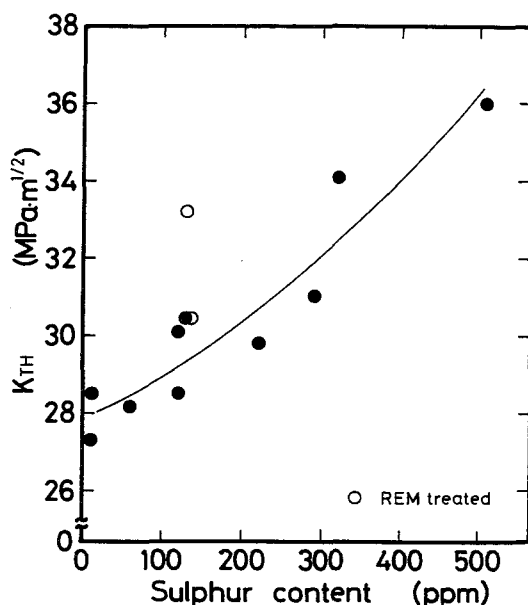


Fig.2-8 Effect of sulphur
content on K_{TH} value

R E M処理鋼については、Ce量の少ないR 1鋼では、 K_{TH} 値の改善はあまり顕著ではないが、Ce量の多いR 2鋼では K_{TH} 値の上昇が認められた。

このように、 K_{TH} 値は介在物量の増加とともに上昇する結果が得られたが、いずれの鋼材においても水素無添加の場合の K_C 値と比較すると K_{TH} 値は大きく減少していた。そこで水素による、 K_{TH} 値の低下を定量的に評価するため、次式に示す水素脆化度Iを定義した。

$$I = \frac{K_C - K_{TH}}{K_C} \times 100 \quad (\%) \quad \text{--- (2.1)}$$

Fig. 2 - 9にこの水素脆化度を清浄度で整理して示す。脆化度は清浄度でかなり良好に整理できた。S量 10 ppm の介在物量の少ない鋼では、 K_C 値の80%程度も K_{TH} 値が低下するのに対し、介在物量が多くなると、60%程度となり水素の影響がかなり小さくなることがわかる。一方、R E M処理鋼も、脆化度をとれば清浄度に対して他の鋼材と同一の傾向上で整理することができた。すなわち、

R E M処理鋼の場合も水素に対する感受性という点では、同一介在物量レベルの非処理鋼と同程度であると考えられる。

遅れ割れ曲線の比較より明らかなように、介在物量の増加に伴って、 K_{TH} 値が上昇するとともに、割れ発生時間も長時間側へ移行することがわかる。そこで、 K_{TH} 値近傍での割れ発生時間を定量的に評価するため、S10鋼の K_{TH} 値付近である $K = 37 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{\frac{1}{2}}$ の時の割れ発生時間を、各鋼材ごとに遅れ割れ曲線から読み取って、割れ発生時間のパラメータとした。Fig. 2-10 にこのようにして求めた $K = 37 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{\frac{1}{2}}$ の時の割れ発生時間を、清浄度で整理して示す。なお、縦軸は対数表示とした。介在物量の増加に伴って、割れ発生時間がかなり長時間側へ移行する傾向が明らかである。一方、R E M処理鋼も割れ発生時間は、同一S量レベルの非処理鋼とはほとんど同程度であった。

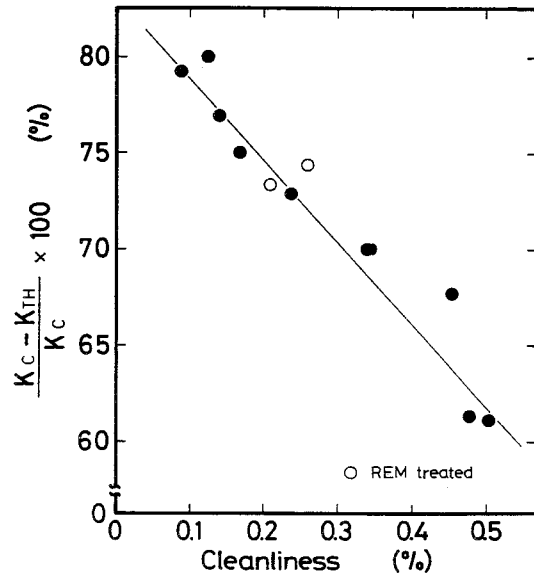


Fig.2-9 Effect of cleanliness on the degree of hydrogen

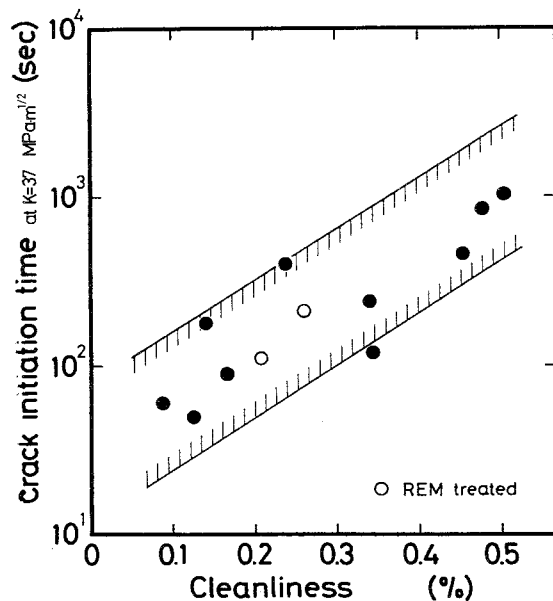


Fig.2-10 Effect of cleanliness on the crack initiation time at $K = 37 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{\frac{1}{2}}$

水素による遅れ割れ潜伏時間は、割れ発生部への水素集積に要する時間であることはよく知られている。⁴³⁾ 従って、上記の結果は介在物量の増加に伴って、き裂先端への水素集積がかなり遅延することを意味している。また、R E M処理の影響がなかったことから、この効果は介在物の量に依存し、形態には依らないことが推察される。しかし、このことを明確にするためには、介在物（特にMnS系介在物）の増加によるき裂先端の応力状態に対する影響について検討する必要がある。これについては、第4節において述べる。

3-3 水素割れ伝播におよぼす介在物の影響

さて、本実験で定義した K_{TH} 値は、水素割れの発生を評価するパラメータであり、16時間の負荷中にわずかでも割れの生じた場合、割れ発生と見なした。一方割れが発生しても、試片が完全に破断することではなく、最大に伝播した場合でも試片のリガメント約10 mmに対して8~9 mm程度であった。これは、表面付近の1~2 mm程度は表面からの水素の放出によって、水素濃度が大きく低下しているためと考えられ、ほぼ8~9 mmの伝播長さで完全破断と見なすことができる。これに対して、荷重レベルや鋼材によっては、

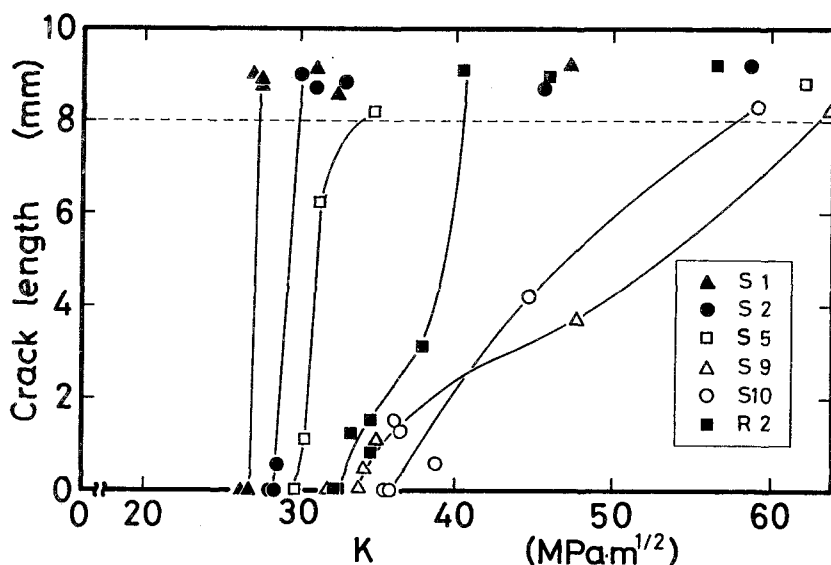


Fig.2-11 Relationship between crack length and K value in delayed cracking test

数mm から 1 mm 以下で割れが停留する場合もかなり生じていた。このような割れの停留は、介在物量の多い鋼で、負荷荷重の低い場合によく認められた。これに対して、清浄鋼では割れが発生すればほとんど完全な破断に至る傾向となった。Fig. 2-11 に主な鋼材のK 値と割れ伝播長さの関係を示す。介在物量の少ない S 1 鋼および S 2 鋼では、K 値が K_{TH} 値よりわずかでも高くなって割れが発生すると、ほとんど完全伝播に至るのに対して、介在物量の多い S 9 鋼や S10 鋼では、低K 値側では割れの停留が認められ、完全伝播のためにはかなり高いK 値を要することがわかる。中間レベルの介在物量の鋼材では、両者の遷移的な破壊挙動を示した。このことから介在物の存在によって、水素割れの発生が抑止されるだけでなく、水素割れの伝播抵抗も大きくなることが明らかであり、その効果はかなり大きいと予想される。そこで、水素割れの伝播挙動におよぼす介在物の影響について、さらに検討を加えた。

Fig. 2-12 にクラックゲージにより測定した割れ長さと時間の関係の一例を示す。割れ長さは、時間に対してほぼ直線的に増加しており、クラックゲージの測定範囲では、割れはほぼ定速で伝播していたものと考えられる。水素による割れは、ミクロ的には、断

続的に伝播すると考えられているが、マクロ的には、き裂先端の応力状態に大きな変化がなければ、このようにほぼ定速で割れが進展すると考えられる。そこで、この直線の傾きをもって平均的な割れ伝播速度とした。もちろん、クラックゲージによる測定は表面における割れ進展をとらえたものであり、板厚中央部の割れ伝播挙動とは、若干異なっている可能性はあるが、あ

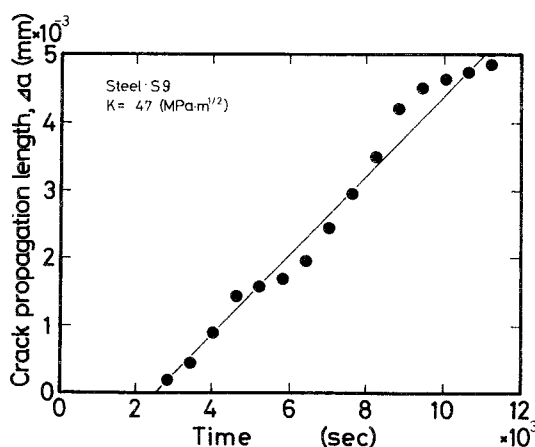


Fig.2-12 A typical example of crack propagation behaviour in delayed cracking test

る程度それを反映しているものと考えられる。また、割れ長さが数百 μm 程度と微少でクラックゲージで検出できない場合は、荷重出力もしくはクリップゲージ出力より割れ伝播時間を読み取り、これで割れ長さを除すことにより平均的な割れ伝播速度を求めた。Fig. 2-13に水素割れ伝播速度と初期K値の関係の一例をS 1 鋼について示す。Fig. 2-14に主な鋼材についてK値と割れ伝播速度の関係を示す。

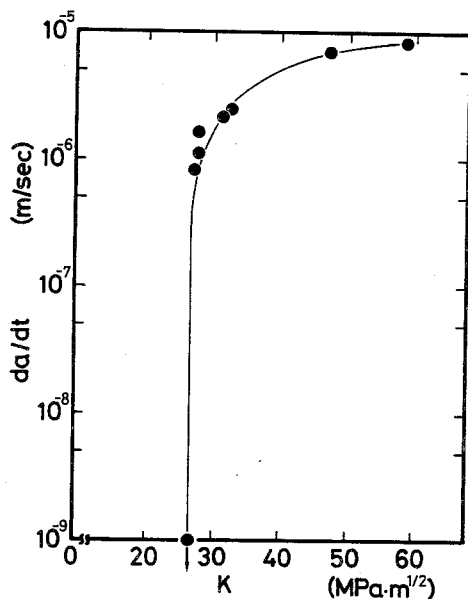


Fig.2-13 An example of crack propagation rate vs. K value curve

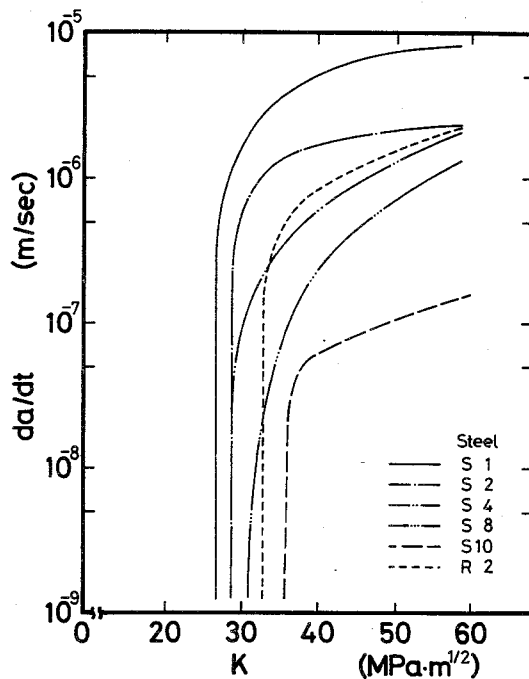


Fig.2-14 Crack propagation rate vs. K value curves

介在物量が増加し、 K_{TH} 値が上昇するほど割れ伝播速度は遅くなることが明らかである。REM処理鋼であるR 2 鋼は、他の鋼と傾向が異なっており、 K_{TH} 値は高いにもかかわらず、割れ伝播速度は速く、同一S量レベルのS 8 鋼と同程度であった。そこで、 K_{TH} 値近傍での割れ伝播挙動を定量化するため、 $K = 37 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{\frac{1}{2}}$ の時の割れ伝播速度を図より読み取って、評価パラメータとした。Fig. 2-15にこのパラメータと清浄度との関係を示す。割れ伝播速度は、

REM処理鋼も含めて清浄度で整理でき、介在物量の増加に伴って伝播速度が大きく低下する傾向が明瞭に示された。

以上のように、鋼中の介在物は水素割れ発生に対する抑止効果とともに、水素割れの伝播挙動に対しては、さらに大きな影響を有しており、これを大きく遅らせる働きのあることが明らかとなった。これらの介在物の影響は相互に関連するものと考えられる。次節において、介在物が水素割れ発生、伝播におよぼす影響についてその要因を検討する。

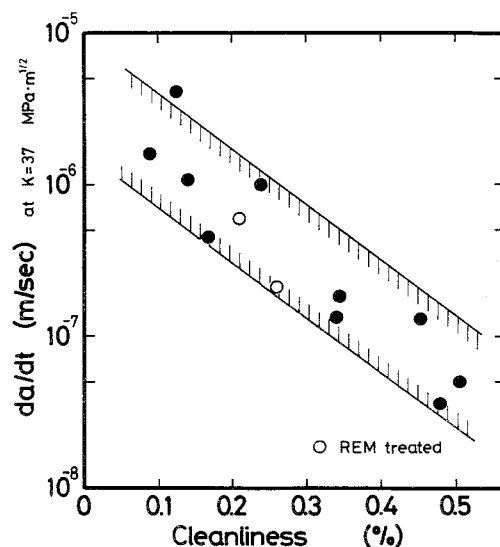


Fig.2-15 Effect of cleanliness on da/dt at $K=37\text{MPa}\cdot\text{m}^{\frac{1}{2}}$

第4節 水素割れに影響する因子の検討

水素による割れの伝播は、ミクロ的には、き裂先端への水素の集積と割れの発生を繰り返すことにより断続的に生じると考えられる。

大平らは、⁴⁴⁾ AEによる水素割れの伝播挙動の検討より、個々の割れの平均速度は、100～600 m/secであり、マクロ的な割れの伝播速度が、高々 10^{-6} m/sec 程度であることを考慮すれば、割れはほぼ数十秒に1回程度のジャンプを繰り返しながら伝播するとしている。この1回のジャンプから次のジャンプまでの潜伏時間は、き裂先端への水素集積に要する時間である。すなわち、マクロ的な割れ伝播速度は、単位時間のジャンプの回数によって決まるわけである。言い換えればき裂先端への水素集積に要する時間によって律速されていると考えられる。今、介在物量の異なる鋼材においても、個々の割れの平均速度は同一であると考えられるので、伝播速度の差はき裂先端への水素集積時間の差によるものと考えられる。すなわち、介在物量の多い鋼ほどき裂先端への水素集

積に長時間を要することになる。一方、割れの伝播は前述したように、きわめて高速のジャンプがこの集積時間をおいて生じるので、マクロ的な割れ伝播速度は、ほぼ水素集積時間に、反比例すると考えられる。本実験においては、割れの発生および伝播過程で、き裂先端の応力状態は大きく変化していないと考えられるので、伝播過程におけるき裂先端への水素集積時間は、ほぼ割れ発生に対する潜伏時間に対応するであろう。すなわち、割れ発生時間と同一応力レベルにおける割れ伝播速度は、ほぼ反比例するはずである。Fig. 2-16に3-2項で得られた $K = 37 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{\frac{1}{2}}$ の時の、割れ発生時間と3-3項で得られた割れ伝播速度の関係を示す。図

は、両対数目盛で示した。ここで図中の直線は大平ら⁴⁴⁾のデータを参考にして1回のジャンプでの割れ伝播速度を170 m/sec, 伝播時間を0.3 μsec とし、潜伏時間として横軸の割れ発生時間を取った場合の割れ伝播速度の計算値を示す。実験データは、短時間で割れが発生する場合に若干ずれるが、ほぼ反比例関係を満足していると言える。割れ発生時間が短時間側でデータがずれるのは、短時間で割

れが発生する場合、本実験で用いたクリップゲージ変位の変化や荷重出力の変化による割れの検出方法では、応答速度の上で割れの検出に遅れが生じるためと考えられる。

以上の検討より、水素割れ発生および伝播挙動におよぼす介在物の影響は、介在物の増加によってき裂先端への水素集積が遅れるためであろうと推測された。水素による割れの発生、伝播は、き裂先端の応力状態もしくは、ひずみ状態

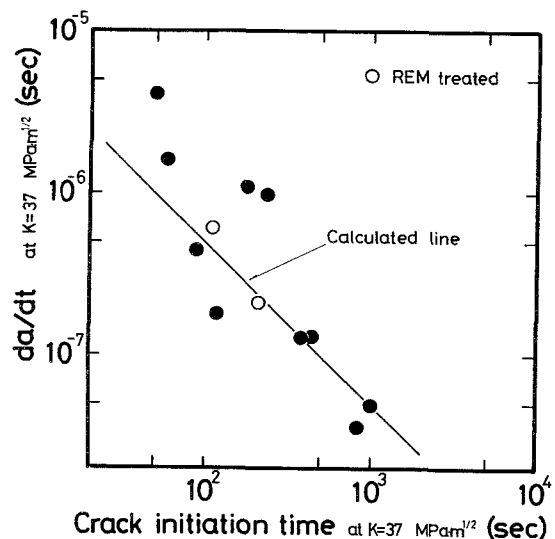


Fig.2-16 Comparison between da/dt and crack initiation time at $K=37 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{\frac{1}{2}}$

によって規定されるある限界の水素量の集積によって生じると考えられる。⁴³⁾ この集積の遅れは、集積速度を一定とすれば、限界水素量自体の増加を、また限界水素量を一定とすれば集積速度の遅れを意味している。そこで、これらの因子に影響する介在物の効果について検討すると、次の三つの要因が挙げられる。

- (1) 介在物 (MnS 系) マトリックス界面でののはく離クラックによってき裂先端での三軸応力場が解放される。
- (2) 介在物によって焼入れ硬化性が低下し、硬化組織が生じにくくなり、水素割れ感受性が低下するため、割れ発生に対する限界水素量が上昇する。
- (3) 介在物による水素トラップ効果で水素拡散が遅れる。

(1)については、従来低温でのへき開破壊において、MnS系介在物周辺でののはく離による三軸応力状態の緩和によって、S量の多い鋼の $\sqrt{TS}$ が低下する現象として報告されている。²⁵⁾ これは一般に、薄板の重ね合せシャルピー試片が通常のシャルピー試片より、上部シェルフエネルギーは低下するが、 $\sqrt{TS}$ も低下する現象として説明されている。²⁵⁾ Baker らは、⁴⁵⁾ 最近S量を変えた高強度鋼の水素脆化試験において、破面が圧延方向と垂直になる試片採取位置では、介在物量の増加によって K_{TH} 値が上昇し、割れ伝播速度が低下するという本実験と同様の結果を報告している。この理由として、彼らは、上記のMnS系介在物のはく離による三軸応力の解放を挙げている。すなわち、MnS系介在物マトリックス界面のはく離クラックの生成によって、き裂先端の平面ひずみ状態が緩和され、三軸応力の解放による水素集積度の低下および、き裂開口方向の応力の低下が生じ、割れ発生および伝播が抑制されるとしている。このため破面上では、MnS系介在物に沿う割れの分岐が多数生じたと述べている。本実験においては、3-1項に示したようにK値の高い場合、介在物に起因する二次クラック状の割れが認められたが、問題となる K_{TH} 値付近では、このような割れは生じていなかった。Photo. 2-6にS9鋼の K_{TH} 値付近で割れの生じた試片の破面に垂直で割れ伝播方向に直角の横断面における組織を示す。破面近傍にMnS系介在物が存在していたが、その周辺ではく離クラックの存在は、認められなかった。また破面上に介在物が存在する場合でも K_{TH} 値付近では、Photo. 2-7に示す

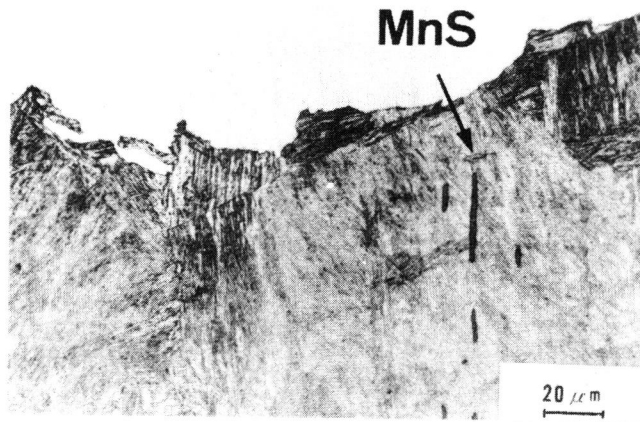


Photo.2-6 Section of fracture surface at the right angle to direction of crack growth in delayed fracture, Steel S9(S:320ppm)

Initial K value: Approximately K_{TH} level

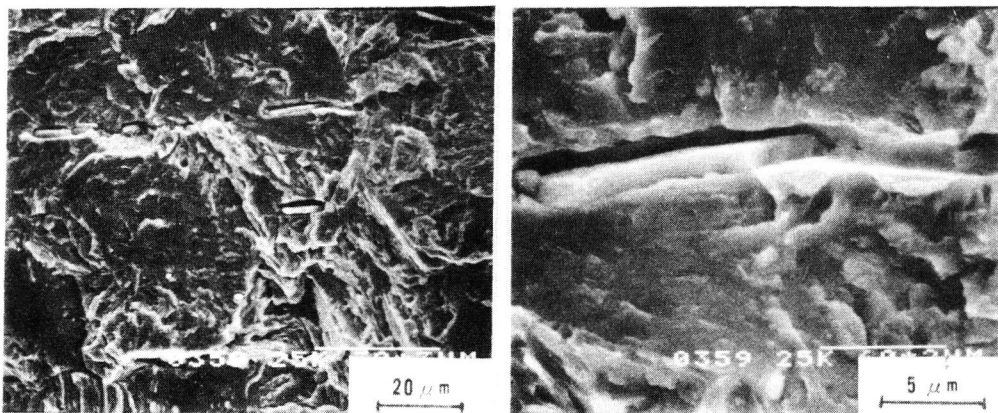


Photo.2-7 MnS type inclusions observed on the fracture surface of delayed fracture, Steel S10(S:510ppm)

Initial K value: Approximately K_{TH} level

ごとく、介在物周辺で破面形態は全く変化しておらず、Baker の報告しているような介在物に沿う割れの分岐も認められなかった。

これらのことから、 K_{TH} 値に近い K 値で破壊する場合、介在物周辺で顕著なはく離が生じて、その周辺の力学状態が大きく変化することはないと考えられる。また、低温脆性においては、はく離クラックを生じて応力解放効果を有するのは、MnS系介在物のように伸長化した介在物であり、等方的な介在物では、このような効果はなく、むしろ割れ発生点となって vT_S を上昇させると言われている。²⁵⁾ このため、同じ S 量ではREM処理などによって介在物の形態制御を行なった場合、むしろ vT_S が上昇する場合があるとされている。²⁵⁾ このことから、もしMnS系介在物とマトリックスの界面のはく離クラックの生成によって、水素脆性が緩和されるならば、REM処理鋼では K_{TH} 値の低下が認められるはずであり、すくなくとも K_{TH} 値が上昇することはないと考えられる。しかるに本実験の結果では、REM処理によって、MnS系介在物の球状化が進むにつれて、 K_{TH} 値の上昇が認められた。これらのことから、介在物の増加による、水素割れ発生、伝播挙動への影響については、(1)の要因で説明することはできない。

(2)については、第1章第4節で述べたように、Hart⁶⁾ らが介在物による低温割れ感受性の改善の理由として挙げている。しかし、第1章第4節で示したように、本実験に用いた再現HAZ材では、マトリックスの組織や硬さは介在物量によって変化しておらず、組織変化による影響はないと考えられる。

(3)については、介在物の増加によるき裂先端の水素集積の遅れを説明するには、最も妥当な要因である。MnS系介在物の水素トラップ効果については、すでにBoniszewski らがかなり有力な水素トラップ効果を持つことを報告している。³⁹⁾ また、十河ら¹⁴⁾ および平井⁷⁾ らも、介在物による低温割れ感受性の改善の理由として、介在物による水素トラップ効果を要因に挙げており、介在物に水素がトラップされることによって、粒界や応力集中部などの割れ発生点に集積する水素が低下するためであるとしている。しかしその具体的な機構については、必らずしも明瞭な説明がなされていない。一方、Hewitt²³⁾ らはやはり、介在物の増加による低温割れ感受性の改善を、介在物周辺のボイドによる水素トラップ効果に求めているが、その機構として、介在物の増加によるボイド率の上

昇によって、各ボイド当りの水素圧が低下するためであるとしている。すなわち、水素割れの発生は、ボイド中の水素圧がある臨界圧以上になった時に生じるという考えに立脚している。しかし、負荷荷重が減少し、水素の影響が強くなるほど介在物に起因する二次クラックが減少しており、介在物周辺のボイドの内圧の上昇によって破壊が生じた形跡はなく、本実験の結果を説明するには上記のモデルは適切ではない。そこで、介在物が水素脆化におよぼす影響は、水素拡散挙動に対する影響が主因であるという立場から、以下の章において介在物の水素トラップ効果を明らかにし、それが水素脆化におよぼす影響について検討を行なう。

第5節 結 言

S量を変化させた調質高張力鋼の再現HAZ材について、水素添加三点曲げ試験を行ない、水素割れ発生、伝播挙動におよぼす介在物の影響について検討した結果、次の結論が得られた。

- (1) 水素割れ発生限界応力拡大係数 K_{TH} 値は、介在物量の増加とともに上昇した。
- (2) REM処理鋼は、同一S量の非処理鋼に比べ K_{TH} 値の上昇が認められ、これにはCe量依存性があった。
- (3) 介在物量の多い鋼の破面は、K値の高い場合、MnS系介在物に起因する二次クラックが認められたが、K値の低下とともにこのような二次クラックは減少し、 K_{TH} 値近傍では、清浄鋼と破面形態の大きな差異はなくなった。
- (4) 次式に示す水素脆化度Iによって、水素脆化感受性を評価すれば、REM処理鋼も含めてほぼ清浄度によって、良好な評価ができた。

$$I = \frac{K_C - K_{TH}}{K_C} \times 100 \quad (\%)$$

- (5) 水素割れ発生時間は、介在物量の増加とともに、かなり長時間側に移行することが明らかとなった。
- (6) 介在物量の少ない清浄鋼では、割れが発生すればほぼ最終破断にまで至るのに対し、介在物量の多い鋼では、K値の低い場合は割れの停留が認められた。

このことから介在物の存在によって水素割れの発生が抑止されるだけでなく、伝播抵抗も大きくなることが明らかとなった。

(7) 水素割れ伝播速度は、介在物の増加とともに低下した。また、REM処理鋼の割れ伝播速度は、非処理鋼と同程度であった。

(8) 水素割れの伝播は断続的に生じ、その伝播速度はき裂先端への水素集積に要する時間によって律速されていること、また、この時間は(5)の割れ発生時間に対応することより、水素割れの発生時間と割れ伝播速度は、ほぼ反比例するという結論が得られた。そしてこのことより、水素割れ発生、伝播におよぼす介在物の影響は、介在物の増加によって、き裂先端への水素集積が遅れるためであると考察された。

(9) き裂先端への水素集積挙動に影響する因子として、

① MnS系介在物－マトリックス界面のはく離クラックによるき裂先端の三軸応力場の解放

② 介在物によって焼入れ硬化性が低下し、硬化組織が生じにくくなること。

③ 介在物による水素トラップ効果で水素拡散が遅れる。

の三要因が考慮されたが、き裂先端への水素集積の遅れは、介在物の水素トラップ効果による水素拡散の遅れが主要因であろうと、考察された。

第 3 章 介在物の水素トラップ効果に対する検討

第 1 節 緒 言

前章において、鋼の水素割れ発生、伝播におよぼす介在物の影響は、介在物による水素トラップ効果が主要因であると考察された。鋼の水素拡散挙動におよぼす介在物の影響については、Boniszewski らの報告がある。³⁹⁾ 彼らは、MnS系介在物の周辺に冷間加工などによって、ボイドが生じている場合と、生じていない場合に分けて検討を行なっている。いずれの場合も、鋼の水素放出は遅れるが、このようなボイドやMnS系介在物は永久に水素を保持するわけではなく、一時的にトラップするだけであるとし、前者の場合は、鋼の水素脆化傾向を強めるが、後者の場合は、脆化を緩和するとしている。また、周辺にボイドが生じていない場合のMnS系介在物の水素トラップ効果は、MnS-マトリックス界面での水素吸着か、MnS系介在物自身の水素吸収が考えられるが、明らかでないと述べている。また、すでに述べたように、十河ら¹⁴⁾および平井ら⁷⁾も、介在物による低温割れ感受性改善との関連において、介在物と水素拡散挙動の関係を報告しており、いずれも介在物量の増加によって拡散係数が低下することを明らかにしている。これらの報告においては、MnS系介在物による水素トラップが非可逆的なトラップか、またはBoniszewskiの言うように、単に拡散を遅らせるだけの可逆的なトラップ効果かは、特に検証していない。

これらの報告に対し、Baker⁴⁵⁾らおよびHart⁶⁾らは、MnS系介在物は水素拡散に対してほとんど影響しないか、影響するとしてもその効果は非常に少ないとしている。

このように水素拡散挙動におよぼす介在物の影響については、なお不明な点が多い、そこで本章においては、介在物の水素トラップ効果について明らかにすることを目的とした。実験は高温水素添加法により円柱試片に水素収蔵を行ない、その放出過程より拡散係数を測定し、また、試片中の非拡散性水素量を高温真空抽出法により計測した。

第2節 実験方法

2-1 水素収蔵放出実験

2-1-1 高温水素添加法

供試材料は第1章および第2章で用いた12鋼種とした。試片形状は、Fig. 3-1に示すような直径6 mm, 長さ30 mmの円柱状試片で、この試片に高温水素添加により均一に水素添加を行なった。水素添加装置をFig. 3-2に示す。水素添加は次のように行なった。あらかじめ脱脂乾燥させた試片を、炉中の均熱帯部分につるし、密閉された炉中を常温で清浄水素で完全に置換した後、炉の温度を1223 Kまで上昇させ、1気圧の水素雰囲気でその温度に120分間保持した後、氷水中に焼入れした。炉の下端は、アルミ箔にて密閉し、焼入れはこのアルミ箔を破って行なった。焼入れ後の試片は、す早く氷水中より取り出して、液体窒素中に保持し水素の逃散を防いだ。



Fig.3-1 Shape of specimen for measurement of hydrogen occlusion-evolution (unit:mm)

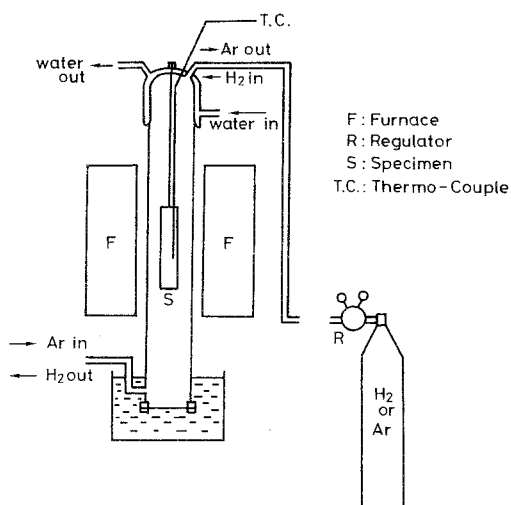


Fig.3-2 Apparatus for high temperature hydrogenation

2-1-2 水素放出曲線の測定

上記によって均一に水素添加を行なった後、293 Kにおいてガスクロマトグラフィー法によって試片からの水素放出を時間を追って測定し、水素放出曲線と放出全水素量（拡散性水素量）を求めた。なお、介在物量の最も少ないS 2鋼および、最も多いS 10鋼については、318 Kおよび343 Kにおいても放出曲線を求めたが、その際の測定は水銀置換法に依った。

このようにして得られた水素放出曲線を，後述するように理論曲線と比較することにより拡散係数を決定した。

2-1-3 残留水素量測定

放出試験終了後，試片中に残留していた室温における非拡散性水素量は，学振の高温真空抽出法により測定した。試験装置をFig.3-3に示す。測定は，表面を清浄にした試験片を，石英管中に投入し，管中の空気を真空ポンプで排

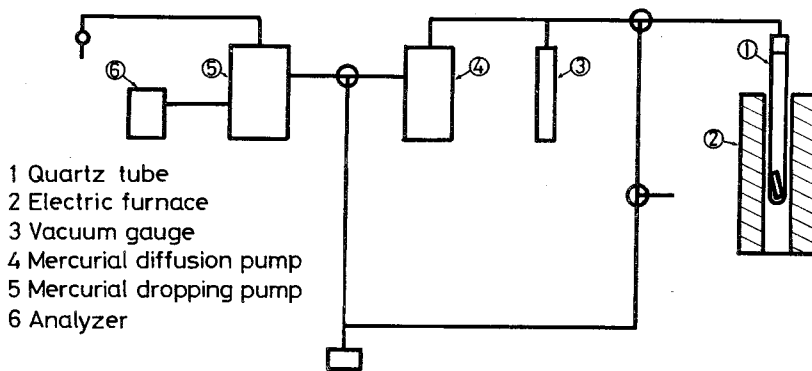


Fig.3-3 Apparatus for non diffusible hydrogen measurement by high temperature vacuum treatment

出した後，加熱炉で 1073 K に加熱保持し水銀拡散ポンプと水銀滴下ポンプにより試片中の残留水素を抽出して行なった。なお，測定値はあらかじめ行なったブランク測定の値を差し引いて補正した。

2-2 ボイド容積率測定

介在物周辺には，圧延や熱処理の過程でボイドが生じている可能性がある。このようなボイドは水素拡散に影響すると考えられる。そこで各鋼材のボイド容積率の測定を行なった。ボイド容積率は，各鋼材の比重差より求めた。比重の測定は，供試材料より 10 mm × 25 mm × 40 mm の試片を採取し，この試片の空気中での重さと水中での重さの差から試片の体積を求め算出した。

第3節 実験結果

3-1 水素放出曲線と拡散係数

放出試験において、最終的に放出された全水素量を、初期水素量 R_0 (収蔵水素量) とし、各測定時まで放出された水素量 R をこの初期水素量で除すことにより、標準化した水素放出曲線を、理論放出曲線 (Appendix (3 A) 参照)⁴⁶⁾ と比較して、拡散係数を決定した。Fig.3-4 に実測放出曲線と理論放出曲線の比較の一例を示す。Table 3-1 にこのようにして求めた各鋼の 293 K における水素拡散係数と放出水素量より求めた標準状態換算の初期拡散性水素濃度を示す。Fig. 3-5 に拡散係数を清浄度で整理して示す。若干ばらつきはあるが、介在物量の増加に伴って拡散係数が減少する傾向が明らかに認められた。REM 処理が水素拡散係数におよぼす影響は、特に認められなかった。また、Fig.3-6 に初期拡散性水素濃度を清浄度で整理して示すが、ほぼ一定値で介

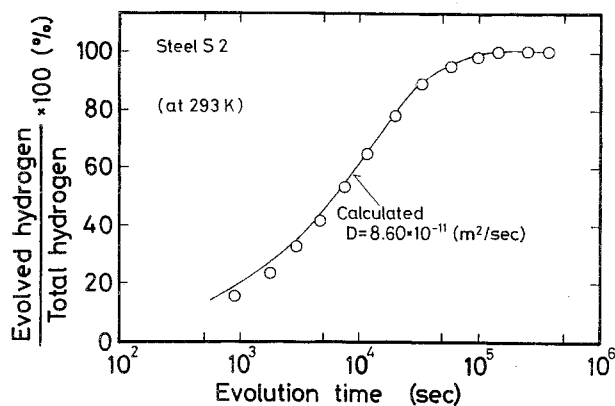


Fig.3-4 Comparison between calculated and measured hydrogen evolution curves

Table 3-1 Hydrogen diffusion coefficients at 293K and diffusible hydrogen contents of specimens hydrogenated at 1223K

	S1	S2	S3	S4	S5	Steel		S8	S9	S10	R1	R2
Diffusion coefficient $D(m^2/sec) \times 10^{11}$	8.9	8.6	7.6	7.4	8.0	S6	S7	4.5	5.4	4.9	7.4	7.2
Diffusible hydrogen content (ppm)	3.53	3.81	3.95	3.93	3.81	3.94	3.88	3.84	3.95	3.70	3.85	3.55

在物量による差は認められなかった。

3-2 非拡散性水素量

放出試験により試片中の拡散性水素をすべて放出させた後、試片中に残留していた室温（293 K）における非拡散性水素量を2-1-3で述べた高温真空抽出法により定量した。Table 3-2 に非拡散性水素濃度を示す。ほぼ1 ppm～2 ppmの範囲であった。Fig. 3-7 に非拡散性水素濃度を清浄度で整理して示す。介在物量の増加とともに、非拡散性水素量が増加する傾向が得られ、介在物が水素の非可逆的トラップサイトとなることを示唆している。なお、後述するように、この非拡散性水素は、放出過程で介在物にトラップされた水素ではないと考えられるので、拡散係数の決定をする際の初期収蔵水素量には加えなかった。

3-3 拡散係数の温度依存性

S 量 10 ppm の S 2 鋼と S 量 510 ppm の S 10 鋼については、318 K および 343 K においても拡散係数の測定を行ない、拡散係数の温度依存性を調べた。Table 3-3 に 293 K, 318 K および 343 K における S 2 鋼と S 10 鋼の拡散係数の測定結果を示す。

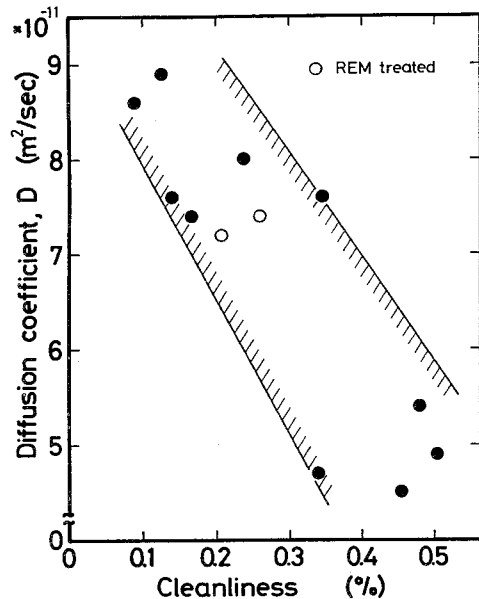


Fig.3-5 Effect of cleanliness on diffusion coefficient

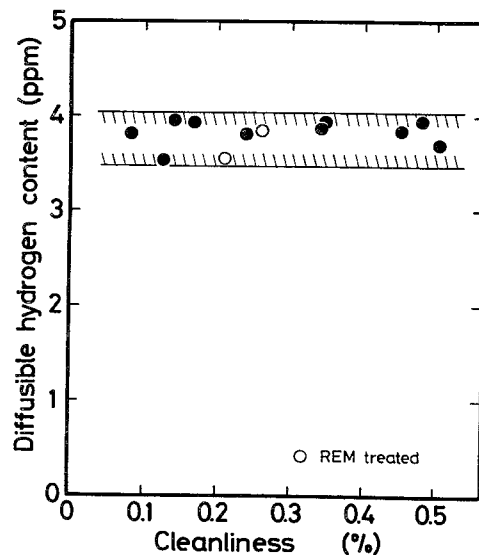


Fig.3-6 Effect of cleanliness on diffusible hydrogen content

Table 3-2 Non diffusible hydrogen contents of specimens hydrogenated at 1223K

	S1	S2	S3	S4	S5	Steel		S8	S9	S10	R1	R2
Non diffusible hydrogen content (ppm)	1.06	1.21	1.22	1.24	1.33	S6	S7	1.86	2.14	2.21	1.39	1.54

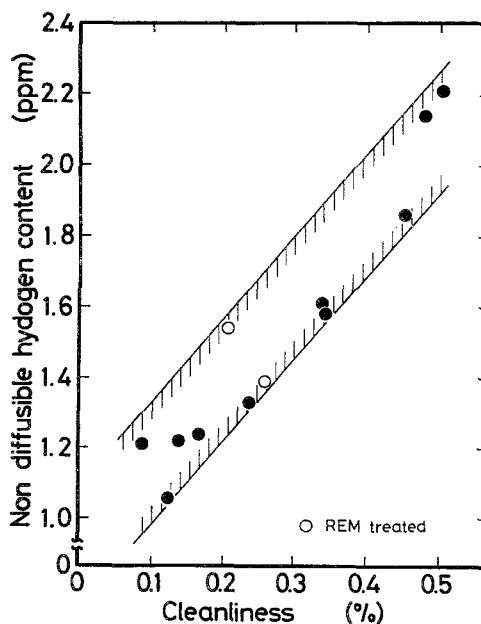


Fig.3-7 Effect of cleanliness on non diffusible hydrogen content

Table 3-3 Hydrogen diffusion coefficients at 293K, 318K and 343K

Steel	Diffusion coefficient, D(m ² /sec)		
	at 293K	at 318K	at 343K
S2	8.6×10^{-11}	2.5×10^{-10}	4.8×10^{-10}
S10	4.9×10^{-11}	1.8×10^{-10}	3.5×10^{-10}

Fig. 3-8 に絶対温度の逆数で拡散係数を整理したアレニウスプロットを示す。若干データのばらつきがあるが、ほぼ直線関係が得られた。今、拡散係数の温度依存性を次式で仮定した場合⁴⁷⁾

$$D_{app} = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (3.1)$$

D_{app} : 見かけの拡散係数

(m^2/sec)

D_0 : 定数

Q : 見かけの拡散の活性化エネルギー (J/mol)

R : ガス定数 $8.3143 (J/deg \cdot mol)$

T : 絶対温度

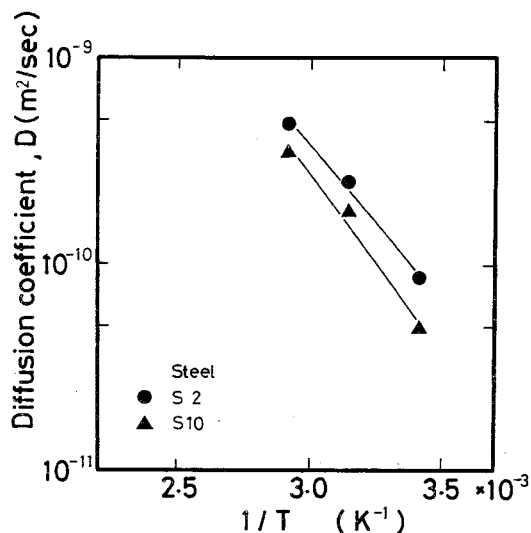


Fig.3-8 Arrhenius plots of diffusion coefficients of steel

S2(S:10ppm)
and steel S10(S:510ppm)

この直線の傾きより求めた見かけの拡散の活性化エネルギーは、S 2 鋼で 28.8 kJ/mol, S 10 鋼で 33.0 kJ/mol が得られた。介在物量の増加によって見かけの拡散の活性化エネルギーは、若干増大した。

3-4 介在物量とボイド容積率

Fig. 3-9 に比重と清浄度の関係を示す。介在物量の増加に伴って比重は、ほぼ線形的に減少する傾向を示した。この関係を最小自乗法で直線近似し、y 切片すなわち介在物量、零の時の比重 ρ_0 を求めた。通常、ボ

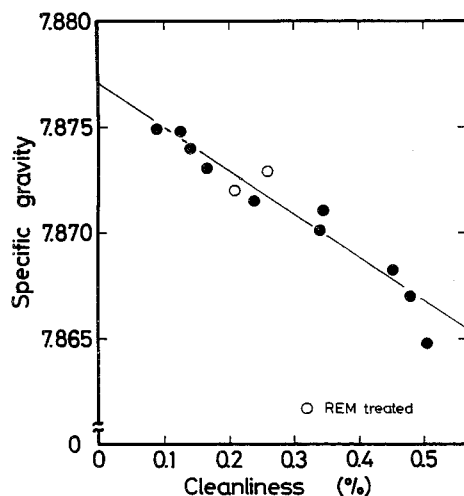


Fig.3-9 Effect of cleanliness on specific gravity

イド容積率はこの ρ_0 との差から計算されるが、本供試鋼材の場合、MnS 含有量に大きな差がある。MnS は比重が約 4 で、鉄の比重 7.9 に比べかなり小さく、MnS 量が多くなると比重差に与える影響が無視できないと考えられる。そこで、鋼中の S がすべて MnS の状態で存在していると仮定し、MnS が比重に与える影響を補正してボイド容積率の計算を行なった。まず次式により MnS と鋼の比重差を補正して、MnS 系介在物周辺にボイドが生じていない時の各鋼材の比重 ρ_{0i} を求めた。

$$\rho_{0i} = \frac{\rho_0}{\left(\frac{M_{\text{MnS}}}{M_S} [S] \right) \left(\frac{\rho_0}{\rho_{\text{MnS}}} - 1 \right) + 1} \quad (3.2)$$

ここで、 M_{MnS} は MnS の分子量で 87.002

M_S は S の原子量で 32.064

ρ_0 は Fig. 3-9 のデータによる回帰式の y 切片より 7.8770

ρ_{MnS} は MnS の比重で 4.05

$[S]$ は鋼中での S の重量比である。

この ρ_{0i} と各鋼材の比重の実測値 ρ_i より次式によってボイド容積率 V_p を求めた。

$$V_p = \{ (\rho_{0i} - \rho_i) / \rho_{0i} \} \times 100 \quad (3.3)$$

このようにして求めたボイド容積率と清浄度の関係を Fig. 3-10 に示す。かなりばらつきが大きいが生在物量の増加に伴ってボイド容積率が増す傾向が得られた。MnS 系介在物の周辺では熱間圧延でボイドが生じる場合のあることが報告されており^{9), 48)} また Hewitt²³⁾ らも、S 量の増加とともにボイド容積率が、

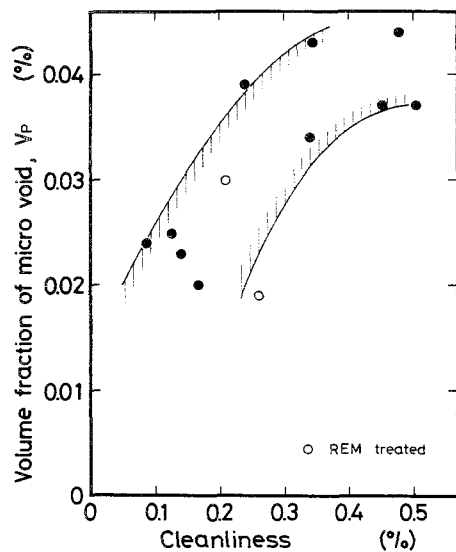


Fig.3-10 Effect of cleanliness on volume fraction of micro void, V_p

増すことを報告している。

第4節 考 察

4-1 非可逆的トラップ効果

Fig. 3-7に示したように、介在物量の増加によって鋼中の非拡散性水素量が増加する傾向が得られた。これは、MnS系介在物の増加によって水素の非可逆的のトラップサイトが増加することを示唆している。この非拡散性水素が高温添加過程ですでにトラップされていたものか、それとも、放出過程でトラップされたものか、以下に検討を行なう。今、1223 Kの高温状態から焼入れされた直後において、マトリックス中に存在する拡散性水素は、介在物量に依らず各鋼材で同一である。この拡散性水素が、転位などの可逆的なトラップサイトに捕捉されつつ外部へ放出されるわけであるが、もしこの放出過程で、拡散性水素の一部が非可逆的なトラップサイトに捕捉されるならば、それだけ総放出水素量が減少するはずである。しかるに、Fig. 3-6より、拡散性水素量は各鋼材でほぼ同一であり、このことから鋼中に残留していた非拡散性水素は、放出過程でトラップされたものではないことが明らかである。すなわち、1223 Kにおいて、介在物の多い鋼では、水素は室温での非可逆的のトラップサイトに存在する分だけ余分に収蔵されており、焼入れ直後においては、これらのトラップサイトはすでに水素で飽和していたと考えるのが妥当である。それでは、介在物による水素の非可逆的のトラップ効果は、何に起因するか検討すると、3-4項に示したように介在物の周辺には、ボイドが生じており、ボイド中に侵入した水素は、分子状となり室温においては非拡散性になると考

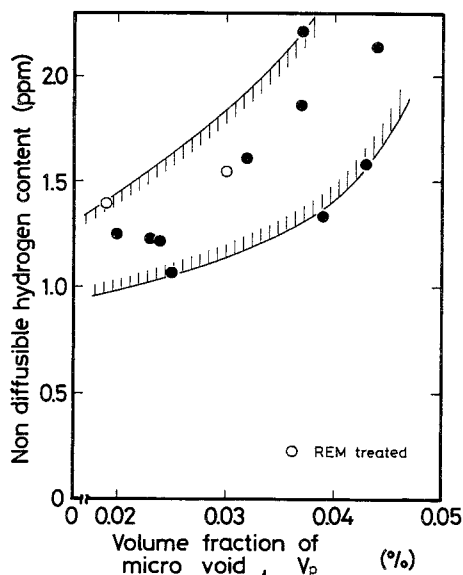


Fig.3-11 Comparision between non diffusible hydrogen content and volume fraction of micro void

えられる。Fig. 3-11 に非拡散性水素濃度とボイド容積率の関係を示した。かなりのばらつきはあるが、ボイド容積率の増大とともに非拡散性水素濃度の増加が認められ、両者には相関があることがわかった。

また、MnS 系介在物自身の水素吸収も考えられる。すなわち、高温において MnS 系介在物に吸収された水素が室温においてそのまま非拡散となるか、または、周辺のボイド中の分子状水素と平衡して非拡散性水素となったと推定される。これは、Fig. 3-7 に示したように、非拡散性水素濃度との相関は、ボイド容積率より清浄度との方が、ずっと良好であったことから裏付けられる。MnS 系介在物による水素吸収については、従来あまり明らかになっていないが、Boniszewski⁴⁰⁾ らや十河¹⁴⁾ も示唆している。また、Tuyen⁴⁹⁾ は、トリチウムを用いて介在物による水素トラップ効果を調べ、脱ガス後も MnS 系介在物内部からトリチウムの放出が生じることより MnS 系介在物の水素吸収が、室温における非可逆的な水素トラップであることを報告している。

このように介在物自身もしくは、介在物周辺のボイドによる水素トラップによって介在物が水素に対して非可逆的なトラップ効果を有することが明らかとなった。

4-2 可逆的トラップ効果

Fig. 3-5 に示したごとく、介在物量の増加に伴って、水素の拡散係数が低下した。前節で述べたように、放出過程で非可逆的にトラップされる水素は、ほとんどないと考えられるので、室温におけるこの拡散係数の相異は、他の可逆的なトラップサイトの効果であると考えられる。すなわち、介在物の増加によって前節で述べた水素の室温における非可逆的トラップ効果の他に、可逆的なトラップ効果も増大することが明らかであり、介在物（特に MnS 系）は水素に対して、この二種のトラップ効果を持つと考えられる。それでは、介在物による可逆的なトラップサイトが水素とどのような相互作用を有するか、以下に検討を行なうことにした。

トラップサイトを考慮した水素の拡散係数の温度依存性は、次式で表わされる。^{50), 51)}

$$D_{app} = \frac{D_\ell}{1 + K \exp(E_B / RT)} \quad \text{---} \quad (3.4)$$

D_{app} : 見かけの拡散係数 (m^2/sec)

D_ℓ : トラップサイトの影響のない時の拡散係数で

$$D_\ell = D_0 \exp(-Q/RT)$$

と表わされる。ここで Q , D_0 はそれぞれトラップサイトの影響のない場合の活性化エネルギーと定数である。

E_B : 水素とトラップサイトの結合エネルギー (J/mol)

K : トラップ密度に依存する定数

なお (3.1) 式は (3.4) 式において

$$K \exp(E_B / RT) \ll 1$$

なる場合に成立する近似式であり、トラップサイトの影響が小さい場合に成り立つ。

(3.4.) 式より

$$\begin{aligned} \frac{D_\ell}{D_{app}} &= 1 + K \exp(E_B / RT) \\ &= 1 + \alpha \end{aligned} \quad \text{---} \quad (3.5)$$

ここで $\alpha (= K \exp(E_B / RT))$ は、水素のトラップ効果を表わす量でトラップパラメータと呼ぶ。 D_ℓ とトラップサイトの存在する場合の拡散係数 D_{app} を測定すれば、(3.5) 式より α を実験的に求めることができる。そこで $\alpha = K \exp(E_B / RT)$ であるから両辺の対数をとって、

$$\ln \alpha = \ln K + \frac{E_B}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad \text{---} \quad (3.6)$$

(3.6) 式より $\ln \alpha$ と $1/T$ のアレニウスプロットの傾きから、トラップサイトと水素の結合エネルギー E_B を求めることができる。 D_ℓ はトラップサイトの影響のない場合の拡散係数であるが、ここでは、次式に示す Johnson と Hill⁵²⁾ の測定した高温域での純鉄の拡散係数を低温域に外挿して用いた。

$$D_\ell = 1.4 \times 10^{-7} \exp(-13400/RT) \quad \text{---} \quad (3.7)$$

ここで、293K, 318K および 343K の S 2 鋼および S 10 鋼の見かけの拡散係数と (3.5), (3.7) 式より S 2 鋼および S 10 鋼のそれぞれの温度におけるトラップパラメータ α を求めた。Fig.3-12 に $\ln \alpha$ と $1/T$ のアレニウスプロットを示す。若干のばらつきがあるが、直線近似した傾きより S 2 鋼および S 10 鋼のトラップサイトと水素の結合エネルギー E_B を求めると、それぞれ 20.4 kJ/mol と 23.3 kJ/mol が得られた。S 10 鋼の結合エネルギーの方が若干大きい、実験上の誤差を考慮すれば、ほぼ同一の値と見なし得る。

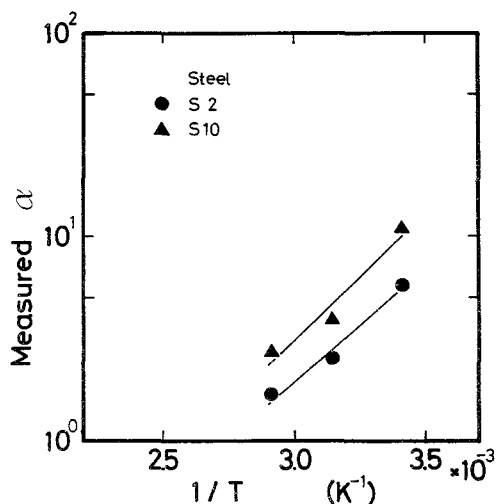


Fig.3-12 Arrhenius plots of trap parameter α of steel S2(S:10ppm) and steel S10(S:510ppm)

鋼中での水素のトラップサイトは、転位、空孔、粒界、炭化物など多種にわたり、それらと水素の結合エネルギーについても、研究者によって種々のデータが提案されている⁵³⁾。その中で、焼入れや冷間加工などを受けた鋼中での水素拡散におけるトラップサイトと水素の結合エネルギーが、転位と水素の結合エネルギーにほぼ一致することから、現在では室温における鋼中での水素の可逆的トラップサイトは、主として転位が支配的であろうと考えられている⁴⁷⁾。そこで転位と水素の結合エネルギーについて総合すると、ほぼ 19~28 kJ/mol の範囲にあり、^{51), 52), 54)~56)} S 2 鋼と S 10 鋼の E_B 値は、この範囲に存在する。すなわち、介在物の多い S 10 鋼においてもその可逆的トラップサイトは S 2 鋼とはほぼ同一であり、その水素との結合エネルギーは転位によるものと等しい。介在物周辺のこのようなトラップサイトは、熱処理過程で導入されたと考えられる。すなわち、Mn S 系介在物の熱膨張係数は室温から 1000 K の範囲で $18 \sim 19 \times 10^{-6}$ ^{24), 57)} であり、炭素鋼のマトリックスのそれが $12 \sim 14 \times 10^{-6}$ ^{24), 58)} であるこ

とを考慮すれば、焼入れ過程でMnS系介在物とマトリックスの界面において両者の熱膨張係数の差により、転位密度の上昇や欠陥などが生じると考えられる。これらは、水素のトラップサイトとなると考えられるが、介在物の多い鋼においてもトラップサイトと水素の結合エネルギーが転位による値とほぼ等しいことより、介在物周辺の可逆的トラップサイトは転位が支配的であろうと考えられる。

以上のように、介在物周辺の水素トラップの機構については、確実な検証が得られなかったが、介在物は水素の非可逆的トラップと可逆的トラップの両方の効果を持つことが明らかとなった。

第5節 結 言

本章では、高温添加によって水素を収蔵させた円柱試片からの水素放出試験により、介在物の水素トラップ効果について検討した。得られた結論を以下に示す。

- (1) 介在物量の増加に伴って、水素の拡散係数が低下した。また、収蔵水素のうち拡散性水素濃度は、介在物量に依らず一定であったが、非拡散性水素濃度は介在物量の増加とともに増大した。REM処理はいずれに対しても影響が認められなかった。
- (2) 鋼のボイド容積率は介在物量の増加とともに増大し、MnS系介在物の周辺では熱間圧延のままでもボイドが生じていることが明らかとなった。
- (3) 介在物量の増加による非拡散性水素濃度の増加は、介在物自身の水素吸収および介在物周辺のボイドの水素トラップによると考えられた。また、これらの非可逆的トラップサイトは高温添加の焼入れ直後において、すでに水素で飽和していると考えられた。
- (4) 介在物の多い鋼の室温における拡散の遅れは、可逆的トラップサイトによるものであった。拡散係数の温度依存性より求めた、S2鋼およびS10鋼におけるトラップサイトと水素の結合エネルギーは、それぞれ20.4 kJ/molと23.3 kJ/molであり、これはほぼ転位と水素の結合エネルギーに相当し

た。従って介在物による可逆的トラップ効果は、熱処理過程でMnS系介在物とマトリックスの熱膨張係数の差によりMnS系介在物周辺に生じた転位場であると推定された。

- (5) 以上より、介在物は水素の非可逆的トラップと可逆的トラップの両方の効果を持つことが明らかとなった。

Appendix (3 A)⁴⁶⁾

均質体中の水素拡散は、Fickの法則に従う拡散現象である。Fickの法則は次式で与えられる。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{app} \nabla^2 C \quad \text{---} \quad (3 A.1)$$

C : 水素濃度

D_{app} : 見かけの拡散係数

(3 A.1) 式を円柱座標に変換して、三次元的に解き、任意時間に試験片中に残留する水素量で表わすと、次式が得られる。

$$\frac{R}{R_0} = \frac{32}{\pi^2} \left[\sum_{n=0}^{\infty} \frac{\exp \{-(2n+1)\pi^2 D_{app} t / \ell^2\}}{(2n+1)^2} \right] \left[\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp \{-\beta_n^2 D_{app} t / \rho^2\}}{\beta_n^2} \right] \quad \text{---} \quad (3 A.2)$$

R : 任意時間に残留する水素量

R₀ : 初期水素量 (収蔵水素量)

ℓ : 試験片長さ

β_n : 第一種 0 次ベッセル関数 J₀(β) = 0 の解

ρ : 試験片半径

D_{app} の値を各種変えて (3 A.2) 式に代入し、計算値による放出曲線を描き、この理論曲線と実験による放出曲線の対応から拡散係数を求めた。Fig.3 A-1 に理論曲線の一例を示す。

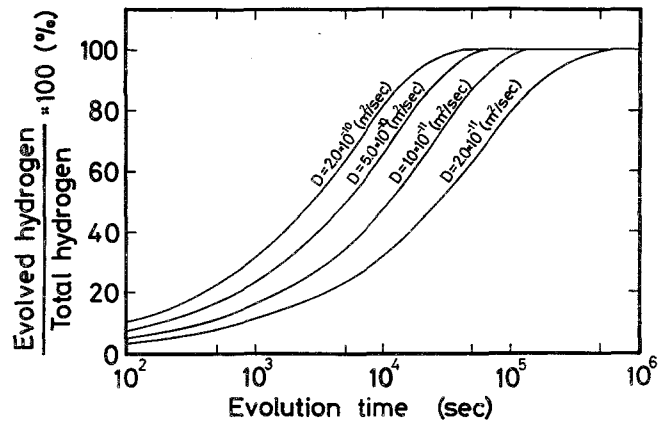


Fig.3A-1 Hydrogen evolution curves by
theoretical analysis

第4章 介在物の水素トラップ効果と局部水素集積挙動

第1節 緒言

前章において、介在物が水素の可逆的トラップサイトとなり拡散を遅らせる効果のあることが明らかとなった。これは、第2章の三点曲げ試験によって得られた、介在物によるき裂先端への水素集積の遅れと対応する結果である。すでに述べたように平井ら⁷⁾、十河ら¹⁴⁾も介在物の増加による水素割れ感受性の改善を、介在物の水素トラップ効果によるとしている。しかし、これらの報告においては、介在物の増加による拡散係数の遅れとき裂先端への水素集積挙動との間の具体的な関連については、ほとんど考察されていない。そこで本章では、鋼中での水素拡散を遅らせる介在物の可逆的トラップ効果が、き裂先端への水素拡散集積挙動にどのように影響するかについて、検討を行なうことを目的とした。介在物量の異なる鋼材について、き裂先端への水素集積を検討する場合、ひずみ場による水素トラップ効果の他にこの介在物による水素の可逆的トラップ効果を考慮せねばならない。トラップサイトを考慮した水素拡散方程式は種々提案されているが、^{59)~62)} 介在物の影響について、積極的に評価した例はない。そこで、本章ではまず介在物の水素トラップ効果を、他のトラップ因子（塑性ひずみ、組織など）との対応において、実験データを基に定量的に評価し、これを有効水素濃度の概念に導入することにより、均一組織において、塑性ひずみ、介在物などのトラップサイトの影響を考慮した水素拡散基礎方程式の提案を行なう。

また、き裂先端への水素集積挙動については、実測する手段がないため、従来、コンピューターを用いた数値計算によるシミュレーションによって検討が行なわれており、菊田ら^{60), 61)}の有限要素法による解析結果、佐藤⁶²⁾らおよび百合岡⁵⁹⁾らの有限差分法による解析結果などが報告されている。従来のこれらの解析では、本研究で得られた介在物の水素トラップ効果については、考慮されていない。そこで、上記の水素拡散方程式に基づいて、有限要素法により、き裂先端の局部水素集積挙動の解析を行ない、介在物がこれにおよぼす影響について検討を試みた。

第2節 介在物の水素トラップ効果と水素割れ発生および伝播挙動

水素による遅れ破壊の発生，伝播は，き裂先端での応力状態と局部水素濃度によって規定され，き裂先端での応力が低下するほど割れの発生に対して，高い濃度の水素集積が必要となることが定性的に知られている。⁶³⁾ 前章で得られた，介在物の可逆的水素トラップ効果は，このき裂先端への水素集積挙動に大きな影響をおよぼすと考えられる。Fig. 4-1 に室温における三点曲げ試験によって得られた介在物の異なる鋼における破壊形態を，K 値のレベルによって整理して示す。ここでは，K 値のレベルを K_C 値に近い領域 (Region I)， K_{TH} 値に近い領域 (Region III) およびその中間の領域 (Region II) に分けた。K 値が K_C 値に近い場合は，き裂先端への水素集積を伴わない破壊であり，MnS 系介在物とマトリックス界面のはく離および MnS 系介在物自身の破砕によって，

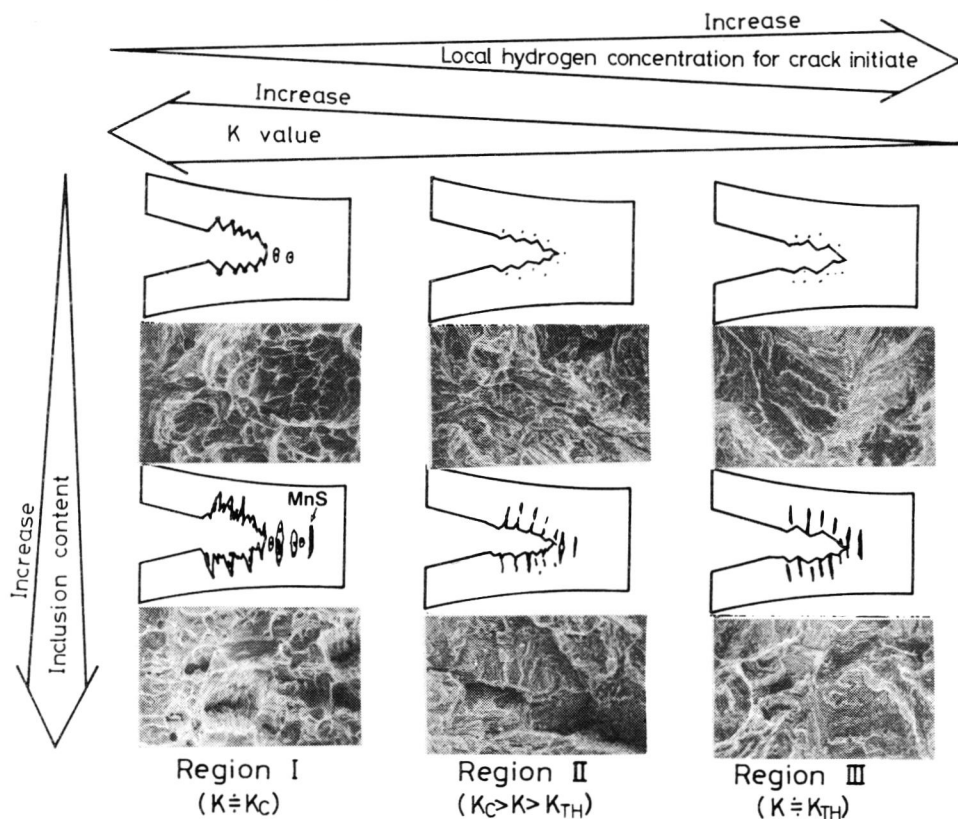


Fig.4-1 Characteristic fracture mode in the case of varying stress intensity factors, local hydrogen concentration and inclusion contents

MnS系介在物が割れ発生点となり、介在物の増加によって K_C 値が低下する。破面にもMnS系介在物に起因する二次クラック状の深いディンプルが生じて、介在物量による破面形態の差が顕著に生じる。K値のレベルが下がり割れの発生、伝播に対して、き裂先端への水素集積を伴うようになると、介在物の水素トラップ効果によって、き裂先端への水素集積が遅延し介在物量の多い鋼ほど割れ発生時間、および割れ伝播速度の遅れが生じる。この場合でもK値が比較的高いと破面上には、MnS系介在物に起因する二次クラックが認められ、MnS系介在物が割れ発生点となる効果も有していると考えられる。さらにK値が下がり、本実験での K_{TH} 値に近くなると、破面上でMnS系介在物に起因する二次クラックは、ほとんど認められず、MnS系介在物が割れ発生点となる効果は、非常に小さくなると考えられる。このため相対的に水素トラップサイトとなる効果が支配的となり、割れ発生時間や割れ伝播速度が介在物の多い鋼で大きく遅れる。また、介在物の多い鋼で K_{TH} 値が上昇することは、介在物量の増加によって、き裂先端での水素集積が遅れるだけでなく、最大水素集積度も低下することを意味している。介在物の可逆的トラップ効果によるき裂先端での、この水素集積度の低下する現象を、Fig.4-2に模式的に示した。今、水素添

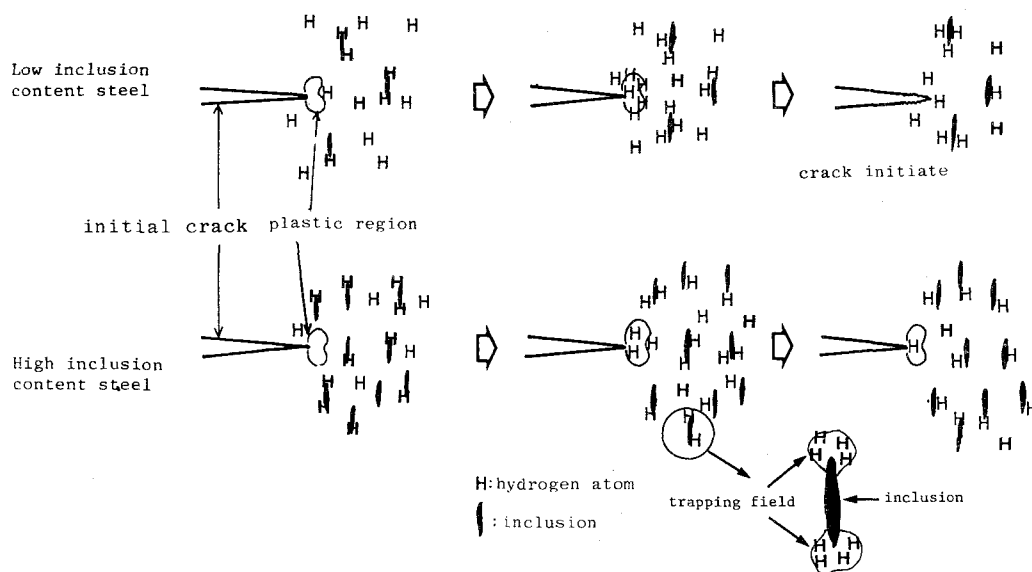


Fig.4-2 Schematic representation of the effect of inclusions on hydrogen assisted cracking

加されたき裂材において、荷重が負荷されると、き裂先端に塑性域が形成される。水素は、このき裂先端の塑性域への再分布を生じながら、マクロ的には外部へ放出される。この時、き裂先端の局部水素量が応力状態によって決まるある臨界値に達した時に割れが発生する。ここで塑性域以外に可逆的トラップサイトとなる介在物を鋼中に多く含む鋼材では、均一に分散したトラップサイトのため、それだけ塑性域への水素集中が緩和され、水素集積度が低下する。このため K_{TH} 値が上昇したと考えられる。

そこで、以上の効果を検証するため、以下の節において、この介在物の可逆的水素トラップ効果を、トラップサイトを考慮した有効水素濃度に基づく水素拡散方程式に導入し、鋼中の水素拡散集積挙動におよぼす介在物の上記の効果について、数値解析による検討を試みる。

第3節 介在物のトラップ効果を考慮した水素拡散方程式

3-1 有効水素濃度に基づく水素拡散方程式

有効水素濃度に基づく水素拡散の基本概念は、熱伝導とのアナロジーより提案された。⁶⁰⁾トラップサイトの存在する場での水素拡散は、平衡状態においても、全水素濃度（格子中とトラップサイト中の水素濃度を合計した総水素濃度）は、必ずしも均一でなく、トラップ密度の高い場所では、水素濃度も高くなっているはずである。このような拡散挙動は、水素濃度勾配に基づく Fick の拡散方程式では、表現し得ない。

一方、熱伝導においては、温度が均一であっても、熱容量が場所によって異なれば、当然保有熱量もそれに応じて変化するはずであり、上記のトラップサイト場での水素の拡散挙動と、非常に類似した現象であることがわかる。そこで、熱伝導とのアナロジーより、水素濃度を熱量と対応させ熱容量に対応する量として、水素収蔵能を表現するパラメータ λ を導入した。そして、これより温度に対応する量として、有効水素濃度 C^* を定義し、水素の拡散はこの有効水素濃度の勾配によって駆動力を受けるとするのが本モデルの基本概念である。

すなわち、有効水素濃度 C^* は次式で定義される。

$$C^* \equiv C / \lambda \quad \text{——} \quad (4.1)$$

C : 全水素濃度 (トラップサイト中と格子中の水素濃度の和)

λ は従来は次式で定義されていた。

$$\lambda \equiv \frac{A}{r_0}$$

A : 鋼中各所での転位密度

r_0 : 材料に塑性変形が加わる前の均一転位密度

すなわち、従来は水素のトラップサイトとして塑性変形による転位密度の増分のみを考慮していたが、ここでは、 λ をさらに拡張して、トラップサイト全体の効果を表わすパラメータとした。すなわち、鋼中にトラップサイトが全く存在せず格子拡散のみによって、水素拡散が生じている場合に $\lambda = 1$ とし、トラップサイトが存在する場合は、その効果に応じて λ の値が変化するとした。

水素の拡散は (4.1) 式で定義した有効水素濃度の勾配により生じるから、水素の流束 J は次式で与えられる。

$$J = -D_\ell \nabla C^* \quad \text{---} \quad (4.2)$$

D_ℓ は格子拡散係数である。Fick の第 2 法則より

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\nabla \cdot J \quad \text{---} \quad (4.3)$$

であるから、(4.2) を (4.3) に代入して、次式が得られる。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \nabla \cdot (D_\ell \nabla C^*) \quad \text{---} \quad (4.4)$$

ここで D_ℓ は場所に依らず一定であり、また $C = \lambda C^*$ であるから (4.4) 式は次のようになる。

$$\frac{\partial (\lambda C^*)}{\partial t} = D_\ell \nabla^2 C^* \quad \text{---} \quad (4.5)$$

λ が時間に依存しなければ

$$\lambda \frac{\partial C^*}{\partial t} = D_\ell \nabla^2 C^* \quad \text{---} \quad (4.6)$$

λ を移項して

$$\frac{\partial C^*}{\partial t} = \frac{D_\ell}{\lambda} \nabla^2 C^* \quad \text{——} \quad (4.7)$$

(4.7) 式が有効水素濃度に基づく水素拡散基礎方程式である。次式に示す熱伝導方程式と比較すれば、

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{k}{c \rho} \nabla^2 T \quad \text{——} \quad (4.8)$$

T : 温度

k : 熱伝導率

c : 比熱

ρ : 密度

$C^* \rightarrow T$, $D_\ell \rightarrow k$, $\lambda \rightarrow c \rho$ の対応があることがわかる。

なお, (4.7.) 式はトラップサイトの存在しない場合 $\lambda = 1$ であるから、

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_\ell \nabla^2 C \quad \text{——} \quad (4.9)$$

となって, Fick の拡散方程式に一致することは, 言うまでもない。

3-2 トラップ因子を定量化した水素拡散方程式の提案

3-2-1 実験方法

本章では, HAZにおける水素拡散挙動を検討することを目的としたので, 水素の室温における可逆的トラップに影響する因子として, 均一組織における塑性ひずみ, および介在物を考慮した。そして, これらの因子をそれぞれ単独に変化させて水素拡散係数を測定することにより各トラップ因子の影響を評価した。

供試材料は, 前章までで用いた鋼材のうち, 介在物量に大きな差のある鋼として, S量 10 ppmの S 2 鋼と S量 510 ppmの S 10 鋼を用いた。

拡散係数の測定は, 受入れ材, 再現HAZ材および再現HAZ予ひずみ付加材について, 円柱試片の水素収蔵放出実験により行なった。試片採取方法を Fig. 4-3 に示す。最終的な試片形状はすべて Fig. 4-4 に示す直径 6 mm 長さ 40 mm の円柱試片とした。受入れ材試片は, 直接供試材料の板厚中央部より

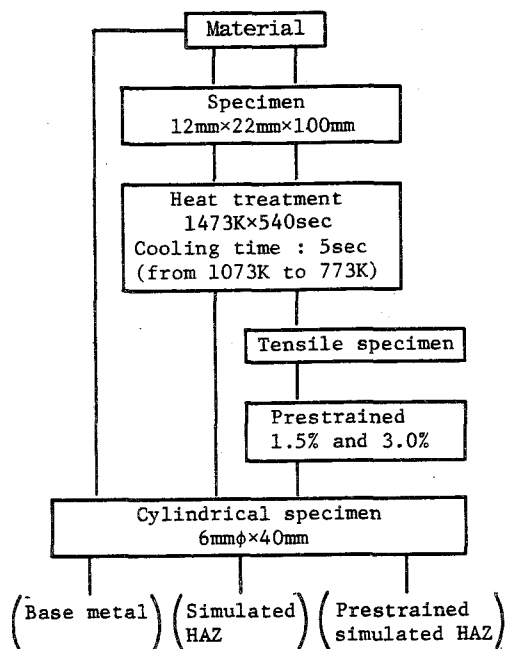


Fig.4-3 Preparation of specimens for measurement of hydrogen diffusion coefficient

予ひずみを付加した後、この試片の平行部より取り出した。なお、HAZ再現熱サイクルは、第1章、第2章の三点曲げ試片に付与した熱サイクルと同一とした。

これらの試片に電流密度 20 A/m^2 で48時間の陰極電解による水素添加を行ない、水素を飽和させた。電解液は、5%硫酸溶液を用い、促進剤として黄燐を二酸化炭素に溶解して添加した。なお、この水素添加によって試片に割れは生じないことを確認した。水素添加後293Kにおいて、ガスクロマトグラフィー法によって試片よりの水素放出を時間を追って測定し、水素放出曲線と放出全水素量を求めた。この放出曲線を、Appendix (3A) に示した理論放出曲

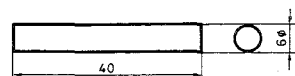


Fig.4-4 Shape of specimen for measurement of hydrogen occlusion-evolution (unit:mm)

圧延方向に平行に採取した。再現HAZ試片は、Fig.4-3に示すように、HAZ再現熱サイクルを付与した一次加工試片より採取した。また、再現HAZ予ひずみ付加試片は、同じく熱サイクルを付与した一次加工試片よりFig.4-5に示す形状の引張試片を採取し、1.5%および3%の

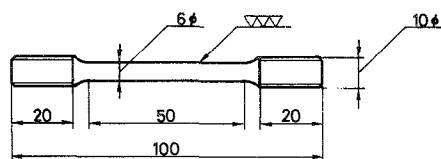


Fig.4-5 Shape of tensile specimen (unit:mm)

線と比較することにより見かけの拡散係数を決定した。

3-2-2 実験結果

Fig. 4-6 に陰極電解により水素を収蔵させた円柱状試片の293 Kにおける水素放出曲線の実測値と、理論曲線の対応の一例を示す。図中プロット点が実測値、実線が理論曲線である。

Table 4-1 に拡散係数ならび

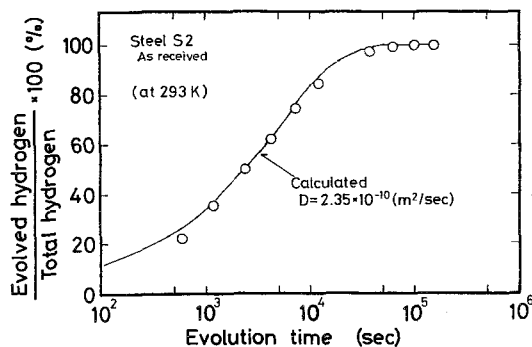


Fig.4-6 Comparision between calculated and measured hydrogen evolution curves

Table 4-1 Hydrogen diffusion coefficients at 293K and diffusible hydrogen contents of cathodically hydrogenated specimens

	As recieved		Heat treated		
	Steel		Pre strain		
			0%	1.5%	3.0%
Diffusion coefficient $D(m^2/sec) \times 10^{10}$	S2	2.35	2.10	1.45	0.94
	S10	1.23	1.17	1.04	0.88
Diffusible hydrogen content (ppm)	S2	2.72	3.66	5.22	5.58
	S10	5.62	5.53	5.92	6.65

に放出水素量の実験結果をまとめて示す。母材の組織は焼戻しマルテンサイトであり、再現 H A Z 材はマルテンサイト組織であったが、S 2 鋼ならびに S 10 鋼とも若干マルテンサイト組織の方が、拡散係数が小さくなった。

Fig. 4-7 および Fig. 4-8 に拡散係数および収蔵水素濃度を予ひずみ量で整理して示す。Fig. 4-7 より塑性ひずみの増加に伴って、拡散係数が低下する傾向が認められた。これは、塑性ひずみの増大による転位密度の上昇に起因すると考えられる。しかし、介在物量の多い S 10 鋼では、全体に S 2 鋼より拡散係数が低下するとともに、塑性ひずみの影響が S 2 鋼に比べかなり小さくなった。これは介在物による水素の可逆的のトラップ効果によると考えられる。一方、収蔵水素量は、拡散係数と全く逆の傾向を示し、拡散係数が小さいほど収

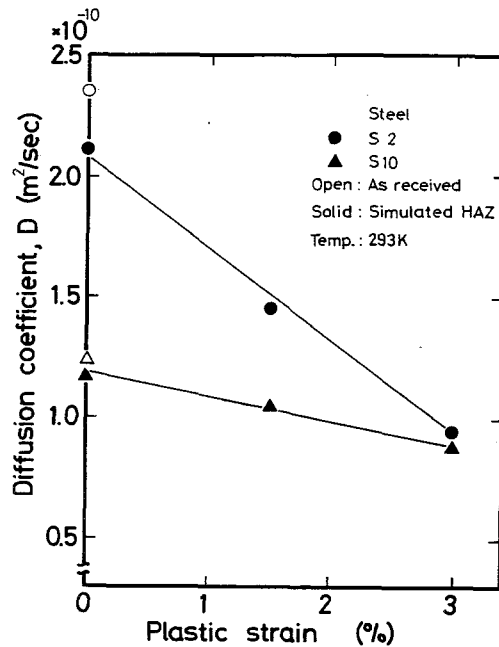


Fig.4-7 Relationship between plastic strain and diffusion coefficient in steel S2(S:10ppm) and steel S10(S:510ppm)

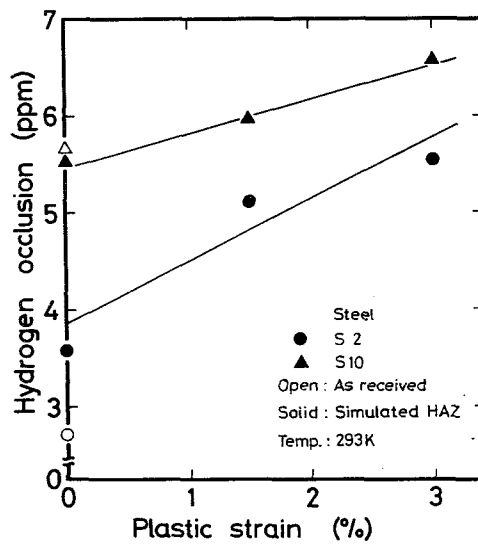


Fig.4-8 Relationship between plastic strain and hydrogen occlusion in steel S2(S:10ppm) and steel S10(S:510ppm)

蔵水素濃度が増大する結果が得られた。

3-2-3 有効水素濃度による水素拡散モデルの妥当性の検討

(4.4) 式において、 $C^* = C/\lambda$ を代入すると次式が得られる。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{\ell} \nabla^2 \left(\frac{C}{\lambda} \right) \quad \text{---} \quad (4.10)$$

ここで λ が場所に依らず一定である場合、すなわち拡散媒質が均質でトラップサイトの密度が場所に依らず一定の場合(4.10)式の λ は ∇^2 演算子の外に出すことができるので(4.10)式は次のようになる。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_{\ell}}{\lambda} \nabla^2 C \quad \text{---} \quad (4.11)$$

(4.11) 式は、(4.7) 式においてトラップサイトが均一に分布している場合の特別な表現であるが、明らかなように、Fickの第2法則において見かけの拡散係数を D_{ℓ}/λ とした場合と一致する。今、均一組織で、ひずみ、介在物量を変化させた円柱試片においては、MnS系介在物の大きさに比べ試片寸法は、十分に大きいと考えられるのでトラップサイトは、ほぼ均一に分布していると考えられる。従って、(4.11) 式が適用できる。従って見かけの拡散係数 D_{app} は、

$$D_{app} = \frac{D_{\ell}}{\lambda} \quad \text{---} \quad (4.12)$$

と表わされることがわかる。一方、前章で示したように、トラップサイトを考慮した拡散係数は、次式で表わされる。

$$\begin{aligned} D_{app} &= \frac{D_{\ell}}{1 + K \exp(E_B/RT)} \\ &= \frac{D_{\ell}}{1 + \alpha} \quad \text{---} \quad (4.13) \end{aligned}$$

α は前章で述べたようにトラップパラメータである。(4.12) 式と(4.13) 式の対応より $\lambda = 1 + \alpha$ であることがわかる。そこで次式の関係が導かれる。

$$\frac{D_{\ell}}{D_{app}} = \lambda = 1 + \alpha \quad \text{---} \quad (4.14)$$

(4.14) 式を用いて、組織、ひずみ、および介在物量を変化させた鋼の見かけの拡散係数の測定結果より λ を求めることができる。このようにして求めた λ の値を Table 4-2 に示す。なお、 D_θ は前章と同様に Johnson と Hill⁵²⁾ の純鉄における高温域の値を低温まで外挿して用いた。

Table 4-2 λ values estimated by hydrogen diffusion coefficients ratio, D_l/D_{app}

	As recieved		Heat treated		
	Steel		Pre strain		
			0%	1.5%	3.0%
λ value at 293K	S2	2.44	2.74	3.96	6.11
	S10	4.67	4.91	5.52	6.53

一方、 $C^* \equiv C/\lambda$ であるから、今、本実験の陰極電解条件における飽和有効水素濃度を C_l^* とすれば、 λ のトラップ効果を持つ鋼の飽和水素濃度 C_l は次式で与えられる。

$$C_l = C_l^* \lambda \quad \text{--- (4.15)}$$

すなわち、有効水素濃度の概念に基づけば各鋼の飽和水素濃度は λ に比例することになる。今、S 2 鋼の母材において $\lambda = 2.44$ で、 $C_l = 2.72$ ppm であるから、これより C_l^* を計算すると次式に示すごとくである。

$$C_l^* = 1.11 \text{ ppm} \quad \text{--- (4.16)}$$

(4.15) 式、(4.16) 式および Table 4-2 の λ 値より各鋼の飽和水素濃度を計算により求めることができる。Fig. 4-9 にこのようにして求めた飽和水素濃度の計算値と、実測によって得られた収蔵水素濃度の対応を示す。両者は、ほぼ良好な対応を示している。このことから、有効水素濃度に基づく本水素拡散モデルは、トラップサイトの存在する場合の水素拡散挙動を適切に表現して

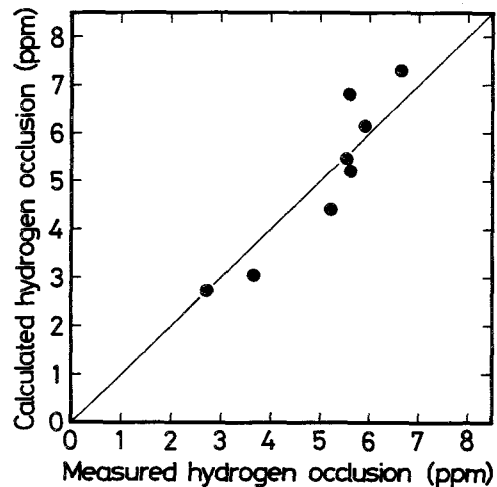


Fig.4-9 Comparision between measured and calculated hydrogen occlusion

いると考えられる。一方、(4.12)式および(4.15)式により、 λ を消去すると、

$$\frac{D_{\ell}}{D_{app}} = \frac{C_t}{C_t^*}$$

すなわち、

$$D_{app} \times C_t = D_{\ell} \times C_t^* \quad \text{——} \quad (4.17)$$

(4.17)式の右辺は、一定値であるから

$$D_{app} \times C_t = \text{const.} \quad \text{——} \quad (4.18)$$

が得られる。(4.18)式は、見かけの拡散係数と水素収蔵量は反比例することを意味している。(4.18)式は、熱力学モデルを用いた百合岡⁵⁹⁾および水素捕捉理論を用いた藤井ら⁶⁴⁾によっても実証されている。

以上より、均一組織において塑性ひずみに加えて介在物量が増加する場合において、本モデルの妥当性が確認された。

3-2-4 トラップ因子の定量化と水素拡散方程式への導入

以上の検討により、本モデルによる水素拡散方程式によって、トラップサイト場の水素拡散挙動を、ほぼ的確に評価し得ることが明らかとなった。そこで本項では、実験データより均一組織における塑性ひずみおよび介在物といった個々のトラップ因子を定量的に評価して、 λ に導入することより、これらを考慮した水素拡散方程式の導出を行なった。

ここでは、トラップ因子として、均一組織における塑性ひずみ、および介在物を取り扱い、また、これらの因子はすべて独立に働くとし、かつ線形性を仮定した。さらに $\lambda = 1 + \alpha = 1 + K \exp(E_B/RT)$ で与えられ、 K はトラップ密度に依存する係数で、 E_B はそれに依存しない水素とトラップサイトの結合エネルギーであるので、 λ を次に示す実験式で表わした。

$$\lambda = 1 + \{ r \epsilon_p + \delta d + \phi \} \exp(E_B/RT) \quad (4.19)$$

r : 塑性ひずみに対する係数

ϵ_p : 塑性ひずみ量 (%)

δ : 介在物量に対する係数

d : 清浄度 (%)

ϕ : 組織などに依存する定数

前章において、介在物による可逆的トラップサイトと水素との結合エネルギーは、転位と水素の結合エネルギーにほぼ等しいことを示した。また、塑性ひずみや焼入れ組織によって生じる可逆的トラップと水素の結合エネルギーも、ほぼ転位と水素の結合エネルギーに一致することが従来より知られている。そこで、 E_B 値として転位と水素の結合エネルギーを用いることとした。これは、前章において得られた S 2 鋼と S 10 鋼の E_B 値を平均して、 $E_B = 22 \text{ kJ/mol}$ を用いた。また、拡散係数の測定は、293 K で行なったので、 $T = 293 \text{ K}$ とした。これらの値を (4.19) 式に代入し、かつ、Table 4-2 に示した λ の実測値と塑性ひずみ量および清浄度、(S 2 鋼で 0.088%，S 10 鋼で 0.504%) のデータより回帰分析を行ない各係数を決定した。その結果、次式を得た。

$$\lambda = 1 + \{ 0.995 \epsilon_p + 4.60 d + \phi \} \times 10^{-4} \exp(22000/RT) \quad (4.20)$$

ただし

$\phi = 1.70$ (焼戻しマルテンサイト組織)

1.89 (マルテンサイト組織)

(4.20) 式による λ の計算値と実測値の対応を Fig. 4-10 に示す。このように、本実験データの範囲では、各トラップ因子の間に線形性を仮定した (4.20) 式で、 λ を求め得る。

以上、(4.1) 式、(4.7) 式および (4.20) 式によって、介在物のトラップ効果も含めたトラップサイト場における、水素拡散方程式が得られた。

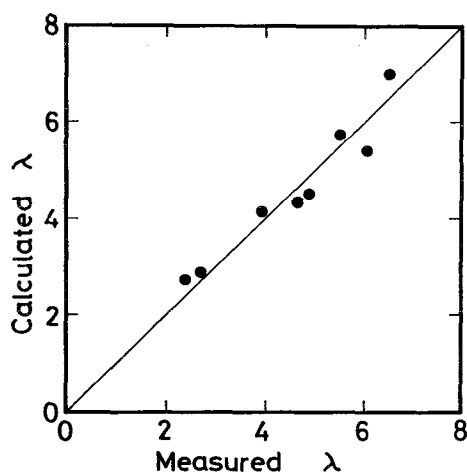


Fig.4-10 Comparison between measured λ and calculated λ by equation (4-20)

第 4 節 き裂先端の局部水素集積挙動の解析

4-1 有限要素法解析条件

本解析に用いた水素拡散の基礎式は第 3 節において得られた次式である。

$$\frac{\partial C^*}{\partial t} = \frac{D_\ell}{\lambda} \nabla^2 C^* \quad (4.7)$$

ただし

$$C^* \equiv C / \lambda \quad \text{---} \quad (4.1)$$

$$D_\ell = 1.4 \times 10^{-7} \exp(-13400/RT) \quad \text{---} \quad (3.7)$$

$$\lambda = 1 + \{0.995 \epsilon_p + 4.60 d + \phi\} \times 10^{-4} \exp(22000/RT) \quad \text{---} \quad (4.20)$$

$\phi = 1.70$ (焼戻しマルテンサイト組織)

1.89 (マルテンサイト組織)

(4.7)式を用いて、第2章の水素添加三点曲げ試験におけるき裂先端での局部水素集積挙動を有限要素法(FEM)により数値解析した。その詳細はAppendix(4.A)に示す。き裂近傍のひずみ状態は、有限要素法による弾塑性解析により求めた。なお、これには山田らによるプログラム⁶⁵⁾を用い平面ひずみ条件で行なった。弾塑性解析に用いた材料定数をTable 4-3に示す。Fig. 4-11に弾塑性および水素拡散の有限要素法解析に用いた要素分割を示す。水素拡散の解析においては、試片表面および機械き裂表面は自由表面とし、表面節点の水素濃度を零に保った。このため水素拡散の要素分割においては、表面付近の要素の分割を細かくした。また、疲労き裂面からの水素放出は自由表面に比べ十分小さいと考え、絶縁条件とした。試験温度は、室温で行なったので $T = 293\text{K}$ とした。また、三点曲げ試験片の組織はマルテンサイト組織であるので $\phi = 1.89$ とした。介在物としては、S2鋼およびS10鋼に相当する清浄度0.088%および、0.504%の2通りの場合について解析を行なった。

Table 4-3 Material constants of
simulated HAZ for FEM

$\sigma = C(a + \epsilon_p)^n$ σ_Y : Yield stress, E: Young's modulus					
σ_Y (MPa)	U.T.S (MPa)	E (MPa)	c-value (MPa)	n-value	a-value
981	1069	196200	1324	0.070	0.0137

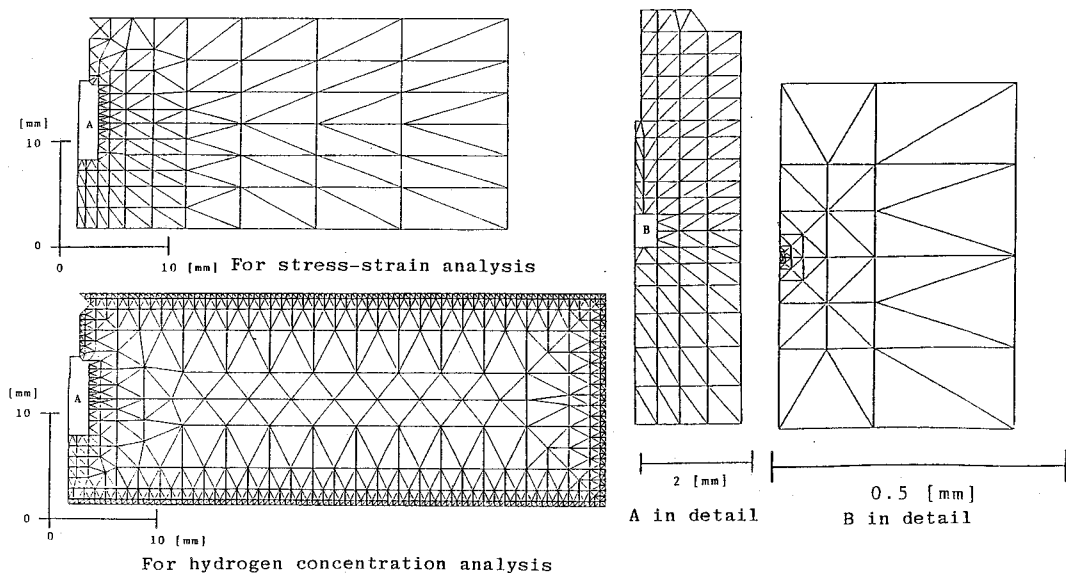


Fig.4-11 Mesh divisions used in FEM

4 - 2 解析結果および検討

Fig. 4 - 12に弾塑性解析によって得られた疲労き裂先端近傍の相当塑性ひずみ分布の一例として $K = 56 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ の場合について示す。

Fig. 4 - 13に $K = 56 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ の場合の負荷後1500秒後におけるき裂先端からき裂面の延長上の水素濃度分布を示す。ただし、 C は局部水素濃度、 C_0 は均一に与えた初期水素濃度である。き裂先端近傍の塑性ひずみ場に顕著な水素の集積が生じており、この領域で割れが発生すると考えられる。一方、介在物の増加によってこの領域の水素濃度は、かなり低下しており、局部水素集積度が介在物の増加によって低減化されることがわかる。Fig. 4 - 14(a), (b)および(c)にそれぞれ $K = 37 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, $47 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,

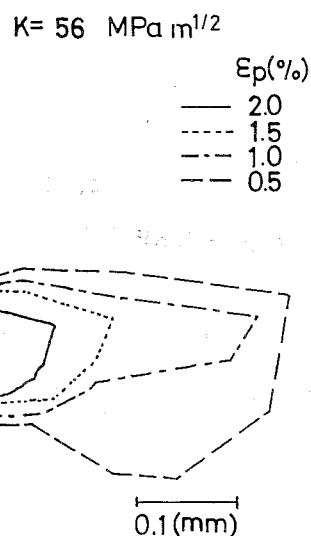


Fig.4-12 Effective plastic strain distribution near the crack tip at $K=56 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$

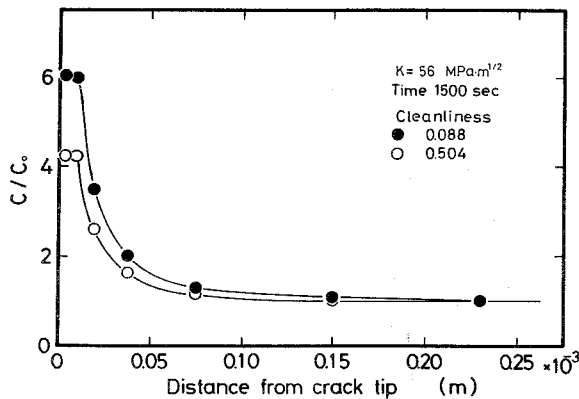


Fig.4-13 Distribution of hydrogen concentration near the crack tip with varying inclusion contents

および $56 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ の場合のき裂先端近傍 $20 \mu\text{m}$ 四方の領域での水素集積度の時間変化を示す。介在物量の増加に伴って、き裂先端への水素集積が遅れ、かつ、その最大値も低下することがわかる。また、K 値が上昇し、塑性域が大きくなるほど介在物による差が大きくなる傾向が得られた。

このように、介在物の可逆的トラップ効果によって、き裂先端の水素集積が遅れ、かつ最大水素集積度も低下することを、上記の数値解析によって裏付けることができた。このような水素集積の遅れと、最大水素集積度の低下はそれぞれ介在物の増加による、割れの発生時間の遅れと、き裂伝播速度の低下および、 K_{TH} 値の上昇をもたらすと考えられる。このように、局部水素拡散集積挙動に対して、鋼中の介在物が、大きな影響を持つことが本解析より明らかとなった。

ここで、以上の検討および解析において注意すべきことは、介在物による可逆的トラップ効果が、常に有効に機能していることが前提となっていることである。鋼中での水素濃度が非常に高くなり、可逆的トラップサイトが、水素で飽和に近くなるような状態では、水素の拡散挙動は、(4.7) 式および (4.20) 式では、必らずしも記述できなくなり、き裂先端への水素集積挙動も上記の解析とは当然異なる。ここで、(4.18) 式 $D_{app} \times C_i = \text{const.}$ が成立するのは、可

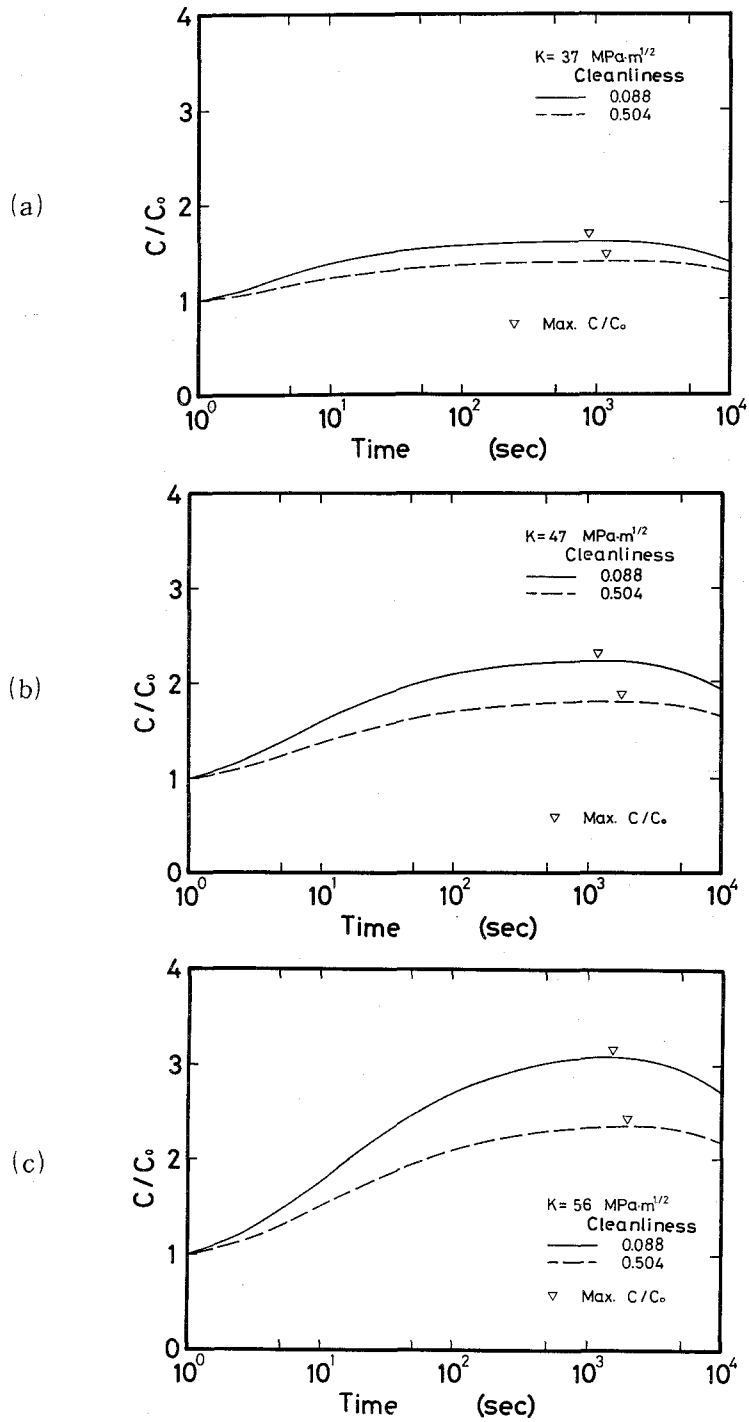


Fig.4-14 Effect of inclusions on hydrogen accumulation behaviour near the crack tip

(a) $K = 37 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ (b) $K = 47 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ (c) $K = 56 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$

逆的トラップサイトに占める水素の占有率が低い場合であり、⁵⁹⁾第3節における実験結果がこの式をほぼ満足していることは、この時の水素濃度5～6 ppmでは、鋼中の可逆的トラップサイトは、十分有効に機能していることを意味している。どの程度の水素濃度まで、これらのトラップサイトが有効であるかは、実験手法上の困難さもあって、明確にはできないが水素添加三点曲げ試験では、初期水素濃度が2.5 ppmであり、また通常の溶接部においても、低温割れが生じる室温付近で、HAZ中に存在する水素濃度は、たかだか5 ppm以下程度と考えられるので、これらを対象とする限り、介在物の可逆的水素トラップ効果は有効に機能しており、上記の解析および検討結果の適用は、十分妥当であると考えられる。

さて、次に上記解析結果は、応力勾配による水素拡散は、考慮しなかったが、以下において応力勾配の影響について検討を行なう。三点曲げ試験においては、き裂先端に三軸応力場が生じており、さらに厳密な水素拡散集積挙動の解析を行なうためには、応力勾配下での水素拡散挙動を考慮する必要がある。水素拡散におよぼす応力勾配の影響については、現在でも明確にされておらず、Bockrisらの報告^{66), 67)}が、ほとんど唯一の研究結果である。Bockrisらによれば、三軸応力場における水素濃度は、次式で表わされるとしている。

$$C_{\sigma} = C_{\infty} \exp (\sigma_h V_H / RT) \quad \text{---} \quad (4.21)$$

C_{σ} : 静水圧応力場での水素濃度

C_{∞} : $\sigma_h = 0$ の点での水素濃度

V_H : 鋼中での水素の部分分子容

σ_h : 静水圧応力

ただし

$$\sigma_h = \frac{\sigma_x + \sigma_y + \sigma_z}{3} \quad \text{---} \quad (4.22)$$

で、 σ_x 、 σ_y および σ_z は、それぞれ x, y, z, 方向の応力成分である。引張応力場の場合 σ_h は正となる。すなわち、静水圧応力場では、水素溶解度が $\exp (\sigma_h V_H / RT)$ 倍となる。そこで、この効果を λ 値に導入した場合について、以下に検討を行なった。今、静水圧応力場での λ 値を λ_{σ} 、 $\sigma_h = 0$ の点での λ 値を、 λ_{∞} とすると、(4.1) 式と (4.21) 式より

$$\lambda_{\sigma} C^* = \lambda_{\infty} C^* \exp (\sigma_h V_H / RT)$$

従って,

$$\lambda_{\sigma} = \lambda_{\infty} \exp (\sigma_h V_H / RT) \quad \text{——} \quad (4.23)$$

λ_{∞} は、(4.20)式で示される。すなわち、(4.23)式によって、静水圧応力場を考慮した λ 値が与えられる。応力誘起拡散を考慮するためには、 V_H 値を知ることが不可欠である。Bockrisら⁶⁷⁾は、AISI 4340鋼に対して約 $2 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 程度、ARMCO鉄に対しては、 $2.6 \sim 2.7 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 程度の値を報告しているが、 V_H については、実測が困難であり、他に報告例もほとんどなく、本供試鋼のように、介在物量が異なり、水素溶解度も大きく異なる鋼材で、 V_H の値がどのように変化するか、明らかでないため、ここでは、(4.23)式を提示するにとどめる。

鋼中での水素の局部拡散集積挙動については、実測する手段がないため、コンピューターによる数値解析に頼らざるを得ないが、従来のこれらの解析では割れ発生挙動と対応した局部集積水素量に対する定量的知見を得るには致っていないのが現状である。そこで、より正確なシミュレーションを行なうためには、鋼中のトラップサイトの、より厳密な評価が重要であり、本章で示した結論は、その一助となるものと考ええる。

さらに、上記の応力勾配の影響や、トラップサイト中と格子中水素の局所平衡の妥当性の問題など、なお、解決すべき問題が多いが、これらは、今後に残された検討課題であると考ええる。

第5節 結 言

本章では、介在物の可逆的水素トラップ効果がき裂先端への水素拡散集積挙動にどのような影響をおよぼすか検討を行なった。得られた結論を以下に示す。

(1) き裂先端の局部水素量およびK値と、鋼中の介在物量の関連において水素添加三点曲げ試験の破壊形態を整理した。その結果、K値が低下し、割れ発生に高い水素集積を要するに従って、介在物は割れ発生点としての働きより相対的に水素の可逆的トラップサイトとしての効果が大きくなることを示した。そして、割れ発生点たるき裂先端の塑性域以外にこのような均一に分散した可逆的トラップサイトを多く含む鋼では、それだけ塑性域への水素集積が遅れ、また最大水

素集積度も低下するため、割れ発生時間の遅れとき裂伝播速度の低下および K_{TH} 値の改善が生じたと考察された。

(2) 有効水素濃度に基づく水素拡散基礎方程式は次のように表わされた。

$$\frac{\partial C^*}{\partial t} = \frac{D_\ell}{\lambda} \nabla^2 C^*$$

$$C^* \equiv C / \lambda$$

C^* : 有効水素濃度

C : 全水素濃度 (トラップサイト中と格子中の水素濃度の和)

D_ℓ : 格子拡散係数

ここで、 λ はトラップ効果を表わすパラメータであり、トラップサイトが存在しない場合 $\lambda = 1$ となり、トラップサイトが存在する場合は、その効果に応じて λ の値が変化する。

(3) 陰極電解法による水素収蔵放出実験により、母材の焼戻しマルテンサイト組織から再現 HAZ 材のマルテンサイト組織への組織変化によって拡散係数が低下した。また、塑性ひずみの増加に伴って拡散係数が低下する傾向が認められ、これは転位密度の上昇に起因することが知られた。一方、介在物の多い S10 鋼では、介在物のトラップ効果により S2 鋼より拡散係数が低下したが、塑性ひずみの影響も小さくなった。

(4) 収蔵水素量は、拡散係数が小さいほど増大した。

(5) トラップ密度が場所に依らず一定の場合、水素拡散方程式は次式の表現となった。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_\ell}{\lambda} \nabla^2 C$$

これより見かけの拡散係数を D_{app} とすると、

$$D_{app} = \frac{D_\ell}{\lambda}$$

が得られ、拡散係数の実測値より λ を求めることができた。また、

$$C_t = C_t^* \lambda$$

C_t : λ のトラップ効果を持つ鋼の飽和水素濃度

C_i^* : 本実験の陰極電解条件における飽和有効水素濃度

より λ を用いて収蔵水素量を計算により求めることができた。この計算値は実測値と良い対応を示した。また、上の 2 式より

$$D_{app} \times C_i = \text{const.}$$

が得られ、これは、他の研究者の導いた結果と一致した。以上より本モデルの妥当性が確認された。

(6) トラップ因子として均一組織における塑性ひずみおよび介在物量を考慮し、これらの間に独立性と線形性を仮定して、実験データを回帰分析した結果、 λ は次のように表わされた。

$$\lambda = 1 + \{ 0.995\epsilon_p + 4.60 d + \phi \} \times 10^{-4} \exp(22000/RT)$$

ϵ_p : 塑性ひずみ量 (%)

d : 清浄度 (%)

ϕ : 組織などに依存する定数

$$\phi = 1.70 \text{ (焼戻しマルテンサイト組織)} \\ 1.89 \text{ (マルテンサイト組織)}$$

(7) (1)および(6)によって、介在物のトラップ効果も含めた水素トラップサイト場における水素拡散方程式が得られた。

(8) 上記で得られた水素拡散方程式に基づいて、き裂先端への水素集積挙動を FEM による計算機シミュレーションによって検討した。その結果、介在物量が増すとき裂先端への水素集積が遅れかつ、その最大集積度も低下することが知られた。このため介在物の多い鋼で割れ発生時間および割れ伝播速度の遅れおよび K_{TH} 値の上昇が生じたことが裏付けられた。

(9) 上記解析結果は、鋼中での可逆的トラップサイトが有効に機能している場合に成立するが、水素濃度 5 ~ 6 ppm 程度ではこの条件を満たしていることを示した。また、このことから、2 章での水素添加三点曲げ試験および通常の低温割れ現象に対しては、上記の解析結果の適用が妥当であることを示した。

(10) より厳密な水素拡散集積挙動の解析には、応力下での水素拡散を検討する必要があるが、本研究の場合、Bockrisらの結果に基づき、次式によって応力

下の λ 値, λ_{σ} を評価する式として次式を提示するにとどめた。

$$\lambda_{\sigma} = \lambda_{\infty} \exp (\sigma_h V_H / R T)$$

λ_{σ} : 静水圧応力場での λ 値

λ_{∞} : $\sigma_h = 0$ の点での λ 値

σ_h : 静水圧応力

V_H : 鋼中での水素の部分分子容

材料定数 V_H の値については, 今後の検討が必要である。

Appendix (4 A)⁶⁸⁾

(1) 要素方程式

本解析では、解析領域を分割する要素として Fig. 4A-1 に示す二次元三角形要素を用いた。この場合、要素内での水素濃度 C^* は、次式で表わされる。

$$C^* = [N_i N_j N_k] \begin{Bmatrix} C_i^* \\ C_j^* \\ C_k^* \end{Bmatrix} = [N] \{C^*\} \quad \text{--- (4 A.1)}$$

ただし、 C_i^* 、 C_j^* 、および C_k^* はそれぞれの節点における節点値である。また、 N_β ($\beta = i, j, k$) は形状関数と呼ばれ次式で表わされる。

$$N_\beta = \frac{1}{2A} (a_\beta + b_\beta x + c_\beta y) \quad \text{--- (4 A.2)}$$

ただし、

$$a_i = x_j y_k - x_k y_j \quad b_i = y_j - y_k$$

$$a_j = x_k y_i - x_i y_k \quad b_j = y_k - y_i$$

$$a_k = x_i y_j - x_j y_i \quad b_k = y_i - y_j$$

$$c_i = x_k - x_j$$

$$c_j = x_i - x_k \quad A \text{ は要素の面積}$$

$$c_k = x_j - x_i$$

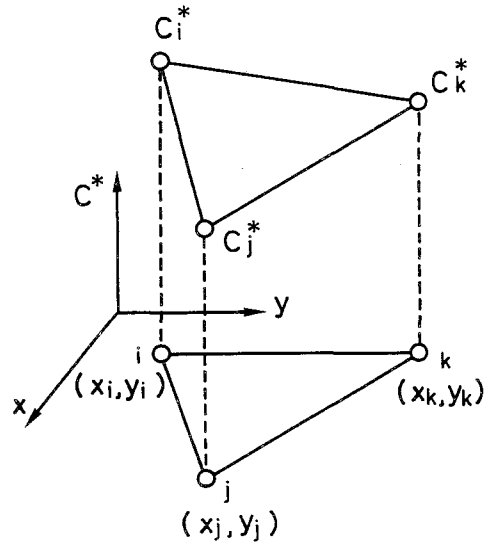


Fig.4A-1 Two dimensional triangular element

(2) 水素拡散方程式の有限要素方程式化

二次元問題の場合、水素拡散方程式は、初期条件と境界条件を考慮して次のように書き表わされる。

$$\lambda \frac{\partial C^*}{\partial t} = D_\ell \frac{\partial^2 C^*}{\partial^2 x} + D_\ell \frac{\partial^2 C^*}{\partial^2 y} + Q \quad \text{--- (4 A.3)}$$

$$\text{自由境界では} \quad C^* = 0$$

また,

$$t = 0 \quad \text{で} \quad Q = Q$$

$$t > 0 \quad \text{で} \quad Q = 0$$

ただし,

Q は初期水素量

(4 A.3) 式と等価な汎関数 x は次式で与えられる。

$$x = \int_V \frac{1}{2} \left[D_\ell \left(\frac{\partial C^*}{\partial x} \right)^2 + D_\ell \left(\frac{\partial C^*}{\partial y} \right)^2 - 2 \left(Q - \lambda \frac{\partial C^*}{\partial t} \right) C^* \right] dV \quad (4 A.4)$$

(4 A.4) 式で表わされる汎関数を最小化することにより, 支配微分方程式 (4 A.3) を満たす解が得られる。最小化を行なうために, x をマトリックス表示する。このため, 次に示す勾配ベクトル $\{g\}$ と材料特性マトリックス $[D]$ を定義する。

$$\{g\}^T = \left[\frac{\partial C^*}{\partial x} \quad \frac{\partial C^*}{\partial y} \right] \quad (4 A.5)$$

$$[D] = \begin{bmatrix} D_\ell & 0 \\ 0 & D_\ell \end{bmatrix} \quad (4 A.6)$$

これらのマトリックスを用いて (4 A.4) 式を書き変える。

$$x = \int_V \frac{1}{2} \{g\}^T [D] \{g\} dV + \int_V \lambda C^* \frac{\partial C^*}{\partial t} dV - \int_V C^* Q dV \quad (4 A.7)$$

C^* を表わす要素方程式は, 各要素ごとに定義された関数であるので (4 A.7) 式の積分は各要素ごとの積分に分割される。

$$x = \sum_{e=1}^E \left(\int_{V^{(e)}} \frac{1}{2} \{g^{(e)}\}^T [D] \{g^{(e)}\} dV + \int_{V^{(e)}} \lambda C^{*(e)} \frac{\partial C^{*(e)}}{\partial t} dV - \int_{V^{(e)}} C^{*(e)} Q^{(e)} dV \right) \quad (4 A.8)$$

ここで, 添字(e)は一個の要素内で定義されていることを示している。また, E は要素総数である。

$$x \text{ は, } \frac{\partial x}{\partial \{C^*\}} = \frac{\partial}{\partial \{C^*\}} \sum_{e=1}^E x^{(e)} = \sum_{e=1}^E \frac{\partial x^{(e)}}{\partial \{C^*\}} = 0 \quad \text{--- (4 A.9)}$$

の時最小となる。(4 A.1) 式と (4 A.8) 式により $x^{(e)}$ を $\{C^*\}$ で表わし、上の偏微分を実行すると次式が得られる。

$$\frac{\partial x}{\partial \{C^*\}} = \sum_{e=1}^E \left([H^{(e)}] \{C^*\} + [P^{(e)}] \frac{\partial \{C^*\}}{\partial t} - \{Q^{(e)}\} \right) \quad \text{--- (4 A.10)}$$

ただし

$$[H^{(e)}] = \int_{V^{(e)}} [B^{(e)}]^T [D^{(e)}] [B^{(e)}] dV$$

$$[P^{(e)}] = \int_{V^{(e)}} \lambda [N^{(e)}]^T [N^{(e)}] dV$$

$$[Q^{(e)}] = \int_{V^{(e)}} [N^{(e)}]^T Q^{(e)} dV$$

(4 A.10) 式の時間微分項は、次式で差分近似した。

$$\frac{\partial \{C^*\}_{t+\Delta t}}{\partial t} = \frac{1}{\Delta t} (\{C^*\}_{t+\Delta t} - \{C^*\}_t) \quad \text{--- (4 A.11)}$$

(4 A.10) 式と (4 A.11) 式より次式が求まる。

$$\sum_{e=1}^E \left(\frac{1}{\Delta t} [P^{(e)}] + [H^{(e)}] \right) \{C^*\}_{t+\Delta t} = \sum_{e=1}^E \left(\frac{1}{\Delta t} [P^{(e)}] \{C^*\}_t + \{Q^{(e)}\} \right) \quad \text{--- (4 A.12)}$$

面積座標の公式を用いて、 $[P^{(e)}]$, $[H^{(e)}]$ および $\{Q^{(e)}\}$ マトリックスを計算すれば次のようになる。

$$[H^{(e)}] = \frac{D_\ell}{4A^{(e)}} \begin{bmatrix} b_i b_i + c_i c_i & b_i b_j + c_i c_j & b_i b_k + c_i c_k \\ \text{Sym.} & b_j b_j + c_j c_j & b_j b_k + c_j c_k \\ & & b_k b_k + c_k c_k \end{bmatrix} \quad \text{--- (4 A.13)}$$

$$[P^{(e)}] = \frac{\lambda A^{(e)}}{12} \begin{bmatrix} 2 & 1 & 1 \\ 1 & 2 & 1 \\ 1 & 1 & 2 \end{bmatrix} \quad \text{--- (4 A.14)}$$

$$\{Q^{(e)}\} = \frac{QA^{(e)}}{3} \begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{Bmatrix} \quad \text{---} \quad (4A.15)$$

ここで $\frac{1}{\Delta t} [P^{(e)}] + [H^{(e)}]$ を新たに $[HP^{(e)}]$ マトリックスとおくと, (4A.

12) 式は次のようになる。

$$\sum_{e=1}^E [HP^{(e)}] \{C^*\}_{t+\Delta t} = \sum_{e=1}^E \left(\frac{1}{\Delta t} [P^{(e)}] \{C^*\}_t + \{Q^{(e)}\} \right) \quad \text{---} \quad (4A.16)$$

要素ごとの $[HP^{(e)}]$, $\frac{1}{\Delta t} [P^{(e)}]$ および $\{Q^{(e)}\}$ マトリックスをそれぞれ全要素について合成したマトリックスを新たに $[OHP]$, $[OP]$ および $\{Q\}$ マトリックスと定義すると (4A.17) 式が得られる。

$$[OHP] \{C^*\}_{t+\Delta t} = [OP] \{C^*\}_t + \{Q\} \quad \text{---} \quad (4A.17)$$

この漸化式を時間を追って解くことにより未知節点水素濃度を決定することができる。初期状態の設定は次のごとく行なった。

水素は、最初の1秒間に発生率Qで投与されるものとし、 $\{C^*\}_0 = 0$ とする。またここでの水素拡散は無視し、 $[D] = 0$ とおくと、 $[H^{(e)}] = 0$ となり、また $t = 0$, $\Delta t = 1$ であるから、これらを (4A.12) 式に代入して、

$$\sum_{e=1}^E [P^{(e)}] \{C^*\}_1 = \sum_{e=1}^E \{Q^{(e)}\} \quad \text{---} \quad (4A.18)$$

全体マトリックスに合成して、

$$[OP] \{C^*\}_1 = \{Q\} \quad (4A.19)$$

初期ステージ (1秒後) では、(4A.19) 式を解くことにより初期有効水素濃度 $\{C^*\}_1$ を決定した。

以後のステージにおいては、 $Q = 0$ であるから (4A.17) 式より、

$$[OHP] \{C^*\}_{t+\Delta t} = [OP] \{C^*\}_t \quad \text{---} \quad (4A.20)$$

(4A.20) 式によって順次 Δt 秒後の有効水素濃度を計算できる。

なお、このようにして求めた有効水素濃度は、 $C = C^* \lambda$ によって通常の水素濃度に換算される。

第5章 溶接低温割れにおよぼす介在物の影響

第1節 緒 言

前章までの検討で、HAZの水素脆性におよぼす介在物の影響を明らかにした。溶接部に生じる低温割れは、溶接によって侵入した水素が原因となって、HAZにおいて生じる水素による遅れ破壊であると考えられるので、上記の介在物の影響は、当然鋼の低温割れ感受性に対しても影響すると考えられる。これについては、十河¹⁴⁾、平井⁷⁾、Hewitt^{10), 23)}およびHart⁶⁾らの報告があることはすでに述べた通りである。そこで本章では、溶接低温割れに対して介在物がどのような影響をおよぼすか明らかにし、それを基に溶接低温割れ感受性評価に対する検討を行なうことを目的とした。

最も代表的な溶接低温割れとして本章では、初層溶接に生じるルート割れに着目し、これを簡便に再現し得る試験法として、突合せ継手形式インプラント試験装置⁶⁹⁾を作成し、溶接低温割れ再現試験として用いた。また、高温からの冷却過程を経る溶接部において、介在物の非可逆的トラップ効果が溶接部の水素挙動にどのように、影響するかについても検討を行なった。そして、最後に、介在物が低温割れ感受性におよぼす影響に対して、溶接施工上どのような配慮をすべきか考察を行なった。

第2節 溶接低温割れ限界応力におよぼす介在物の影響

2-1 実験方法

2-1-1 供試材料

供試材料は、前章までで用いた12鋼種のうちの一部と、S含有量を変化させたA1鋼からA4鋼の調質高張力鋼4鋼種、さらに市販のHT80鋼であるHT80A鋼およびHT80B鋼を用いた。A群の鋼材の化学組成はTable 5-1に、HT80A鋼およびHT80B鋼の化学組成は、Appendix (1A)のTable 1A-1に示した。A群の鋼材は実験室試作鋼であり、その圧延条件は1473 Kで1時間の均熱処理後20 mm × 250 mm × 800 mmの鋼板サイズに熱間圧延した。圧延仕上温度は1173 Kとした。調質処理は1203 K、30分保持後水焼入れし、903 Kで30

Table 5-1 Chemical compositions of steels used

Steel	Chemical compositions (wt%)													
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	V	B	O	N	PCM
A1	0.10	0.34	0.92	0.004	0.005	0.19	0.99	0.46	0.35	0.041	0.0020	0.008	0.0083	0.244
A2	0.10	0.35	0.91	0.005	0.010	0.21	1.08	0.48	0.37	0.043	0.0014	0.012	0.0056	0.246
A3	0.08	0.32	0.91	0.005	0.018	0.21	1.05	0.46	0.36	0.043	0.0014	0.007	0.0050	0.221
A4	0.09	0.33	0.95	0.005	0.025	0.21	1.06	0.47	0.35	0.039	0.0017	0.009	0.0052	0.237

分の焼戻しを行なった。機械的性質を Table 5 - 2 に示す。ほぼ 700 MPa クラスの強度レベルであり、S 群の鋼材と同レベルである。A 群の鋼材および H T 80 A, H T 80 B の清浄度は、第 1 章 3 - 2 項に示した。

Table 5-2 Mechanical properties of steels used

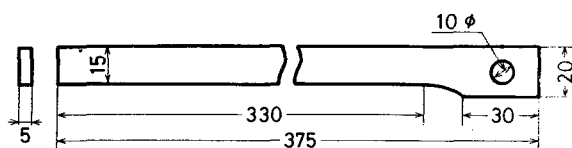
	Steel			
	A1	A2	A3	A4
Ultimate tensile strength (MPa)	745	794	706	774
Yield stress (MPa)	647	706	627	686
Reduction in area (%)	70	63	64	54

2-1-2 突合せ継手形式インプラント溶接割れ試験

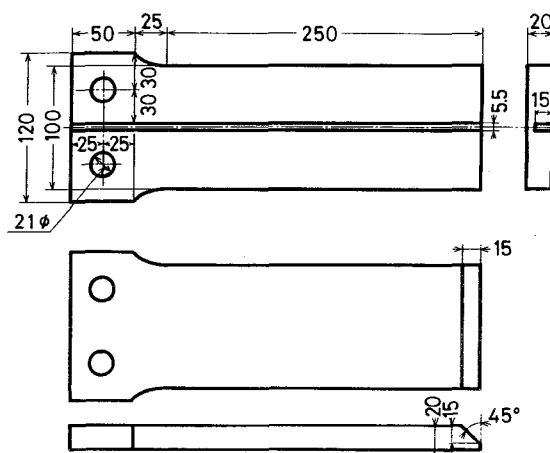
実験は、溶接低温割れ再現試験として突合せ継手形式インプラント試験法⁶⁹⁾(以下本試験法と記す)を考案して用いた。

今日、溶接低温割れ試験法は、斜め y 形溶接割れ試験、T R C, R R C 試験およびインプラント試験などが行なわれているが、斜め y 形溶接割れ試験では拘束度の変換範囲が限定されたり、T R C, R R C 試験は、現実的であるが大型の試片を要し、大容量となり、またインプラント試験は、実継手を再現していない等の不十分さがある。そこで筆者は、実継手部の低温割れを簡便に再現し評価し得る試験法として、本試験法を考案し低温割れ再現試験として用いた。

試験片は、Fig. 5 - 1(a)に示す平板状のインプラント試片および Fig. 5 - 1(b)に示すバックグプレート試片で継手を構成し、バックグプレート試片は、45° V 形開先を有する板およびインプラント試片を挿入する溝を有する板との 2 枚から構成した。インプラント試片は、鋼板の板厚中央部から圧延方向を長手方向として採取した。Fig. 5 - 2 は、試験装置を示す。試験手順はバックギン



(a)

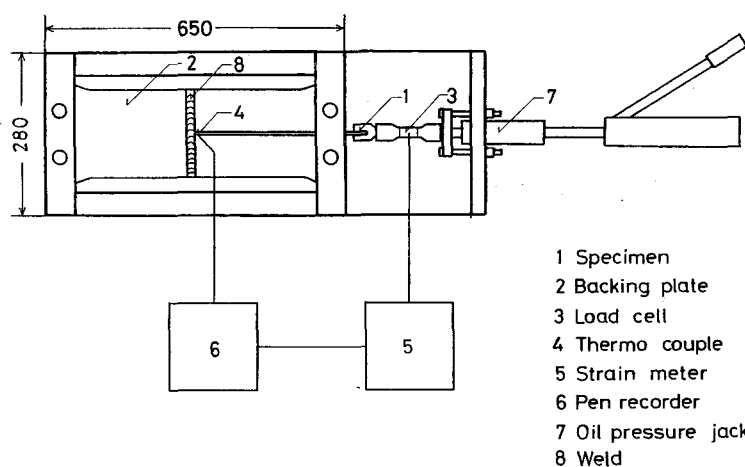


(b)

Fig.5-1 Shape of butt joint type implant specimen and backing plates

(a) Butt joint type implant specimen

(b) Butt joint type implant backing plates



- 1 Specimen
- 2 Backing plate
- 3 Load cell
- 4 Thermo couple
- 5 Strain meter
- 6 Pen recorder
- 7 Oil pressure jack
- 8 Weld

Fig.5-2 Apparatus of butt joint type implant test

グプレート試片の溝にインプラント試片を挿入し、Fig. 5-2の装置に固定した後、開先部を溶接した。溶接はルートパスのみとし、4 mm 径のD 8016溶接棒を用い、入熱 17 kJ/cmで自動被覆アーク溶接機により行なった。インプラント試片への荷重負荷は、溶接終了後ボンド部が、423 K 以下に冷却した後、油圧ポンプにて行ない、遅れ割れを再現した。すなわち本試験法は、小容量の試験装置で、TRC 試験と同等の試験を行ない得る試験法である。溶接部の水素濃度は、溶接棒の乾燥条件を変えることにより、溶接金属中の水素濃度で 1.5 ppm, 4.5 ppm および 10.0 ppm の3段階に変化させた。水素量測定はガスクロマトグラフィー法に依った。

2-2 低温割れ限界応力と介在物量およびS量

本試験法においては、割れはルート部のHAZ部より発生し、上部では溶接金属中に伝播していた。Photo. 5-1は割れ発生部におけるミクロ破面を示すが、水素による粒界破面と水素擬へき開破面を呈していた。このように割れは典型的な低温割れであり、本試験法は、開先部に生じるルート割れを良好に再現し得た。Fig. 5-3は本試験法によって得られた遅れ割れ曲線の一例を示す。本実験では、負荷後1000分以上経過した場合、水素の逃散によるものと考えられるが、試片は破断が生じなかった。そこで、低温割れ限界応力は、1000分経過して破断に至らなかった最大の応力値とした。S群およびA群の鋼の低温割れ限界応力をTable 5-3にまとめて示す。

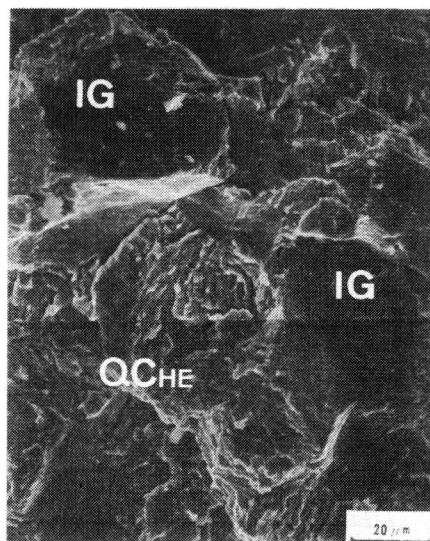


Photo.5-1 Fractograph of butt joint type implant specimen

Fig. 5-4に初期水素量10 ppmの時の限界応力を清浄度で整理して示す。

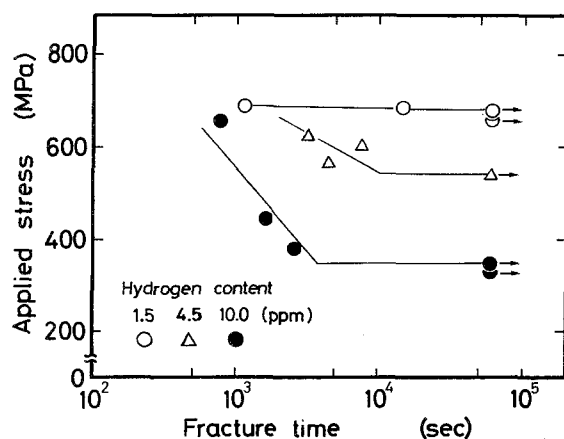


Fig.5-3 Typical examples of delayed fracture curves in butt joint type implant test, Steel A1

Table 5-3 Results of butt joint type implant test

(Hydrogen content:10.0ppm)

	A1	A2	A3	A4	S1	S3	Steel		S5	S6	S7	S8	S9	S10	R1	R2
Critical stress, σ_{cr} (MPa)	343	421	451	529	294	324	491	412	540	589	500	412	471	530		

(Hydrogen content:4.5ppm)

	A1	Steel		
	A1	A2	A3	A4
Critical stress, σ_{cr} (MPa)	539	657	617	745

(Hydrogen content:1.5ppm)

	A2	A3	Steel		S3	S5
	A2	A3	A4	S3	S5	
Critical stress, σ_{cr} (MPa)	862	862	862	882	862	

清浄度 0.45%程度までは、介在物量の増加に伴って限界応力の上昇が認められ、溶接低温割れに対しても、介在物の影響があることが明らかとなった。なお清浄度 0.45%以上では、限界応力が若干低下傾向に移るようであった。Fig. 5-5 は同様に限界応力を S 量で整理した場合を示す。清浄度で整理した場合と同様の傾向を得たが、S 量で整理した方がデータのばらつきが少ないようであった。介在物の影響が主として MnS 系介在物に起因することを考慮すれば、実用的には介在物量を代表するパラメータとして、より簡便な S 量を用いても良いと考えられる。なお、A 群の鋼材と S 群の鋼材では、成分系や圧延条件が若干異なるが、 P_{CM} や C_{eq} は大きな差がなくほぼ同一の傾向上で整理できた。また S 量で整理した場合も S 量 300 ppm 以上では、限界応力が低下する傾向が得られた。

このような、介在物の増加に伴う限界応力の上昇は、前章までで得られた介在物による HAZ

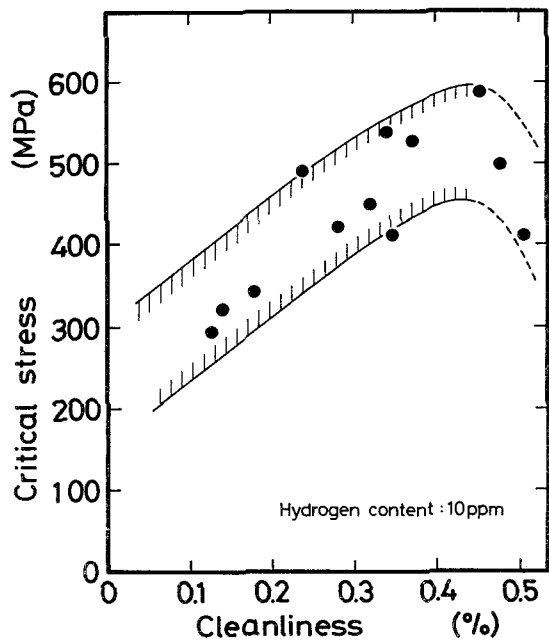


Fig.5-4 Effect of cleanliness on critical stress of weld cold cracking

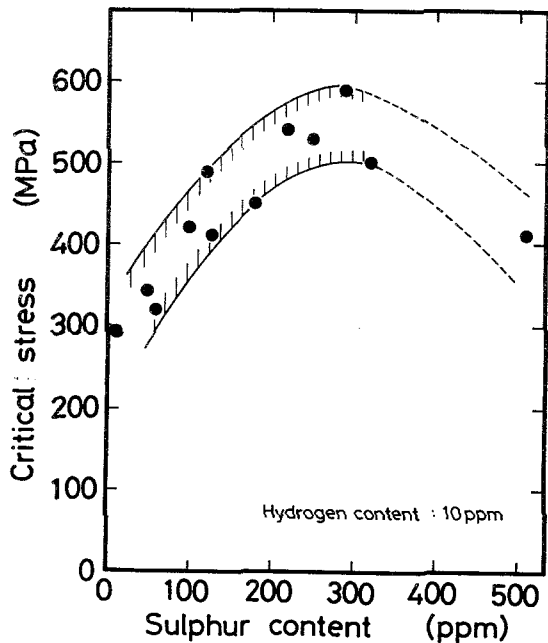


Fig.5-5 Effect of sulphur content on critical stress of weld cold cracking

の水素脆化感受性の改善に起因すると考えられる。しかし、溶接部の場合は、母材からの希釈のため、母材中のS量に差のある場合、溶接金属中の硫化物量も異なると考えられ、また溶接金属部では本来相当多量の酸化物を含んでいるので、溶接金属中の介在物の影響も検討する必要がある。これについて、寺崎ら⁷⁰⁾は、溶接金属中の介在物量に差のある場合と、HAZ中の介在物量に差のある場合とに分けて、低温割れ感受性に対する影響を検討している。その結果、HAZ中の介在物量に差のある場合の方が低温割れ感受性におよぼす影響は、はるかに大きく、介在物が低温割れ感受性におよぼす効果は、ほとんどHAZの介在物量に支配されることを報告している。これは溶接部が低温割れの生じる室温付近に冷却した時に、すでにかんりの拡散性水素がHAZ中へ拡散しているためと考えられる。これについて、菊田ら⁶¹⁾および堀江⁷¹⁾は、溶接部の水素拡散挙動を有限要素法によって解析しており、溶接終了後10分程度で拡散性水素の大部分がHAZ中へ拡散することを示している。また坪井⁷²⁾は、溶接終了後の母材中への水素拡散挙動を実測しており、溶接終了後373K程度に冷却した時点で溶融境界から5～6mm程度離れたHAZまですでに、かなり水素の拡散が生じていることを示している。なお、溶接部における介在物の水素トラップ効果については、第3節において検討する。

また、インプラント試験では、MnS系介在物があまり多くなりすぎても、限界応力が低下する傾向が得られた。これは、MnS系介在物が割れ発生点として働くためと考えられる。そこで、三点曲げ試験との比較を行なうため、インプラント試験における溶接継手の応力拡大係数を寺崎ら⁷³⁾の簡易式により求めてみた。本継手形状における応力値と応力拡大係数の間には次式の関係が得られた。

$$K_{WJ} = 9.70 \times 10^{-2} \sigma \quad (\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}) \quad \text{---} \quad (5.1.)$$

$$K_{WJ} : \text{溶接継手ルート部の応力拡大係数} \quad (\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2})$$

$$\sigma : \text{のど断面での応力} \quad (\text{MPa})$$

この式によると、限界応力の変化範囲 $\sigma = 294 \text{ MPa}$ から 589 MPa は応力拡大係数では、 $K = 29 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ から $57 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ に相当することがわかる。一方、三点曲げ試験における K_{TH} 値の変化範囲は、 $K = 27 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ から 36

MPa・m^{1/2}であった。このことから、インプラント試験における限界応力の介在物による変化は、三点曲げ試験の場合よりかなり大きいと考えられる。この原因については、第3節に述べる。いずれにせよ、 $K = 57 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 程度になれば、第4章で述べたように、介在物はトラップサイトとしてののはたらきもさることながら、割れ発生点にもなり得ると考えられるので、それ以上の介在物量の増加によって限界応力が低下傾向に移ったものと考えられる。これについては、十河ら¹⁴⁾も、斜めy形溶接割れ試験を用いて、介在物量が割れ停止予熱温度におよぼす影響について、検討を行っており、適量の介在物の存在によって低温割れ感受性が改善されるが、多すぎてもまた割れ感受性が上昇すると報告している。十河らの実験結果では、S量290 ppmまではS量の増加にともなって割れ停止温度が低下するが、S量440 ppmでは再び上昇するとしており、本実験結果とはほぼ一致する結果となっている。しかし、実用的な構造用鋼のS量の範囲では、S量あるいは介在物量の増加にともなって低温割れ感受性が改善されるとしてさしつかえないと考えられる。

2-3 初期水素量の影響

上記の検討は、初期水素量10 ppmと、かなり多量の水素を含む場合であるが、次に水素量を低減化した場合について検討を行なった。Fig. 5-6に水素量1.5 ppmおよび4.5 ppmの場合の限界応力をS量で整理して示す。水素量4.5 ppmの場合は、やはりS量の増加にともなって限界応力の上昇が認められた。水素量1.5 ppmとさらに水素量を低減化すると、Fig. 5-3に示したように遅れ破壊の傾向が

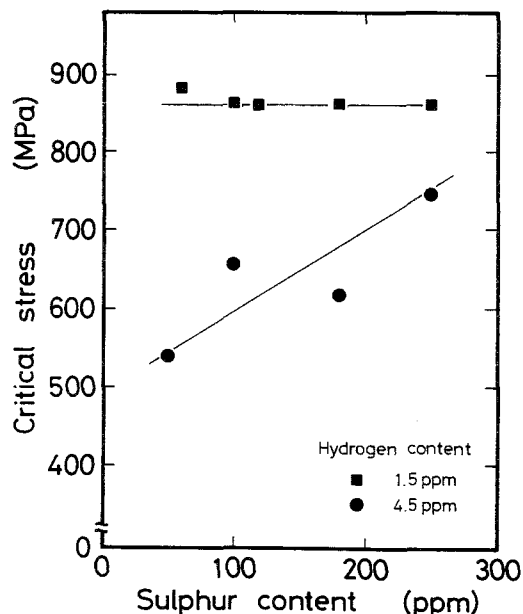


Fig.5-6 Effect of sulphur content on critical stress of weld cold cracking with varying hydrogen contents

小さくなり限界応力は母材の強度レベル程度に上昇して、Fig. 5-6 に示すように介在物の影響も認められなくなった。すなわち、介在物量の差によって低温割れ感受性が異なるのは、遅れ破壊が顕著に生じる水素量レベルの場合であり、水素量を低減化していき、遅れ破壊の傾向が少なくなれば介在物量の影響も小さくなると言える。

2-4 REM処理の影響

水素添加三点曲げ試験では、REM処理によって K_{TH} 値の改善が認められた。そこで、低温割れ限界応力に対してもREM処理の影響があるかどうか検討を行なった。

Fig. 5-7 にS量がほぼ同レベルのREM処理鋼R1鋼およびR2鋼と非処理鋼S5鋼およびS6鋼の限界応力をCe量で整理して示す。Ce量60 ppmでは、ほとんど限界応力の改善は認められないが、Ce量100 ppmでは若干の限界応力の上昇が認められた。これは、三点曲げ試験で得られた結果と対応するものであると考えられる。

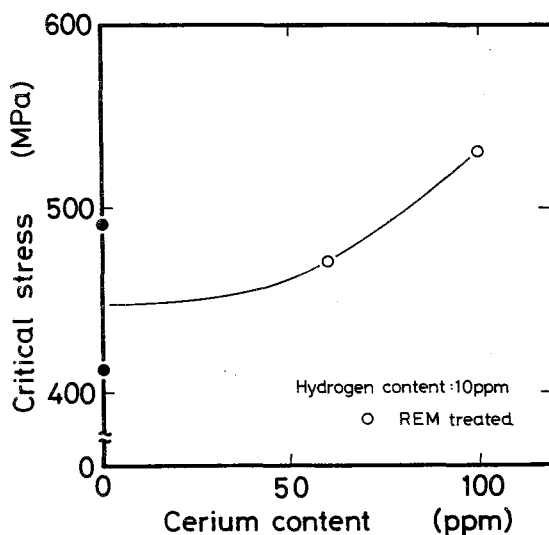


Fig.5-7 Effect of Ce content on critical stress of weld cold cracking

第3節 溶接部における水素拡散挙動と介在物

3-1 実験方法

実溶接部における介在物の水素トラップ効果を調べるため、S 2 鋼および S 10 鋼について以下の実験を行なった。

供試材より、12 mm × 25 mm × 40 mm の標準試片を採取し、3 個を一組として銅製治具に固定し、Fig. 5-8 に示すごとく、溶接を行なった。溶接棒は、4 mm 径の D 8016 を用い、溶接は自動溶接機により電流 170 A、

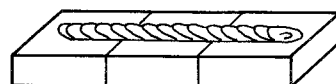


Fig.5-8 Schematic view of specimen of hydrogen evolution test for weld

電圧 25 V、溶接速度 15 cm/min、入熱 17 kJ/cm とした。なお溶接棒は、室温で湿度約 40 % の恒湿容器中に保持したものをを用いた。溶接終了後、試片の温度が 373 K まで冷却した時点で氷水中に焼入れした。10 秒後 3 分割し、その中央の試片を液体窒素中に保持した。なお、373 K まで放冷したのは、一般に低温割れに影響する水素は、373 K に冷却した時点で試片中に残留していた拡散性水素であると言われているからである。⁷⁴⁾ この試片を用いガスクロマトグラフィー法により、水素放出を時間を追って測定し、水素放出曲線と放出全水素量を求めた。放出試験終了後、高温真空抽出法により、非拡散性水素量を測定した。また同様に溶接を行なった試片について、拡散性水素をすべて放出させた後、溶接金属部のみを切り出して、高温真空抽出を行ない、溶接金属部のみの非拡散性水素量の測定を行なった。さらに母材中に初期に存在している非拡散性水素量を求めるため、母材試片による高温真空抽出も行なった。

3-2 実験結果

Fig. 5-9 に実溶接部試片における放出曲線を示す。介在物量の多い S 10 鋼の方が明らかに水素放出が遅れていた。溶接部試片では、その形状が複雑で組織も混在しているため、放出曲線から、拡散係数を決定することはできないが、溶接部においても介在物量の多い S 10 鋼では介在物の水素トラップ効果によって、水素拡散が遅れることが明らかとなった。

次に放出実験により得られた拡散性水素量と高温真空抽出法による非拡散性

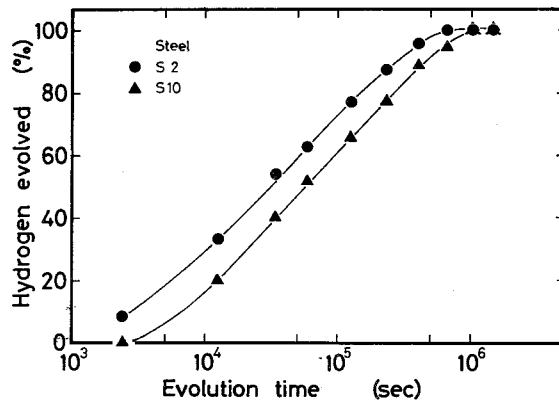


Fig.5-9 Hydrogen evolution curves from weld in steel S2(S:10ppm) and steel S10 (S:510ppm)

Table 5-4 Diffusible and non diffusible hydrogen volume and concentration in weld

		Steel	
		S2	S10
Diffusible hydrogen	Total volume (ml)	0.33	0.18
	Concentration in specimen (ppm)	0.15	0.08
Non diffusible hydrogen	Total volume (ml)	1.25	1.75
	Concentration in specimen (ppm)	0.60	0.88

水素量の測定結果をTable 5 - 4 に示す。表中の水素濃度はいずれも試片の総重量あたりの水素濃度である。拡散性水素濃度を通常の溶接金属あたりの水素濃度で示すとS 2 鋼で 1.41 ppm, S 10 鋼で 0.75 ppmであった。このように、介在物量の多いS 10 鋼では、拡散性水素量が減少し、非拡散性水素量が増加することが明らかとなった。次にTable 5 - 5 にS 2 鋼およびS 10 鋼の初期に、母材中に存在していた溶解水素濃度と、溶接終了後 373K に冷却した時に、溶接金属中に存在していた非拡散性水素濃度を示す。初期の溶解水素濃度は、S 10 鋼の方が若干多かったが、大きな差はなかった。また、溶接金属中の非拡散性水素濃度も両鋼で、ほとんど差のないことが明らかとなった。

Table 5-5 Initially dissolved hydrogen contents in base metal and non diffusible hydrogen contents in weld metal after weld

	Steel	
	S2	S10
Initially dissolved hydrogen content in base metal (ppm)	0.33	0.43
Non diffusible hydrogen content in weld metal after weld (ppm)	1.89	1.96

3-3 考 察

実験結果より、介在物の多いS10鋼ではS2鋼に比べ拡散性水素量が減少し、非拡散性水素量が増加した。これは、介在物による水素の非可逆的トラップ効果によると考えられる。第3章で述べたように、介在物の非可逆的トラップ効果は、比較的高温で生じると考えられたが、溶接部では高温からの冷却過程を経るため、その途上で水素が非可逆的にトラップされたと考えられる。Fig.5-10に実験結果を整理して図示した。373 Kで試片中に存在する拡散性水素量は、S2鋼で0.15 ppm、S10鋼で0.08 ppmとS10鋼において46%も低減されていた。非拡散性水素量については、これを溶接金属中に存在する水素量と、母材およびHAZ中に存在する水素量に分け、さらに母材およびHAZ中に存在する水素量を、初期に鋼材中に溶解していた水素量と溶接によって増加した水素量に分類して示した。初期溶解水素量および溶接金属中の非拡散性水素量は、それぞれ単独に測定したTable 5-4の結果に、溶接試片の母材およびHAZ部の重量と溶接金属の重量を乗ずることにより、計算で求めた。さらに、全非拡散性水素量からこれらの水素量を差し引いた値を溶接によって、母材およびHAZにおいて増加した非拡散性水素量とした。実験結果でも述べたように、溶接前の溶解水素濃度はS2鋼とS10鋼で大差なかった。またS2鋼とS

Total 1.25 ml (0.60 ppm)			Total 0.33 ml (0.15 ppm)	Steel S 2
In base metal and HAZ 0.81 ml (0.44 ppm)		In weld metal 0.44 ml (1.89 ppm)		
Initially dissolved 0.60 ml (0.33 ppm)	Increment after weld 0.21 ml (0.11 ppm)			
Non diffusible hydrogen volume			Diffusible hydrogen volume	
Initially dissolved 0.76 ml (0.43 ppm)	Increment after weld 0.52 ml (0.30 ppm)	In weld metal 0.47 ml (1.96 ppm)	Total 0.18 ml (0.08ppm)	Steel S 10
In base metal and HAZ 1.28 ml (0.73 ppm)				
Total 1.75 ml (0.88 ppm)				

Fig.5-10 Diffusible and non diffusible hydrogen contents in weld

10鋼の溶接金属では、母材からの希釈によりS量が、かなり異なり、硫化物量も異なると考えられるが、両鋼で溶接金属中の非拡散性水素濃度に大きな差は生じなかった。平井⁷⁵⁾もS含有量を100 ppm以下から300 ppm以上に変化させた溶接金属中の非拡散性水素量を測定しており、S含有量に依らず非拡散性水素量は、ほぼ一定となるとしている。この理由については確証はないが、母材中と溶接金属中では硫化物の形態がかなり異なること、⁷⁶⁾また溶接金属中では、酸化物など他の介在物やマイクロボイドなど硫化物系介在物以外の非可逆的トラップサイトが母材に比べずっと多いため、S量による差が明確でなくなったと推定される。

一方、母材およびHAZ部において、溶接によって増加した非拡散性水素濃度は、S2鋼の0.11 ppmに対し、S10鋼では0.30 ppmと3倍近い値となった。このため、母材およびHAZ部の全非拡散性水素量は、S2鋼の0.44 ppmに対しS10鋼では0.73 ppmとかなりの増加を示した。一方、Table 3-2に示したごとく高温添加における非拡散性水素濃度は、S2鋼では1.21 ppm、S10鋼では2.21 ppmであった。S2鋼、S10鋼とも、溶接部においては、この水素濃度の $\frac{1}{3}$ 程度の非拡散性水素濃度となっていたのは、興味ある点である。こ

のように、実溶接部では、介在物の非可逆的トラップ効果も影響することが明らかとなった。溶接部では、鋼種によらず溶接によって同量の水素が供給されるが、介在物が存在すると、その非可逆的トラップ効果により、冷却後の拡散性水素量を減じる効果を有していると考えられる。もちろん、介在物のトラップ効果により水素の逃散が遅れるため、割れの発生する 373 K 付近に冷却時の全水素量は多くなるが、非拡散性水素量の割合が増加するため、拡散性水素量はむしろ減少する。低温割れにおいては非可逆的にトラップされた水素は、割れには関与せず、拡散性水素量のみが影響することは周知のことである。溶接部では、前章までで述べた介在物の可逆的トラップ効果の上に、このような拡散性水素量自体の減少効果が加わって割れ発生部の局部集積水素量がさらに減少するため、限界応力の大幅な上昇が生じたと考察される。

第 4 節 溶接低温割れ感受性評価に対する検討

以上のように、溶接低温割れ感受性に対して介在物が影響を持つことが明らかとなった。従来の低温割れ感受性評価^{1), 2)}においては、介在物量や S 量の影響は考慮されていない。これは、これらの評価法が提案された時点では、鋼材中の S 量が比較的高く、また鋼材間でも S 量の差があまりなかったためと考えられる。しかし、製鋼技術の進歩によって、最近の鋼材は非常に低硫化されており、このため従来の低温割れ評価法で予想されるより、高い低温割れ感受性を示す可能性がある。このような、清浄鋼における低温割れ感受性の上昇を考慮しても、耐ラメラティア性、疲労特性、靱性、異方性等の見地から、鋼中の介在物、特に硫化物の低減化の必要性は否定できない。しかし、極低硫化された清浄鋼の溶接においては、低温割れ感受性の上昇を考慮した施工上の配慮をする必要があると考えられる。このため鋼中の S 含有量の低下にともなって、どの程度の低温割れ感受性の上昇が生じるかを、定量的に把握する必要がある。そこで、インプラント試験結果より水素量 4.5 ppm および 10 ppm の場合について、S 含有量と初期水素濃度をパラメータとして、限界応力の回帰式を求めた。なお、この際炭素当量値の差は、ほぼ同レベルであるとして考慮しなかった。また、S 含有量 300 ppm 以上では、限界応力が低下傾向に移るので、S 量 300

ppm以下の鋼材を解析対象とした。その結果次式が得られた。

$$\sigma_{cr} = 0.98[S] - 35.8[H] + 659 \quad \text{---} \quad (5.2)$$

σ_{cr} : 突合せ継手形式インプラント試験における継手部の限界応力
(MPa)

[S] : 鋼中のS含有量 (ppm)

[H] : ガスクロマトグラフィー法による溶接金属中の拡散性水素濃
度 (ppm)

適用範囲, $10 \text{ ppm} \leq [S] \leq 300$

ppm, $4.5 \text{ ppm} \leq [H] \leq 10 \text{ ppm}$

Fig. 5-11に(5.2)式による計算値と実測値の対応を示す。図中●印が回帰分析に用いた鋼材である。なお、図中の○印は、これらの実験室試作鋼とほぼ P_{CM} 値レベルの等しい市販のHT80鋼の限界応力値を比較のためプロットして示した。これらは、Appendix(1A)のTable 1A-1に記載したHT80A鋼、およびHT80B鋼で、水素量10

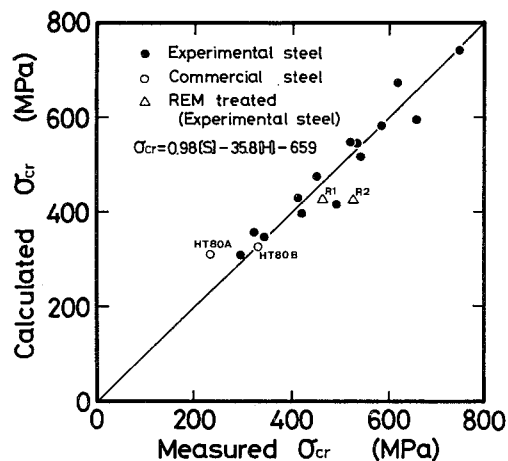


Fig.5-11 Comparision between
calculated and measured
 σ_{cr}

ppmにおける限界応力値は、それぞれ235MPaおよび333MPaであった。ほぼ、実測値と(5.2)式による計算値は対応していると言える。すなわち市販鋼においても(5.2)式によって、S量が低温割れ限界応力におよぼす影響について、ある程度定量的な知見を得ることができると考えられる。また△印はREM処理鋼であり、実測値が計算値より若干高くなる傾向が示されている。なお、REM処理の有効性については、十河ら¹⁴⁾も認めている。

さて平井ら⁷⁾は、S含有量の異なるC-Mn鋼について斜めy形拘束割れ試験を行ない、割れ停止予熱温度におよぼす介在物の影響について検討している。Fig. 5-12にその結果を示す。縦軸の ΔT_p は割れ停止予熱温度の実測値と、次式に示す P_C 評価式¹⁾による推定値の差である。

$$T_{pred.}(K) = 1440 P_C - 119 \quad (5.3)$$

平井らはS含有量100 ppm以下では、Sが少ないものほど実測値は推定値より高くなると述べている。またREM処理鋼と、非処理鋼の有意差は認められないとしている。平井らの用いたREM処理鋼は、本実験で用いたREM処理鋼よりS含有量かなり低い。一般にREM処理の効果は、低Sになると小さくなると考えられるため、平井ら

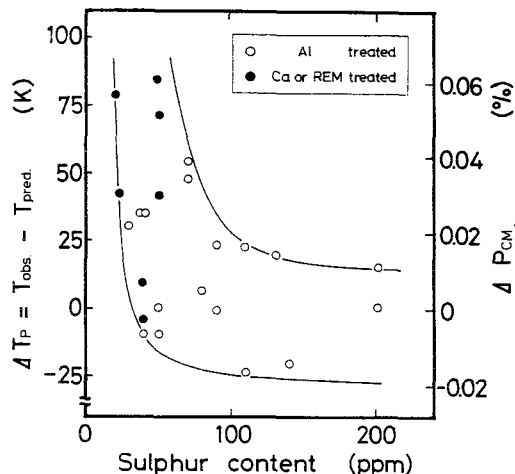


Fig.5-12 Effect of sulphur content on ΔT_p by Hirai

の実験では、影響が現われなかったとも考えられる。伊藤ら¹⁾が(5.3)式を導くのに用いた鋼材のS含有量は100~150 ppm程度であり、このため、S量100 ppm以下の鋼材で、推定値より高い予熱を必要とする結果になったと考察される。平井らの実験結果によれば、S量が120~130 ppmから20~30 ppmに減少することによる低温割れ感受性の上昇は、 P_{CM} 値にして0.06程度である。本実験結果の場合、同じS量の変化に対する限界応力の変化は、(5.2)式より100 MPa程度である。伊藤ら²⁾あるいはIL委員会⁷⁾の提案しているインプラント試験の限界応力予測式における P_{CM} の係数は、限界応力をMPa単位で表わせば、ほぼ2000~2300である。本実験の限界応力値は、継手における値であるが、 P_{CM} の影響がほぼ上記の係数と同程度であると仮定すると、100 MPaの限界応力変化は、 P_{CM} 値にして0.04から0.05程度であることがわかる。ばらつきを考慮すれば、これは平井らの値に近い。また、Hartら⁶⁾の実験結果によれば、S量を250 ppmから50 ppmに低減すれば、予熱温度を50 Kから100 K高める必要があるとしている。

これらを総合すれば、S量50 ppm以下に低減化された清浄鋼では、従来の評価式による推定値より、 P_{CM} 値に換算して0.04~0.06程度の低温割れ感受

性の上昇が生じており、予熱温度を 50 K～100 K 程度高くする必要があるという結論が得られた。

また、2-3 項で示したように、溶接部の水素量の極低化も清浄鋼の低温割れ防止に対して有効であると考えられる。REM 処理による介在物の形態制御は、延性、韌性や耐ラメラテア性にも効果があり、低温割れ感受性に対してもある程度有効である。

第5節 結 言

本章では、突合せ継手形式インプラント試験によって、溶接低温割れ感受性におよぼす介在物の影響について検討を行なった。また、溶接部における介在物の水素トラップ効果を明らかにし、低温割れ感受性との対応を検討した。そして、最後に、溶接低温割れ感受性評価に対して、介在物の影響をどのように考慮すべきか考察した。得られた結果を以下に示す。

- (1) 突合せ継手形式インプラント試験によって、継手部に生じるルート割れを良好に再現できた。
- (2) 初期水素量 10 ppm の場合、溶接低温割れ限界応力は、介在物の増加に伴って上昇したが、その変化量は、三点曲げ試験の結果から予測される値よりかなり大きいことが知られた。また、清浄度 0.45 % 以上、S 量 300 ppm 以上となると、限界応力は低下傾向に移った。これは、介在物が割れ発生点となる効果が、この応力レベルでは、しだいに支配的となったためと考察された。
- (3) 初期水素量を 4.5 ppm に低減化した場合、10 ppm の場合と同様に介在物の増加による限界応力の上昇が認められたが、1.5 ppm とした場合には介在物の影響は明瞭でなくなった。このことから水素量を低減化していき、遅れ破壊の傾向が少なくなれば、介在物の影響も小さくなることが知られた。
- (4) REM 処理鋼は、Ce 量 100 ppm の R 2 鋼で若干限界応力の改善が認められた。
- (5) 溶接部における水素挙動を検討した結果、溶接終了後 373 K に冷却時の拡散性水素濃度は、介在物の増加によってかなり低減化されることが明らかとなった。そして、そのかわり母材および HAZ に存在する非拡散性水素量は大き

く増加しており、溶接部では介在物の非可逆的トラップ効果も、水素挙動に影響することが明らかとなった。そして、すでに明らかにされた可逆的トラップ効果と相乗して、低温割れ限界応力の大幅な上昇をもたらしたことが知られた。

(6) 突合せ継手形式インプラント試験による限界応力を、S量および水素量をパラメータとして回帰分析した結果、次式が得られた。

$$\sigma_{cr} = 0.98 [S] - 35.8 [H] + 659$$

σ_{cr} : 突合せ継手形式インプラント試験における継手部の限界応力
(MPa)

[S] : 鋼中のS含有量 (ppm)

[H] : ガスクロマトグラフィー法による溶接金属中の拡散性水素濃度 (ppm)

適用範囲, $10 \text{ ppm} \leq [S] \leq 300 \text{ ppm}$, $4.5 \text{ ppm} \leq [H] \leq 10 \text{ ppm}$

これを市販のHT80鋼に適用したところ、ほぼ良好な対応が得られ、上式によってS量が低温割れ限界応力におよぼす影響について、ある程度定量的知見を得ることができた。

(7) 本実験の結果および平井ら、Hartらの結果を総合的に検討した結果、S量を50 ppm以下に低減した清浄鋼では、従来の評価式による推定値より P_{CM} 値に換算して、0.04～0.06程度の低温割れ感受性の上昇が生じており、予熱温度を50 K～100 K高くする必要があるという結論が得られた。

(8) また、水素量の極低化およびREM処理も清浄鋼の低温割れ性改善に有用であることを示した。

総 括

本研究は、高張力鋼H A Z部の水素脆性におよぼす介在物の影響を検討し、その機構を局部水素集積挙動の検討より明らかにした。そして、これを基に溶接低温割れにおよぼす介在物の影響について明確にし、低温割れ評価に対する検討を行なった。得られた結果は各章の結言に記述したが、ここでは、主要な結論を要約して述べる。

第1章は、H A Zの組織、機械的性質および延性破壊におよぼす介在物の影響について検討した。その結果は次のごとくである。

- (1) 鋼中の介在物は、酸化物と硫化物が支配的でS量の増加に伴ってMnS系介在物が増加し、またその形態も伸長化した。REM処理鋼では、MnS系介在物がCeを含む複合介在物となり、その形態は球状化した。また、Ce系複合介在物は、Ce量の増加とともにその割合が増大した。
- (2) MnS系介在物の増加によって熱サイクル材の硬さ、組織、粒径は変化せず、マトリックスの性質は同一であることが判明した。
- (3) 圧延方向に平行に採取した丸棒引張試験結果より、介在物量の増加に伴って、引張強さや破断伸びは変化しないが、絞りの低下が認められた。またREM処理は、いずれのパラメータにも影響しなかった。
- (4) 室温での三点曲げ試験の結果により、介在物量の増加により、 K_C 値が低下する傾向が得られた。また介在物量の多い鋼の破面上には二次クラック状の深い大きなディンプルが認められ、これはMnS系介在物に起因することがわかった。これらのことから、延性破壊においては、変形過程でMnS系介在物自体の破壊とMnS系介在物とマトリックス界面のはく離によって、二次クラック状のボイドが生じ、これが予き裂と連結することにより割れが発生するため、MnS系介在物の多い鋼ほど、き裂の発生が容易となったと考察された。
- (5) REM処理による伸長介在物の減少によって、やや K_C 値の改善が認められた。

第2章では、再現H A Z材について水素添加三点曲げ試験を行ない、水素割れ発生、伝播挙動におよぼす介在物の影響について検討した。その結果は次のごとくである。

(1) 水素割れ発生限界応力拡大係数 K_{TH} 値は、介在物量の増加とともに上昇し、水素割れ発生時間は長時間側に移行した。REM処理鋼では同一S量の非処理鋼に比べ K_{TH} 値の上昇が認められた。

(2) 介在物量の多い鋼の破面は、K値の高い場合MnS系介在物に起因する、二次クラックが認められたが、K値の低下とともにこのような二次クラックは減少し、 K_{TH} 値近傍では、清浄鋼とほとんど同一の破面形態を呈した。

(3) 次式に示す脆化度Iによって水素脆化感受性を評価すれば、REM処理鋼も含めてほぼ清浄度によって、良好な評価ができた。

$$I = \frac{K_C - K_{TH}}{K_C} \times 100 \quad (\%)$$

(4) 介在物量の少ない鋼では、割れが発生すれば、ほぼ最終破断にまで至るのに対して、介在物量の多い鋼では、K値の低い場合は割れの停留が認められた。また水素割れ伝播速度も介在物の増加とともに低下した。これらのことから、介在物の存在によって、水素割れの発生が抑止されるだけでなく、伝播抵抗も大きくなることが明らかとなった。REM処理鋼の割れ伝播速度は、非処理鋼と同程度であった。

(5) 水素割れの伝播は断続的に生じ、その伝播速度は、き裂先端への水素集積に要する時間によって律速されていること、またこの時間は、割れ発生時間に対応することより、水素割れの発生時間と割れ伝播速度は、ほぼ反比例するという結論が得られた。そして、このことより、水素割れ発生、伝播におよぼす介在物の影響は、介在物の増加によって、き裂先端への水素集積が遅れるためであると、考察された。

(6) 上記のき裂先端への水素集積の遅れは、介在物の水素トラップ効果が主要因であると考察された。

第3章では、高温添加によって水素を収蔵させた円柱試片からの、水素放出試験により、介在物の水素トラップ効果について検討した。その結果は次のとおりである。

(1) 介在物量の増加に伴って、水素の拡散係数が低下した。また収蔵水素のうち拡散性水素濃度は、介在物量によらず一定であったが、非拡散性水素濃度は、

介在物の増加とともに増大した。REM処理はいずれに対しても影響が認められなかった。

(2) 介在物量の増加による非拡散性水素濃度の増加は、介在物自身の水素吸収および介在物周辺のボイドの水素トラップによると考えられた。また、これらの非可逆的トラップサイトは、高温添加の焼入れ直後においてすでに水素で飽和していると考えられた。

(3) 介在物の多い鋼の室温における拡散の遅れは、可逆的トラップサイトによるものであった。介在物量の異なる鋼材において求めたトラップサイトと水素の結合エネルギーが、いずれも、転位と水素の結合エネルギーにはほぼ一致したことから、介在物による可逆的トラップ効果は、焼入れ過程でMnS系介在物とマトリックスの熱膨張係数の差によって、MnS系介在物周辺で生じた転位場によると推察された。

第4章では、介在物の可逆的水素トラップ効果がき裂先端への水素拡散集積挙動にどのような影響をおよぼすか検討を行なった。得られた結論を以下に示す。

(1) 介在物は割れ発生点としての働きと水素のトラップサイトとしての働きを有しており、K値が低下するに従って、後者の効果が支配的となるため、破面形態の遷移と水素脆化感受性の改善が生じると考えられた。

(2) 有効水素濃度に基づく水素拡散基礎方程式は、次のように表わされた。

$$\frac{\partial C^*}{\partial t} = \frac{D_\ell}{\lambda} \nabla^2 C^*$$

$$C^* \equiv C / \lambda$$

C^* : 有効水素濃度

C : 全水素濃度（トラップサイト中と格子中の水素濃度の和）

D_ℓ : 格子拡散係数

ここで λ はトラップ効果を表わすパラメータであり、トラップサイトが存在しない場合は、 $\lambda = 1$ となり、トラップサイトが存在する場合はその効果に応じて λ の値が変化する。

(3) 陰極電解法による水素収蔵放出実験より、組織、塑性ひずみ、および介在

物が水素拡散に影響することが明らかとなったが、塑性ひずみの影響は介在物の増加によって小さくなった。

(4) (2)の基礎式からの誘導より、見かけの拡散係数 D_{app} と飽和水素濃度 C_t の間に、 $D_{app} \times C_t = \text{const.}$ の結論が得られ、これに(3)の実験結果が一致することより、本モデルの妥当性が確認された。

(5) トラップ因子として均一組織における塑性ひずみ、および介在物量を考慮し、これらの間に独立性と線形性を仮定して実験データを回帰分析した結果 λ は次のように表わされた。

$$\lambda = 1 + \{ 0.995 \epsilon_p + 4.60 d + \phi \} \times 10^{-4} \exp(22000/RT)$$

ϵ_p : 塑性ひずみ量 (%)

d : 清浄度 (%)

ϕ : 組織などに依存する定数

$\phi = 1.70$ (焼戻しマルテンサイト組織)

1.89 (マルテンサイト組織)

(6) 上記において得られた水素拡散基礎式に基づいて、き裂先端への水素集積挙動をFEMによる計算機シミュレーションによって検討した。その結果、介在物量が増すとき裂先端への水素集積が遅れかつ、その最大値も低下することが知られた。すなわち、介在物の可逆的水素トラップ効果による割れ発生時間と割れ伝播速度の遅れおよび K_{TH} 値の上昇が裏付けられた。

(7) 上記解析結果は、鋼中の可逆的水素トラップサイトが有効に機能している場合に成立するが、水素濃度5～6 ppm程度では、この条件を満しておりHAZにおける一般的な水素割れ現象に十分適用できることを示した。

(8) 応力誘起水素拡散を考慮した場合の三軸応力場での λ 値、 λ_σ を表現し得る可能性を有する式として次式を提示した。

$$\lambda_\sigma = \lambda_\infty \exp(\sigma_h V_H / RT)$$

λ_σ : 静水圧応力場での λ 値

λ_∞ : $\sigma_h = 0$ の点での λ 値

σ_h : 静水圧応力

V_H : 鋼中での水素の部分分子容

第5章では、溶接低温割れ感受性におよぼす介在物の影響について検討を行った。また、溶接部における介在物の水素トラップ効果を明らかにし、低温割れ感受性との対応を検討した。そして最後に溶接低温割れ感受性評価に対して、介在物の影響をどのように考慮すべきか考察した。得られた結果は次のとおりである。

- (1) 溶接低温割れ限界応力は、介在物の増加に伴って上昇したが、その変化量は、三点曲げ試験の結果から予測される値よりかなり大きいことが知られた。また、清浄度0.45%以上、S量300ppm以上となると限界応力は低下傾向に移った。これは介在物が割れ発生点となる効果がこの応力レベルでは、しだいに支配的となったためと考察された。
- (2) 初期水素量を1.5ppm程度に低減化すると遅れ破壊の傾向が少なくなり、介在物の影響も認められなくなった。
- (3) REM処理鋼は、Ce量100ppmのR2鋼で若干限界応力の改善が認められた。
- (4) 溶接部における水素挙動を検討した結果、溶接部では介在物の非可逆的トラップ効果によって、介在物の多い鋼では373Kに冷却時の拡散性水素濃度がかなり低減化されることが知られた。そして、すでに明らかにされた可逆的トラップ効果と相乗して、低温割れ限界応力の大幅な上昇をもたらしたことが明らかとなった。
- (5) 突合せ継手形式インプラント試験による限界応力をS量および水素量をパラメータとして、回帰分析した結果、次式が得られた。

$$\sigma_{cr} = 0.98 [S] - 35.8 [H] + 659$$

σ_{cr} : 突合せ継手形式インプラント試験における継手部の限界応力
(MPa)

[S] : 鋼中のS含有量 (ppm)

[H] : ガスクロマトグラフィー法による溶接金属中の拡散性水素濃度 (ppm)

適用範囲, $10 \text{ ppm} \leq [S] \leq 300 \text{ ppm}$, $4.5 \text{ ppm} \leq [H] \leq 10 \text{ ppm}$

これを市販のHT80鋼に適用したところ、ほぼ良好な対応が得られ、上式によ

ってS量が低温割れ感受性におよぼす影響について、定量的知見を得ることができた。

(6) 本実験の結果と従来 of 報告を総合的に検討した結果、S量を50 ppm以下に低減した清浄鋼では、従来の評価式による推定値より、 P_{CM} 値に換算して0.04～0.06程度の低温割れ感受性の上昇が生じており、予熱温度を50 K～100K高くする必要があるという結論が得られた。

(7) また、水素量の極低化および、REM処理も清浄鋼の低温割れ性改善に有用であることを示した。

謝

辞

本研究は、大阪大学工学部教授菊田米男博士の御指導と御教示を賜わって遂行し得たものである。

本論文をまとめるにあたり、大阪大学工学部教授佐藤邦彦博士および中尾嘉邦博士、大阪大学溶接工学研究所教授松田福久博士から有益なる御指導と御討論を賜わった。

また、大阪大学工学部助教授荒木孝雄博士には、研究の実施、結果の検討および論文の作成にあたり、種々有益な御討論をいただいた。さらに溶接工学教室の諸先生より有益な御助言と御激励をいただいた。

本研究の遂行にあたり、鋼材の溶製および作成には、住友金属工業㈱中央研究所の関係各位から多大の御援助をいただいた。

本研究は以上の方々をはじめ菊田研究室各位の御支援と御協力を得てなされたものであり、本論文を終えるにあたり、これらの方々に心から御礼申し上げる次第であります。

参 考 文 献

- 1) 伊藤, 別所; “高張力鋼の溶接割れ感受性指示数について”, 溶接学会誌, Vol. 37 (1968), No.9, 983-991
- 2) 伊藤, 池田, 中西; “インプラント試験による溶接割れ評価に関する研究”, 溶接学会誌, Vol. 45 (1976), No.12, 1029-1036
- 3) 鈴木; “鋼材の溶接割れ(低温割れ)”, JWS Bulletin, No.1 (1977)
- 4) 寺崎, 佐藤; “溶接継手部における低温割れ限界応力におよぼす硬度, 水素濃度の影響”, 鉄と鋼, Vol. 68 (1982), No.1, 140-146
- 5) D.W. Dickinson and G.D. Ries; "Implant testing of medium to high strength steel - A model for predicting delayed cracking susceptibility", W.J., Vol. 58 (1979), No.7, 205S-211S
- 6) P.H.M. Hart; "Low sulphur level in C:Mn steels and their effect on HAZ hardenability and hydrogen cracking", Proceeding of International Conf. "Trends in steels and consumable", London, Novem. (1978), T.W.I.
- 7) 平井, 皆川, 坪井; “高張力鋼の溶接割れ感受性におよぼす非金属介在物の影響”, 溶接学会全国大会講演概要第27集(1979), 244-245
- 8) P.H.M. Hart; "The influence of steel cleanliness on HAZ hydrogen cracking:" The present position", IIW Doc IXB-49-82 (1982)
- 9) N. Smith and B.I. Bagnall; "The influence of sulphur on heat-affected zone cracking of carbon manganese steel," B.W.J., Vol. 15 (1968), 63-69

- 10) J. Hewitt, J.D. Murray; "Effect of sulphur on the production and fabrication of carbon-manganese steel forgings", B.W.J., Vol. 15 (1968), 151-158
- 11) J.B. Wade and C.B. Hayhes; Australian W.J., Vol. 14 (1970), No.3, 9-24
- 12) G.M. Evans, C. Wintermark and N. Christensen; IIW Doc II A-325-73 (1973)
- 13) H. Gondoh and H. Nakasugi; "Welding extremely low sulphur steels for large diameter pipe", Proceeding and properties of low carbon steel, Metallurgical Society of the American Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum Engineering, (1973), 132-143
- 14) 十河, 榑本; "冷割割れにおよぼす強度ならびに介在物の影響", 第62回溶接冶金研究委員会資料(1975), WM-585-75
- 15) G. Governatori and M. Gavagna; Rivista Italiana della Saldatura, Vol. 28 (1976) 3/4, 97-104
- 16) A.B. Rothwell and F. Bonomo; "Welding linepipe steels"; WRC monograph, (1977), No.3, 118-146
- 17) 伊藤, 池田, 中西, 藤本, 小溝; "板厚方向の溶接われ感受性に関する研究", 溶接学会誌, Vol. 46 (1977), No2, 62-67
- 18) Y. Hirai, S. Minakawa and J. Tsuboi; IIW Doc IX-1160-80 (1980)
- 19) H. Suzuki; IIW Houdremont Lecture (1982)
- 20) C. Duren; 3R International, (1982) March

- 21) G. Glover, C.J. Chang and C.G. Chipperfield; "The influence of sulphur content on the weldability of structural steels", 35th Annual Conf. of Australian Institute of Metals, (1982), May
- 22) 菊田, 荒木, 廣瀬; "溶接低温割れ感受性におよぼす非金属介在物の影響", 第88回溶接冶金研究委員会資料, WM-879-82 (1982)
- 23) J. Hewitt and D. Murray; "Effect of sulphur on the production and fabrication of carbon-manganese steel forgings", B.W.J., Vol. 16 (1969), 24-31
- 24) 内山, 角田; "非金属介在物と鋼の機械的性質の関係", 鉄と鋼, Vol. 57 (1971), No.13, 1897-1911
- 25) 小指; "硫化物系介在物と構造用鋼の延性および靱性", 鉄と鋼, Vol. 61 (1975), No.14, 2998-3021
- 26) 成田; "鉄の性質(靱性および疲労的性質)におよぼす非金属介在物の影響", 第24, 26回西山記念技術講座, (1974), 65-94
- 27) J.C.W. Farrar; "Lamellar tearing in welded structural steel", W.J., Vol. 48 (1969), No.7, 274S-282S
- 28) W.A. Spitzig; "Effect of shape of sulphide inclusions on anisotropy of inclusion spacing and on directionality of ductility in hot-rolled C-Mn steels", Met. Trans., Vol. 15A (1984), No.6, 1259-1264
- 29) 岡村; "線形破壊力学入門", 培風館, (1976), 218
- 30) 伊藤, 升光, 松原; "鋼中MnS型介在物の形成機構", 鉄と鋼, Vol. 66 (1980), No.6, 647-656

- 31) 西田, 加藤, 田中; "Mn S 介在物の再加熱による球状化と水素誘起割れ", 鉄と鋼, Vol.67 (1981), No9, 1533-1541
- 32) 北田; "非調質鋼の溶接割れとその割れ防止のための鋼材及び溶接施工条件の選定に関する研究", 大阪大学学位論文 (1980)
- 33) B.I. Edelson and W.M. Baldwin Jr.; "The effect of second phases on the mechanical properties of alloys", Trans. ASM, Vol. 55 (1962), 230-250
- 34) 寺崎; "金属材料の延性破壊", 塑性と加工, Vol.13 (1972), 139-149
- 35) 岡本, 寺崎, 邦武; "高張力鋼の延性および延性破壊過程におよぼす Mn S 介在物の影響", 鉄と鋼, Vol.63 (1977), No12, 1878-1886
- 36) G.M.Pressouyre and I.M. Bernstein; "A quantitative analysis of hydrogen trapping", Met. Trans., Vol. 9A (1978), 1571-1580
- 37) G.M. Pressouyre and I.M. Bernstein; "An example of the effect of hydrogen trapping on hydrogen embrittlement", Met. Trans., Vol. 12A (1981), 835-844
- 38) M. Iino; "Influence of sulphur content on the hydrogen-induced fracture in linepipe steels", Met. Trans., Vol. 10A (1979), 1961-1968
- 39) T. Boniszewski and Mrs. J. Moreton; "Effect of micro-voids and manganese sulphide inclusions in steel on hydrogen evolution and embrittlement", B.W.J., Vol. 14 (1967), 321-333
- 40) G.M. Evans and E.C. Rollason; "Influence of micro-voids on the apparent diffusion of hydrogen", J.I.S.I., Vol. 207 (1969), 1591-1598

- 41) 波多野 ; “ 高張力鋼の遅れ破壊におけるき裂伝播特性について ” , 大阪大学修士論文 (1976)
- 42) 小倉, 安藤, 豊田 ; “ HT80 鋼溶接部における遅れ割れとその破壊力学的評価 (第 1 報) ” , 溶接学会誌, Vol. 47 (1978), No. 9, 638-643
- 43) H.H. Johnson, J.G. Morlet and A.R. Troiano' "Hydrogen, crack initiation, and delayed failure in steel", Trans. AIME, (1958), 528-537
- 44) 大平, 岸 ; “ AE 原波形解析と微視割れの動的挙動研究への適用 ” , 鉄と鋼, Vol. 70 (1984), No. 16, 2188-2195
- 45) T.V. Venkatasubramanian and T.J. Baker; "Role of elongated MnS inclusions in hydrogen embrittlement of high-strength steels", Metal Science, Vol. 16 (1982), 543-554
- 46) 浦谷 ; “ 鋼の水素脆化に関する研究 ” , 大阪大学修士論文 (1970)
- 47) 浅野, 原, 中井, 大谷 ; “ 軟鋼中の水素拡散における転位のトラップ効果 ” , 金属学会誌, Vol. 38 (1974), 626-632
- 48) T.J. Baker and J.A. Charles; "Deformation of MnS inclusions in steel", J.I.S.I., Vol. 210 (1972), 680-690
- 49) Tuyen and B.E. Wilde; "An autoradiographic technique for studying the segregation of hydrogen absorbed into carbon and low alloy steels", Corrosion, Vol. 39 (1983), No. 7, 258-265
- 50) R.A. Oriani; "The diffusion and trapping of hydrogen in steel", Acta. Met., Vol. 18 (1970), 147-157
- 51) W.Y. Choo and Jai Young Lee; "Effect of cold working on the hydrogen trapping phenomena in pure iron", Met. Trans., Vol. 14A (1983), 1299-1305

- 52) E.W. Johnson and M.L. Hill; "The diffusivity of hydrogen in α iron", Trans. A.I.M.E., Vol. 218 (1960), No.12, 1104-1112
- 53) G.M. Pressouyre; "A classification of hydrogen traps in steel", Met. Trans., Vol. 10A (1979), 1571-1573
- 54) John P. Hirth; "Effect of hydrogen on the properties of iron and steel", Met. Trans., Vol. 11A (1980), 861-890
- 55) 浅野 ; "鉄鋼中の水素の挙動—特に転位との相互作用について—", 水素による遅れ破壊の機構, 鉄鋼協会遅れ破壊部会報告書, (1975), 65-73
- 56) 中井 ; "鋼中における水素の拡散挙動", 水素による遅れ破壊の機構, 鉄鋼協会遅れ破壊部会報告書, (1975), 75-90
- 57) Y.S. Touloukian, R.K. Kirby, R.E. Taylor and Desai; "Thermophysical properties of matter, Vol. 13", The TRRC data series, 1225-1226
- 58) Y.S. Touloukian, R.K. Kirby, R.E. Taylor and Desai; "Thermophysical properties of matter, Vol. 12", The TRRC data series, 1131-1137
- 59) 百合岡 ; "鋼中水素の拡散集積の解析と溶接低温割れへの応用に関する研究", 京都大学学位論文 (1981)
- 60) 菊田, 荒木, 落合 ; "鋼中水素の挙動と水素脆化について", 水素による遅れ破壊の機構, 鉄鋼協会遅れ破壊部会報告書, (1975), 125-148
- 61) Y. Kikuta and S. Ochiai; "Computer simulation of hydrogen redistribution behaviours in weldment and its crack-prevention", IIW Doc II-930-80 (1980)

- 62) 佐藤, 寺崎, 山下; “単層溶接部の局部水素集積濃度におよぼす溶接条件の影響”, 溶接学会誌, Vol. 48 (1979), No. 7, 504-509
- 63) C.D. Beachem; "A new model for hydrogen-assisted cracking (hydrogen "embrittlement"), Met. Trans., Vol. 3 (1972), 437-451
- 64) 藤井, 堀田, 野村; “2½Cr-Mo 鋼の水素脆化に及ぼす焼もどし脆化の影響”, 鉄と鋼, Vol. 70 (1984), No. 2, 269-276
- 65) 山田; “塑性・粘弾性”, 培風館, (1972)
- 66) J. O'M. Bockris and P.K. Subramanyan; "A thermodynamic analysis of hydrogen in metals in the presence of an applied stress field", Acta. Met., Vol. 19 (1971), 1205-1208
- 67) 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 Met. Vol. 19 (1971), 1209-1218
- 68) L.J. Segerlind; “応用有限要素解析”, 丸善 (1978)
- 69) 菊田, 荒木, 廣瀬; “突合せ継手形式インプラント試験法による溶接低温割れ感受性の検討”, 溶接学会全国大会講演概要第30集 (1982), 92-93
- 70) 秋山, 泉, 寺崎; “溶接低温割れに及ぼす介在物の影響”, 金属学会誌, Vol. 48 (1984), No. 12, 1187-1191
- 71) 堀江; “溶接部における水素の拡散・集積挙動に関する研究—グラフィック・ディスプレイ法の導入—”, 大阪大学修士論文 (1980)
- 72) 坪井; “アーク溶接過程における水素の挙動に関する研究”, 大阪大学学位論文 (1972)

- 73) 寺崎, 秋山; “低温割れ発生部の応力拡大係数・応力集中率”, 溶接学会誌, Vol.51(1982), No.11, 909-915
- 74) 佐藤, 寺崎, 大熊; “インプラント試験による鋼の低温割れの限界応力と残留水素濃度の関係”, 溶接学会誌, Vol.48(1979), No.4, 248-252
- 75) 平井; 私信
- 76) 中川; “低炭素鋼および低ニッケル合金鋼の溶接凝固割れ防止に及ぼす硫黄とマンガンの影響に関する研究”, 大阪大学学位論文(1975)
- 77) 日本溶接協会 I L 委員会; “溶接構造用鋼選択のための溶接性に関する評価試験ーインプラント試験とその溶接割れへの適用ー”, I L-39-79, (1979)

本論文に関連する著者の発表論文

- 1) "Effect of Nonmetallic Inclusions on HAZ Hydrogen Induced Cracking", The International Conference on Quality and Reliability in Welding, September, (1984), B-6-1 - B-6-6
- 2) “溶接低温割れにおよぼす非金属介在物の影響（第1報）－溶接低温割れ限界応力に対する検討－”，溶接学会論文集，Vol. 3 (1985)，No. 2，379-385
- 3) “同上（第2報）－水素割れ発生，伝播に対する検討－”，溶接学会論文集，Vol. 3 (1985)，No. 2，385-392
- 4) “同上（第3報）－非金属介在物の水素トラップ効果に対する検討－”，溶接学会論文集，Vol. 3 (1985)，No. 3，490-497
- 5) “非金属介在物のトラップ効果を考慮した水素拡散集積挙動の解析”，溶接学会論文集，Vol. 3 (1985)，No. 3，497-504