



Title	高強度低合金鋼の高圧水素ガス中における脆化挙動に関する研究
Author(s)	荒島, 裕信
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第15172号
Issue Date	2022-09-26
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k15172
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/87134
Type	doctoral thesis
File Information	Hironobu_Arashima.pdf



高強度低合金鋼の高圧水素ガス中 における脆化挙動に関する研究

2022 年

北海道大学 大学院工学院

材料科学専攻 エネルギー材料講座

機能材料学研究室

荒島 裕信

目次

第 1 章. 序論	1
1.1. 研究の背景	1
1.2. 水素脆性に関する従来の研究	6
1.3. 本研究の目的	12
第 1 章の参考文献	15
第 2 章. 平滑引張特性に及ぼす水素の影響	19
2.1. 緒言	19
2.2. 実験方法	19
2.2.1 供試材	19
2.2.2 平滑引張試験片	19
2.2.3 水素ガス中特性評価試験装置とガス置換方法	20
2.2.4 引張試験方法	20
2.3. 実験結果	24
2.3.1 平滑 SSRT 試験結果	24
2.3.2 破面観察結果	28
2.3.3 微細組織観察結果	33
2.3.4 侵入水素量の分析結果	33
2.4. 考察	36
2.4.1 塑性変形に対する水素の影響	36
2.4.2 水素中の破壊に対する転位の影響	37
2.4.3 引張試験における侵入水素量	40
2.5. 第 2 章のまとめ	44
第 2 章の参考文献	46
第 3 章. 切欠引張特性に及ぼす水素の影響	48
3.1. 緒言	48
3.2. 実験方法	48

3.3. 引張強さの影響に関する結果と考察	50
3.3.1 切欠引張試験結果	50
3.3.2 破面観察結果	53
3.3.3 引張強さに対する水素の影響	57
3.4. 応力集中係数の影響に関する結果と考察	57
3.4.1 応力集中係数の異なる切欠引張試験結果	55
3.4.2 破面観察結果	63
3.4.3 水素中における表面き裂発生に関する考察	71
3.4.4 水素中における破壊形態に関する考察	76
3.5. 引張速度の影響に関する結果と考察	79
3.5.1 引張速度の異なる切欠引張試験結果	79
3.5.2 破面観察結果	80
3.5.3 水素の侵入挙動に関する考察	86
3.6. 第3章のまとめ	89
第3章の参考文献	91

第4章. 水素ガス中のき裂発生および進展挙動に及ぼす水素の影響	92
4.1. 緒言	92
4.2. 実験方法	93
4.2.1 供試材	93
4.2.2 ライジングロード試験	93
4.2.3 荷重負荷速度を変えたライジングロード試験	93
4.2.4 破面観察	94
4.3. 実験結果	97
4.3.1 大気中ライジングロード試験と破面観察結果	97
4.3.2 水素中ライジングロード試験結果	101
4.3.3 水素中試験後の疲労予き裂前縁の破面観察結果	103
4.3.4 き裂進展部の破面観察結果	113
4.3.5 荷重負荷速度の影響	118
4.4. 考察	122

4.4.1	水素中のき裂の発生挙動	122
4.4.2	水素中のき裂進展挙動	124
4.4.3	水素中のき裂挙動に及ぼす負荷速度の影響	125
4.4.4	き裂発生および進展に及ぼす水素の影響	126
4.5.	第4章のまとめ	130
	第4章の参考文献	131
第5章.	市販材に対する水素の影響評価	134
5.1.	緒言	134
5.2.	実験方法	134
5.2.1	供試材	134
5.2.2	非金属介在物の測定	135
5.2.3	SSRT 試験	136
5.3.	実験結果	137
5.3.1	非金属介在物の測定結果	137
5.3.2	SSRT 試験結果	138
5.3.3	破面観察結果	141
5.4.	考察	145
5.5.	結言	146
	第5章の参考文献	147
第6章.	総括	148
謝辞		154

第 1 章 序論

1.1. 研究の背景

近年の地球規模での気候変動問題の要因の一つとして、CO₂ 等の温室効果ガスの排出量の影響が極めて高いと考えられており、今後も同様のペースで温室効果ガスの排出が続けば、人間社会に甚大な被害をもたらす可能性が指摘されている。気候変動問題は人類共通の課題として認識され、国際的に脱炭素化を目指す動きが急速に拡大している。日本においても、「2050 年カーボンニュートラル」を目指すことを宣言⁽¹⁾しており、省エネルギー技術や脱炭素技術、CCS (Carbon Capture and Storage)や CCUS (Carbon dioxide Capture, Utilization and Storage)、カーボンリサイクルなど、カーボンニュートラルに資する技術革新などが求められている。

カーボンニュートラル時代に向けては、再生可能エネルギーを中心とした非化石燃料エネルギーの主力電源化が必須であるが、不安定な再生可能エネルギーの出力をコントロールし安定化させる方策の一つとして、特に、出力の大き

な分野での利用や長期間の貯蔵、長距離輸送において水素変換によるエネルギー貯蔵や利用が期待されている。また、エネルギーの安定供給には海外の安価な水素の活用も考えられており、水素は新たなエネルギー資源として必須のものとなっている。

水素は従来、ロケット燃料や還元材としての工業利用など産業界の一部での使用に限られていたが、2014 年 8 月に国内初の商用水素ステーションが尼崎にオープンし (Fig. 1-1)、2015 年 12 月には燃料電池自動車 (FCV) の市販車として世界初となる MIRAI がトヨタ自動車から発売され、一般社会における水素利用が開始された。水素社会実現に向けた動きは、水素ステーションなどのモビリティ分野において先行し、2022 年 5 月時点で全国 159 箇所の水素ステーションが運用 (Fig. 1-2) されている⁽²⁾。



Fig. 1-1 The first commercial hydrogen station in Japan. (Photo provided by Iwatani Corp.)

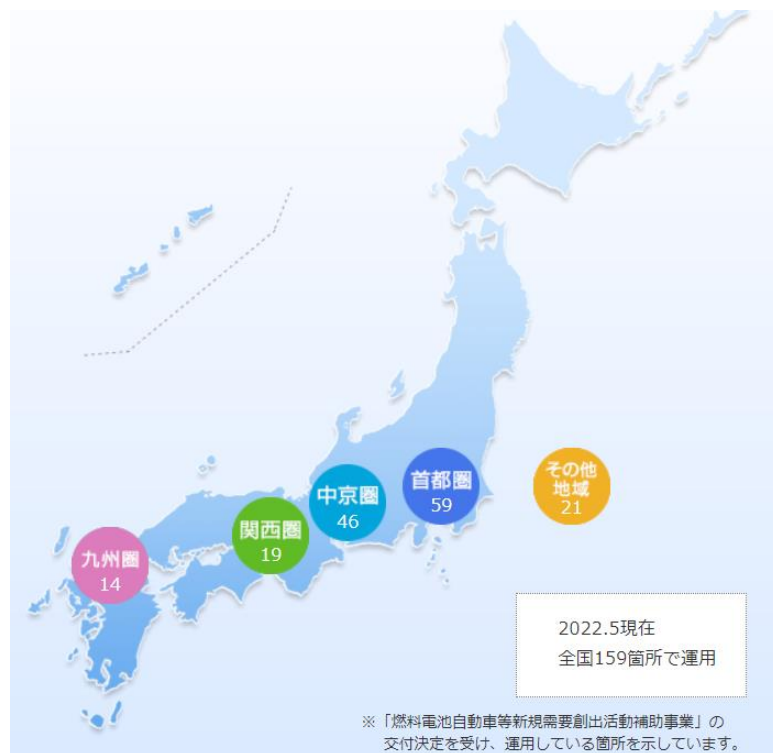


Fig. 1-2 Number of installed refueling hydrogen stations.

2019年3月に水素・燃料電池戦略ロードマップ⁽³⁾が改定され (Fig. 1-3)、水素社会実現に向けて日本の目指すべき目標値を設定し産学官で共有化された。翌2020年、各国が脱炭素に向けた宣言を相次いで発表したことで、世界的に脱炭素社会に向けた動きが急速に広がり始め、日本においても2021年10月の第6次エネルギー基本計画⁽⁴⁾で水素の社会実装を加速させることが謳われており、エネルギーとしての水素利用が急速に広がり始めている。

Fig. 1-4 に水素社会実現に向けた利活用のイメージ図⁽⁵⁾を示す。水素社会においては日常生活の様々な場面で水素利用が想定されているが、これらを実現させるには水素の性質を理解し、安全に取扱い使用できることが必要不可欠である。水素は可燃性のガスであり漏らさない管理が必要であるが、鉄鋼材料は室温高圧水素ガスと接することで脆性的な挙動を示すことが報告されており⁽⁶⁻⁸⁾、使用する材料や条件を間違えると水素漏洩を引き起こす可能性が考えられる。材料の中には水素の影響を受けない材料も存在するが、その多くは非常に高価な材料である。世の中で一般的に使用されている鉄鋼材料の多くは水素の影響を受け脆性的な挙動を示す材料であるが、材料の強さ、加工性、流通性、経済性等の

水素・燃料電池戦略ロードマップ～水素社会実現に向けた産学官のアクションプラン～（全体）

基本戦略等で掲げた目標を確実に実現するため、		目指すべきターゲットの設定		ターゲット達成に向けた取組
① 目指すべきターゲットを新たに設定(基礎技術のスペック・コスト内訳の目標)、達成に向けて必要な取組を規定				
② 有識者による評価WGを設置し、分野ごとのフォローアップを実施				
利用	モビリティ	FCV 20万台@2025 80万台@2030	2025年 ● FCVとHVの価格差 (300万円→70万円) ● FCV主要システムのコスト (FCVシステム 約2万円/kW→0.5万円/kW) 水素貯蔵 約70万円→30万円	● 徹底的な規制改革と技術開発
	ST 320か所@2025 900か所@2030	2025年 ● 整備・運営費 (整備費 3.5億円→2億円) 運営費 3.4千万円→1.5千万円 ● ST構成機器のコスト (圧縮機 0.9億円→0.5億円) 蓄圧器 0.5億円→0.1億円		● 全国的なSTネットワーク、土日営業の拡大 ● ガススタンド/エネコ併設STの拡大
	バス 1200台@2030	20年代前半 ● FCバス車両価格 (1億500万円→5250万円) ※トラック、船舶、鉄道分野での水素利用拡大に向け、指針策定や技術開発等を進める		● バス対応STの拡大
	発電	商用化@2030	2020年 ● 水素専焼発電での発電効率 (26%→27%) ※1MW級ガスタービン	● 高効率な燃焼器等の開発
供給	グリッドバリエーションの早期実現	2025年	● 業務・産業用燃料電池のグリッドバリエーションの実現	● ミニスタックの技術開発
	化石+CCS	水素コスト 30円/Nm3@2030 20円/Nm3@将来	20年代前半 ● 製造: 褐炭ガス化による製造コスト (約12円/Nm3) ● 貯蔵・輸送: 液化水素タンクの規模 (数千m3→5万m3) 水素液化効率 (13.6kWh/kg→6kWh/kg)	● 褐炭ガス化炉の大型化・高効率化 ● 液化水素タンクの断熱性向上・大型化
再エネ水素	水素コスト 5万円/kW@将来	2030年	● 水電解装置のコスト (20万円/kW→5万円/kW) ● 水電解効率 (5kWh/Nm3→4.3kWh/Nm3)	● 浪江実証成果を活かした石川実証 ● 水電解装置の高効率化・耐久性向上 ● 地域資源を活用した水素サプライチェーン構築

Fig. 1-3 The strategic road map for hydrogen and fuel cells.



Fig. 1-4 Hydrogen supply chain for the realization of a decarbonized hydrogen society.

観点から、これら鉄鋼材料の使用を避けることは現実的ではなく、安全に使用する方策を確立することが不可欠である。

すでに実用化されている水素ステーションにおいては、水素を貯めるための大型蓄圧器（Fig. 1-5）に水素の影響を受ける材料である高強度低合金鋼等が使用され、安全に運用されている。また、一般に流通している水素ガス容器においても高強度低合金鋼が使用され、安全に運用されている。しかし、水素の影響を考慮した適切な製造が行われなかった場合、水素脆性により機器が破壊され⁹⁾、高圧水素ガスを扱う設備においては爆発などの大事故につながる可能性も否定出来ない。Fig. 1-6 に水素ステーション用蓄圧器における安全性確保のイメージ図を示すが、規格で要求される压力容器としての設計要件に加え、水素ガス中における種々の材料特性評価等により水素の影響を正確に把握し、その影響を考慮した設計・製造を行っている。

今後の水素社会において広く鉄鋼材料が使用されることを想定すると、使用する全ての材料において水素ガス中で特性評価を行うのではなく、水素脆性のメカニズムについて学術的な観点から解明し、その本質を明らかにすることが必要である。



Fig. 1-5 Hydrogen storage tanks at refueling hydrogen station.

(Photo provided by Iwatani Corp.)

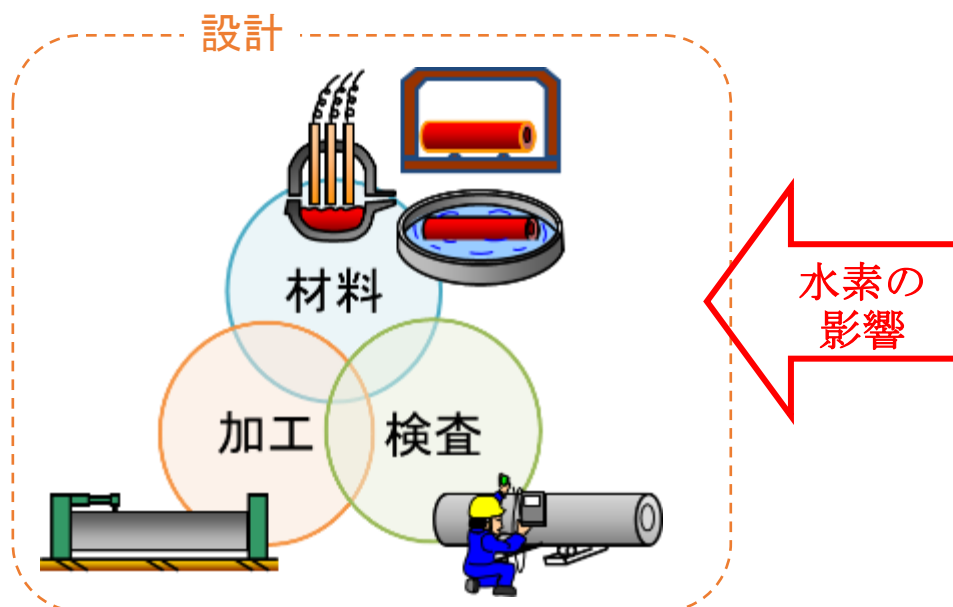


Fig. 1-6 Image of design and manufacturing for a hydrogen storage tank.

1.2. 水素脆性に関する従来の研究

水素が関与する割れとしては、鋼の溶製中高温時に水素が浸入し、ある時間経過して温度が下がった後に、応力や組織の影響と合わさって割れが発生する白点状欠陥⁽¹⁰⁾、高温高压水素環境での使用により鋼中に水素が浸入し内部の炭化物と反応しメタンガスが発生することで、そのガス圧により内部に多数の微細なき裂を発生させる水素浸食⁽¹¹⁾、腐食環境下の使用中に電気化学的な反応を伴って鋼中に水素が浸入し引張応力が負荷された時に割れが発生する応力腐食割れ⁽¹²⁾などが知られている。これらのように、高温や湿潤中など積極的に鋼中に水素が浸入する状態で使用され、割れが発生することは昔から知られており、盛んに研究も行われてきた。

一方、室温水素ガス中では鉄鋼材料においても水素脆性は発生しないと考えられていたが、1960年代半ばのNASAの水素貯蔵タンクの事故^(13,14)を機に、室温高压水素ガス環境脆性に関する研究^(15,16)が注目され始めた。炭素鋼や低合金鋼等の鉄鋼材料は、高压水素ガス中において水素の影響を受け、引張特性において伸びや絞りの低下が認められるが、最大荷重点を超えるまでは、水素の影響は認められず、引張試験の最大荷重点を超え局所変形が発生した後から急激に水素の影響が顕著になり破断に至ることが報告されている⁽¹⁷⁻¹⁹⁾。高压水素ガス中の疲労特性においては、応力振幅の大きな有限寿命領域では、大気中に比べ水素中で疲労寿命の低下が認められるが、疲労限度は大気中と変わらないことが報告⁽²⁰⁻²²⁾されており、疲労き裂進展速度においても、大気中に比べ大きく、約30倍増大することなどが報告^(23,24)されている。

鋼の高压水素ガス環境脆性に関しては、長年に渡って多くの研究が行われ多くの知見が得られているが、そのメカニズムに関しては現在もまだはっきりと解明されていない。議論されている水素脆性の主なメカニズムとして、内圧説⁽²⁵⁾や格子脆化(Lattice Decohesion)説⁽²⁶⁾、水素助長割れ説⁽²⁷⁾や水素助長局所塑性変形(HELP: Hydrogen Enhanced Localized Plasticity)説⁽²⁸⁾、水素助長塑性誘起空孔(HESIV: Hydrogen Enhanced Strain Induced Vacancy)説⁽²⁹⁾などの各説が提唱されている。Tetelmanらが提唱する内圧説⁽²⁵⁾は、陰極チャージや溶接後の急冷等により鋼中に固溶した高濃度の水素が過飽和になって析出物界面等に分子状で溜まることで、その部分に内圧が発生し割れに至る説である。Orianiらが提唱する格子脆化説⁽²⁶⁾は、水素が存在することで、結晶粒界での原子結合力が低下し、脆性的な割れの進展が容易になるとい

う説である。彼らは、降伏応力が 1700 MPa class の高強度鋼を用いて種々の水素ガス圧下で求めた水素助長割れ下限界応力拡大係数 K_{IH} を理論式でフィッティングし、応力場に集まった水素量や原子結合力の低下量を推定している。Beachem らが提唱する水素助長割れ説⁽²⁷⁾は、水素は転位の運動を促進し、破壊を生じさせる応力拡大係数 K 値を低下させることで早期破壊を助長しているとした新しい概念を提案した。その後、Tabata と Birnbaum は水素ガスを注入できる環境セルを用いた透過型電子顕微鏡観察により水素によって転位の動きが加速することを直接観察することに成功した⁽³⁰⁾。Robertson らも種々の合金に対する水素ガス環境下での引張試験中の転位運動のその場観察により、同様の現象があることを報告し⁽³¹⁾、Birnbaum はこのように、固溶水素のもつ弾性応力場が転位間の相互作用を弱め、水素が転位運動を活性化させる現象を、水素助長局所塑性変形(HELP)⁽²⁸⁾と名付け、今日の水素脆性理論に大きく影響を及ぼしている。転位運動が水素によって活性化する現象は、Wang らの試験でも観察されている。Fig1-10 に純鉄の応力緩和曲線と、その結果から計算された転位の有効活性化体積と有効応力の比を示すが、水素の増加により活性化体積は減少し、転位が運動するための有効応力が増加しており、転位の移動が促進されていることが示されている⁽³²⁾。南雲らは、HELP 理論で転位の移動が活性化されるという現象が必ずしも破壊につながらなければならないわけではなく、割れが生成し破壊に至るにはナノスケールの損傷とその結合による微小割れが重要とし、水素脆性の理由として、水素の存在下で転位運動が促進され、塑性変形によって導入された空孔性欠陥が水素で安定化し、凝集してボイドの形成を助長することで延性破壊の進行を容易にするという水素助長ひずみ誘起空孔説⁽²⁹⁾を提唱した。水素添加して引張変形させた試験片内部の変形組織の詳細な観察を行い、引張時に微小ボイドが形成し変形帯に沿って割れが生じていることを報告している⁽³³⁾。原子空孔の形成については、同様に、廣井と深井らによっても水素の固溶により極めて高い濃度の空孔が材料中に導入されることを報告⁽³⁴⁾されており、更に榊らは引張ひずみを加えた純鉄を用いて水素添加により空孔密度が増加することを陽電子消滅法により示している⁽³⁵⁾。最近では、高井らが昇温脱離分析 (TDA) で測定される水素量や放出温度を詳細に分析し、空孔が水素脆性に大きく関与していることを報告している⁽³⁶⁻³⁸⁾。また、大村らは低合金鋼マルテンサイト鋼を用いて水素チャージ下で低ひずみ速度引張(SSRT)試験等を行い、水素が空孔のクラスター化を促進させることを報告⁽³⁹⁾している。

Neeraj らは、X60 などのパイプライン材料を用いて水素中で引張試験や破壊靱性試験を行

い、破面直下の変形組織の観察を行い、水素中の試験において脆性的に見える破面であっても、その直下には高密度の転位などが認められることを報告している⁽⁴⁰⁾。また、彼らは Fig. 1-12 のようなモデルを提案し、荷重負荷による応力や転位により水素はき裂先端に濃縮して塑性変形を助長し、局所領域内で導入された空孔が水素によって安定化され、凝集・結合の結果、微細なディンプルを伴った水素脆性破面となるとしている。

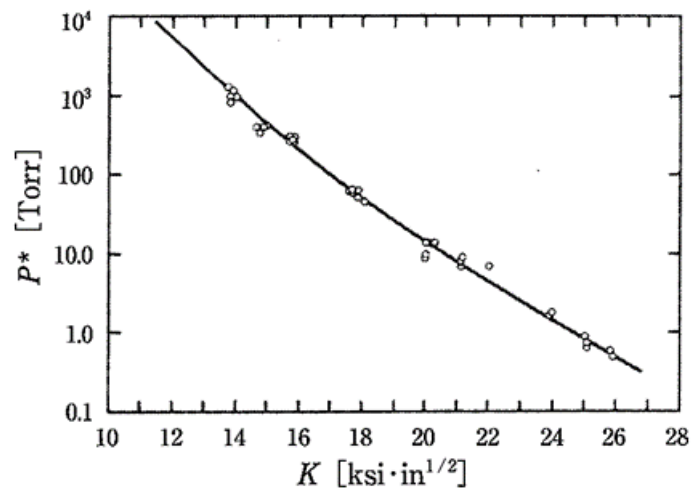


Fig. 1-7 Relationship between hydrogen gas pressure and threshold stress intensity factor to destabilize crack propagation at WOL specimens of AISI 4340 steel. Line is calculated values; Points are experimental values. (Oriani et al.)⁽²⁶⁾

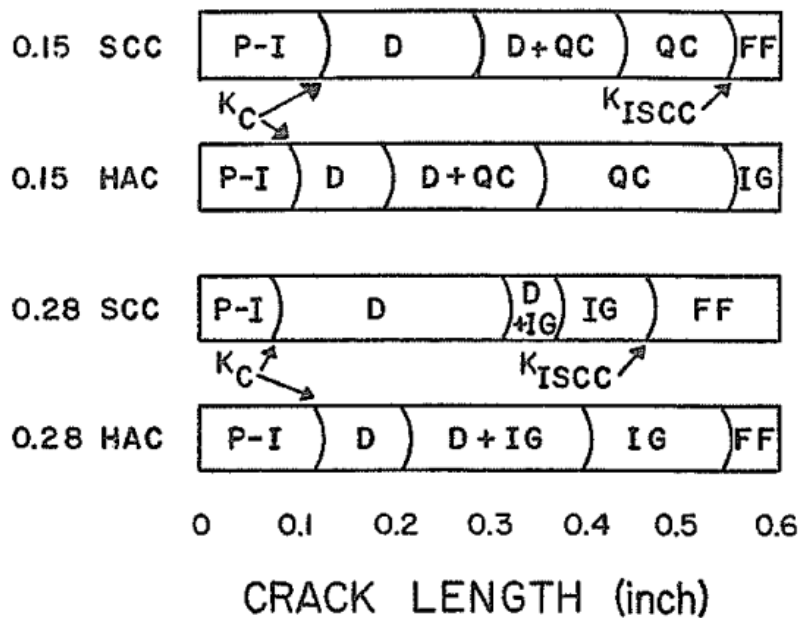


Fig. 1-8 Schematics of fracture surfaces obtained from WOL specimens at 0.15%C and 0.28 %C steels tested under SCC and HAC conditions. P-I = Pop-in; D = dimples; QC = quasi-cleavage; I-G = intergranular; FF = fast fracture. (Beachem)⁽²⁷⁾

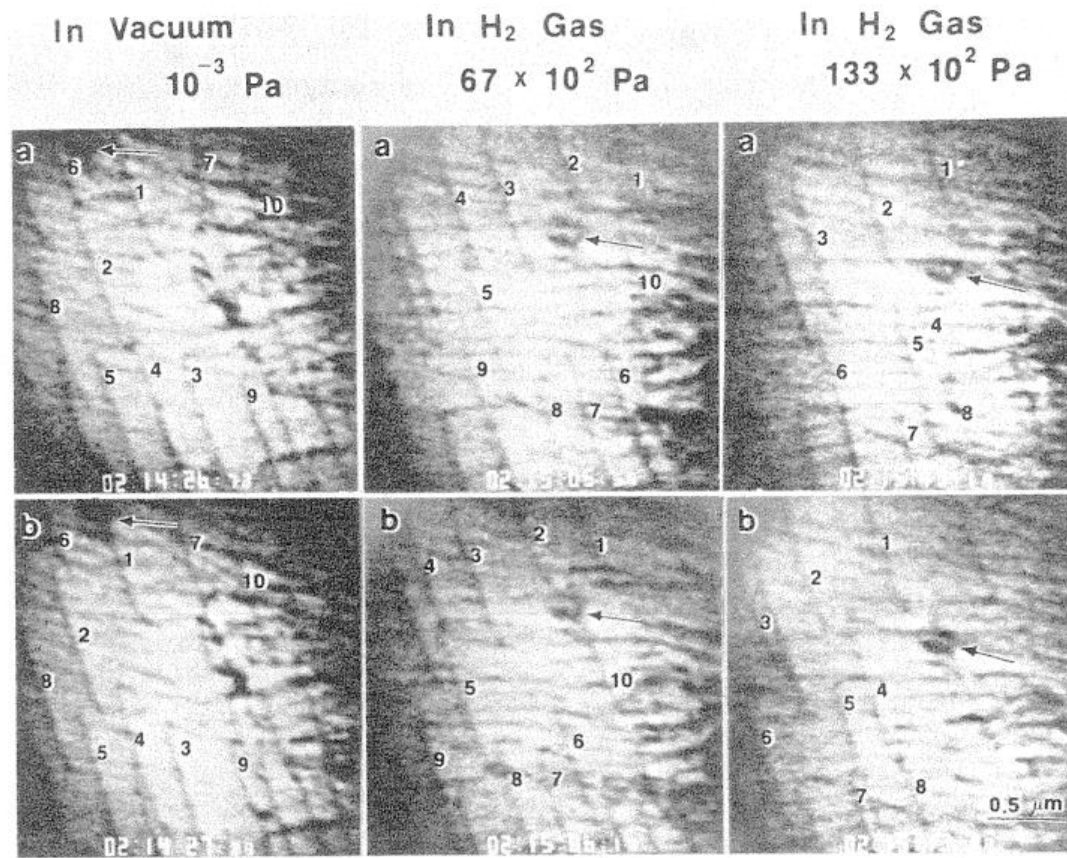


Fig. 1-9 Motion of screw dislocation by introduction of hydrogen gas. ⁽³⁰⁾

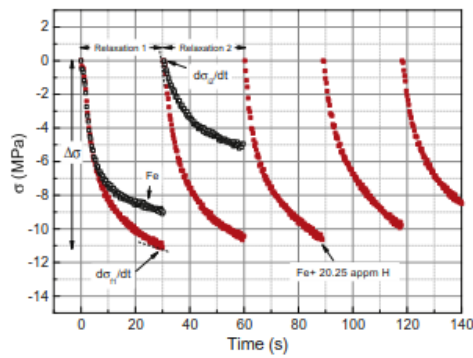


Fig. 3. Stress-relaxation curves for iron without and with hydrogen ($C_H = 20.25$ at.ppm).

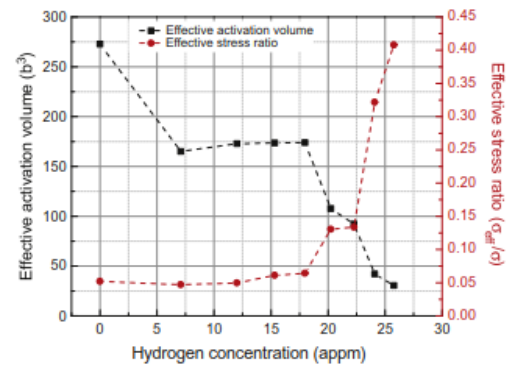


Fig. 4. Activation volume and effective stress at different hydrogen concentrations.

Fig. 1-10 Stress relaxation curves and mobile dislocation density ratio for samples with and without hydrogen. ⁽³²⁾

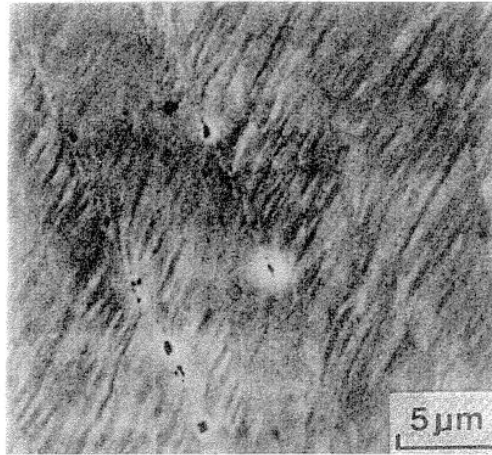


Fig. 1-11 Etch pits and micro cracks produced along deformation bands at straining under hydrogen charging. ⁽³³⁾

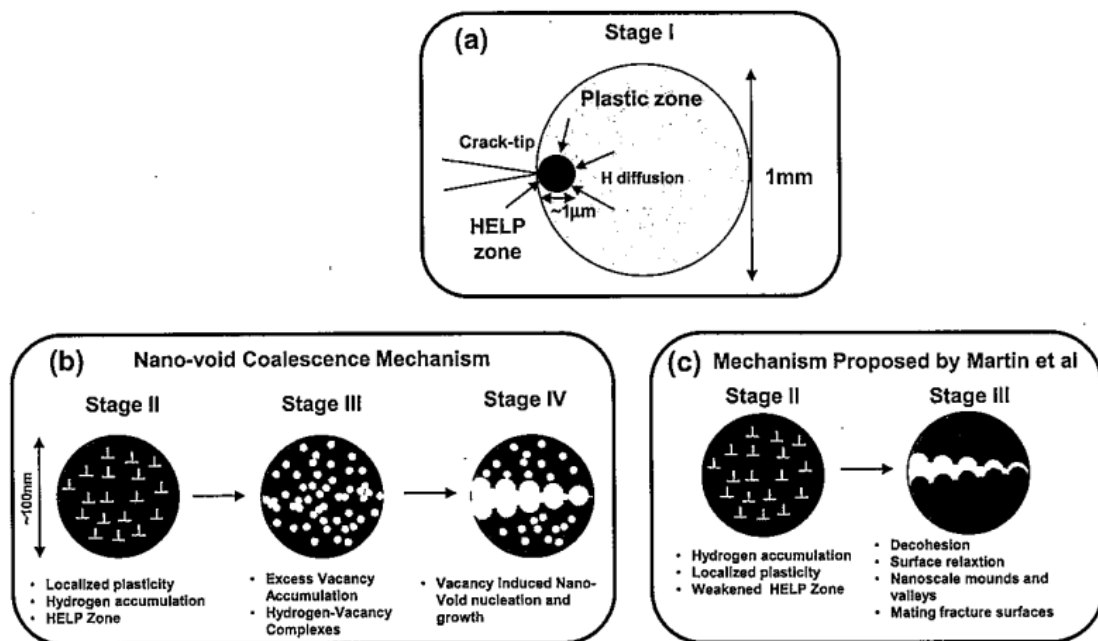


Fig. 1-12 Schematic of nanovoid coalescence (NVC) mechanism. ⁽⁴⁰⁾

1.3. 本研究の目的

2050 年カーボンニュートラルに向け水素社会への動きが加速している現在、材料の入手性や経済性などの観点から、水素の影響を受けると言われている炭素鋼や低合金鋼に安全マージンを持たせた上で水素用途の機器に使用されるようになることが考えられる。使用する鋼材の材料特性を水素中で実測し、鋼材に対する水素の影響を正確に把握することで安全な機器の設計は可能であるが、ラボ試験の結果が工業的に製造され使用される材料の結果を完全に表せるわけではない。工業的に製造される水素用途で使用する機器に対し、安全を担保し、一般社会の中で安心して使用出来るようにするには、水素が存在することで鋼材と水素の間でどのような相互作用を生み水素脆性を発生させるのかについてそのメカニズムを正しく理解することが必要である。

水素の影響は材料の結晶構造、化学成分、引張強さ、微細組織、試験温度、水素濃度、負荷速度など、多岐の因子に依存して挙動が異なることや、水素原子が非常に小さく拡散速度も大きなことから直接水素の存在を確認することが難しいことなどから、水素脆性に対する理解を複雑化させ、メカニズム解明を困難にしている。前節で紹介した従来から提唱されている水素脆性のメカニズムの中で現在も議論の対象となっている代表的な説は、Decohesion 説、HELP 説、HESIV 説であるが、特に室温の水素脆性に対する最近の報告では、HELP 説や HESIV 説に基づき塑性変形とそれに伴う原子空孔の生成と凝集に関連していることを示している報告が多く発表されている。

そこで、本研究では、塑性変形と水素脆性の係わりの中で、室温高圧水素ガス中でいかにしてき裂が発生し破壊に至るのか、その過程のメカニズムをより明確にすることを目的とした。そのため、化学成分の等しい同一鋼種の低合金鋼を準備し、焼戻し温度を変化させることで引張強さを変え、応力集中係数や負荷速度を変化させた高圧水素ガス中の試験を行い、電子顕微鏡による破面観察結果や応力状態の FEM 解析結果等と実測データを併せて検討することにより、室温高圧水素ガス中における鉄鋼材料の破壊に至る過程について塑性変形の観点から評価・検討し、水素の影響、特にき裂発生についてのメカニズムの検討を行った。

水素エネルギー社会で想定されている使用水素ガス圧は、FCV などの Mobility 用途では常用圧として 82~87.5 MPa で運用されているが、広く流通し大規模設備で使用されている

圧力は 20 MPa 以下である。また、高压ガス保安法における一般則例示基準⁽⁴¹⁾においても、圧縮水素スタンド用設備の材料として常用圧 20 MPa より低い圧力で使用される部位に対しては材料の制限を設けていないが、20 MPa より低い圧力の水素中であっても高強度低合金鋼においては脆化挙動を示すことが知られている⁽⁴²⁻⁴⁴⁾。Fig. 1-13～16 に材料特性に及ぼす水素ガス圧の影響について示すが、圧力の大きさの影響は若干あるものの、20 MPa を超える水素ガス圧の環境であれば、100 MPa 以上の水素ガス中と同程度の特性低下が認められていることから、本研究における高压水素ガス中の評価は、市販材を用いた評価を行った第 5 章を除き、主に大規模設備で使用が想定される 20 MPa の高純度水素ガス雰囲気で行った。

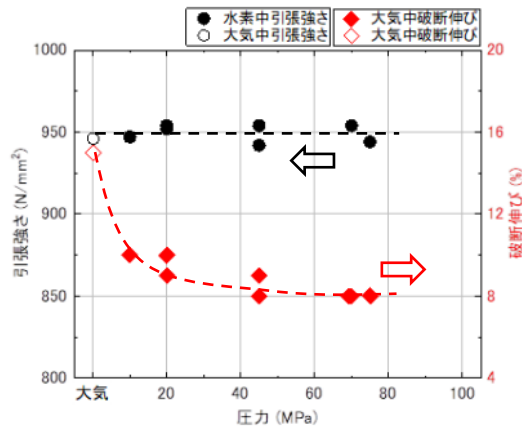


Fig. 1-13 Effect of hydrogen-gas pressure on tensile strength and elongation⁽⁴²⁾.

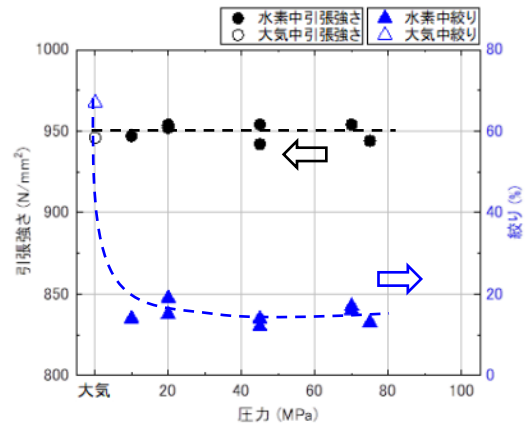


Fig. 1-14 Effect of hydrogen-gas pressure on reduction of area⁽⁴²⁾.

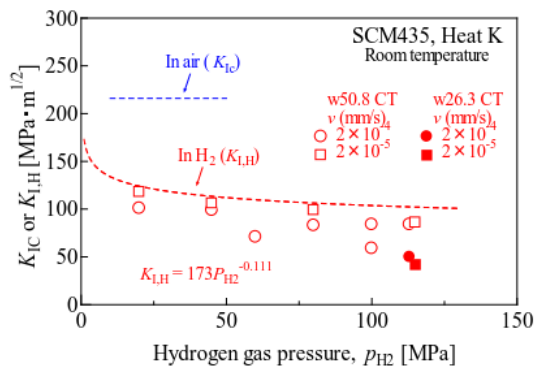


Fig. 1-15 Effect of hydrogen-gas pressure on fracture toughness for SCM435⁽⁴³⁾.

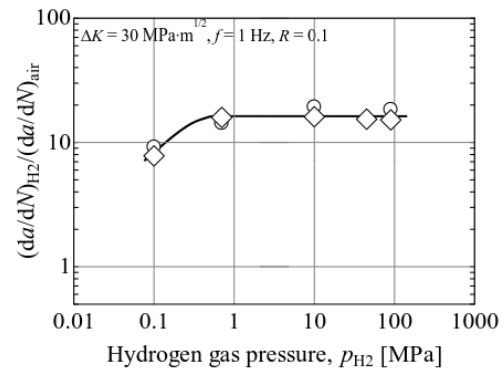


Fig. 1-16 Relationship between relative fatigue crack growth rate and hydrogen gas pressure⁽⁴⁴⁾.

本論文の概要は、以下の通りである。

第1章では、水素エネルギーに対する最近の社会の動きと水素脆性に関する従来の研究結果についてまとめ、鋼材の水素脆性研究の意義と本研究の目的を示した。

第2章では、一般的な構造用材料である SNCM439 を対象とし、材料の基本的な機械的特性である平滑引張試験の評価を、大気中および 20 MPa の室温高圧水素ガス中で行った。本鋼種は水素の影響を受けることが知られている鋼材であり、鋼材の引張強さを変えた SSRT 試験結果、微細組織観察、SSRT 試験後の破面観察などから水素の影響について評価した結果、水素の侵入は、少なくとも塑性変形の発生する降伏段階から発生しているが、塑性変形を大きく受け局所変形が発生する段階から水素の影響が顕著になることが明らかになった。また、水素中で破断した試験片においても絞りが認められている一方で、表面に多数のき裂も認められており、破断に至る前に大きな塑性変形を受けていることが明らかになった。

第3章では、SNCM439 において、大きな塑性変形を受けることで水素の影響が顕著に表れることが第2章で明らかになったが、破断前に多数のき裂発生が認められたことや、どのタイミングでき裂が発生するのかについては不明なままであった。そこで、き裂の発生、進展、破壊に至る過程での塑性変形と水素脆性の関係をより明確にするため、丸棒引張試験片に環状の切欠をつけ応力集中部を設けることでき裂発生箇所を限定し、応力・ひずみ状態と水素脆性の関係を切欠引張試験により評価した。水素中においては、ある一定のひずみが発生した時点でき裂が発生し、き裂が発生することで急激に破壊が進行することが明らかになった。

第4章では、CT 試験を用いた破壊力学的な評価を行うことで、水素中でのき裂発生や進展時の応力状態について明確にし、水素の影響について検討した。水素中でのき裂発生については、荷重-COD 曲線でのマクロ的な変化に加え、荷重負荷途中の任意の荷重で除荷し、破面観察することで、き裂発生の過程を詳細に観察した。その結果、荷重-COD 曲線で変化が現れるより低い荷重で、部分的にき裂が発生し始めていることが明らかになった。

第5章では、実製品に対しても、第2章～第4章で得られた知見で説明できることを確認し、実製品の安全性に対する考え方を示す。本章では、市販材を用いた SSRT 試験を実施し、引張特性とその破面観察結果から水素の影響が表れる条件について考察した。

第6章では、本論文の総括として、低合金鋼である SNCM439 に与える室温高圧水素ガスの影響について、その現象とき裂発生から破壊に至るメカニズムについてまとめた。

第1章の参考文献

- (1) 首相官邸ホームページ: <https://www.kantei.go.jp/jp/headline/tokushu/green.html>
- (2) 一般財団法人次世代自動車振興センターホームページ／水素供給設備補助金／水素ステーション情報: http://www.cev-pc.or.jp/suiso_station/index.html
- (3) Hydrogen and Fuel Cell Strategy Council, The Strategic Road Map for Hydrogen and Fuel Cells – Industry-academia-government action plan to realize a “Hydrogen Society” (2019).
- (4) 経済産業省ホームページ: <https://www.meti.go.jp/press/2021/10/20211022005/20211022005-1.pdf>
- (5) 環境省ホームページ: https://www.env.go.jp/seisaku/list/ondanka_saisei/lowcarbon-h2-sc/
- (6) R. H. Cavett and H. C. Van Ness: Weld.J., 42 (1963), 316-s
- (7) J. B. Steinman, H. C. Van Ness and G. S. Ansell: Weld.J., 44 (1965), 221-s
- (8) W. Hofmann and W. Rauls: Weld.J., 44 (1965), 225-s
- (9) 経済産業省, 最近の水素スタンドにおける事故状況について (2015):
https://www.meti.go.jp/shingikai/sankoshin/hoan_shohi/koatsu_gas/pdf/007_10_00.pdf
- (10) Y. Shimokawa: Tetsu-to-Hagane, 7 (1971), 1792-1819.
https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.57.12_1792
- (11) H. Tsubakino and K. Yamakawa: Tetsu-to-Hagane, 9 (1985), 1070-1076.
https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.71.9_1070
- (12) H. Asahi: 材料と環境, 70 (2000), 201-208
<https://doi.org/10.3323/jcorr1991.49.201>

- (13) McPherson, W. B. and Cataldo, C. E.: Technical Report No. D 8-14.1, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, Oct. (1968).
- (14) Laws, J. S., Frick, V. and McConnell, J.: NASA Report CR-1305, National Aeronautics and Space Administration, Washington, D. C., Mar. (1969).
- (15) K. Ohnishi: 日本金属学会会報, 8 (1969), 576-586. <https://doi.org/10.2320/materia1962.8.576>
- (16) K. Ohnishi, R. Chiba, K. Teshirogi and H. Kaga: 日本金属学会誌, 40 (1976), 650-656.
https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.40.6_650
- (17) H. Arashima, S. Masada, H. Ito and K. Ohnishi: 鉄と鋼, **96**(2010), 76-83.
<https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.96.76>
- (18) H. Matsunaga, M. Yoshikawa, H. Itoga, J. Yamabe, S. Hamada and S. Matsuoka; CAMP-ISIJ
「水素脆化の解析と評価」フォーラム (2014), 54-57
- (19) H. Matsunaga, M. Yoshikawa, R. Kondo, H. Itoga, J. Yamabe and S. Matsuoka; Proceedings of
the ASME 2015 Pressure Vessels and Piping Division Conference, PVP2015-45742 (2015) :
<https://doi.org/10.1115/PVP2015-45742>
- (20) Y. Wada: ASME 2014 Pressure Vessels and Piping Conference., PVP2014-28677. (2014):
<https://doi.org/10.1115/PVP2014-28677>
- (21) Ogawa Y, Matsunaga H, Yamabe J, Yoshikawa M, Matsuoka S.: J Hydr Energy. 43 (2018),
20133–20142. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.09.026>.
- (22) T. Miyamoto, T. Matsuo, N. Kobayashi, Y. Mukaie and S. Matsuoka: 日本機械学会論文集
(A 編) , 78 (2012), 531-546. <https://doi.org/10.1299/kikaia.78.531>
- (23) Y. Wada: ASME 2013 Pressure Vessels and Piping Conference., PVP2013-97485.
(2013). <https://doi.org/10.1115/PVP2013-97485>
- (24) E. Takeuchi, Y. Furuta, H. Hirukawa, T. Matsuo and S. Matsuoka: 日本機械学会論文集 (A
編) , 79 (2013), 1030-1040. <https://doi.org/10.1299/kikaia.79.1030>
- (25) A.S Tetelman and W.D Robertson: Acta Metall., 11 (1963), 415-426.
[https://doi.org/10.1016/0001-6160\(63\)90166-4](https://doi.org/10.1016/0001-6160(63)90166-4)
- (26) R.A. Oriani and P.H. Josephic: Acta Metall., 22 (1974), 1065-1074.
[https://doi.org/10.1016/0001-6160\(74\)90061-3](https://doi.org/10.1016/0001-6160(74)90061-3)
- (27) C.D. Beacham: Metall. Trans. 3 (1972), 441-455.

- (28) H.K. Birnbaum and P. Sofronis: Mater. Sci. Eng. A, 176 (1994), 191-202.
[https://doi.org/10.1016/0921-5093\(94\)90975-X](https://doi.org/10.1016/0921-5093(94)90975-X)
- (29) M. Nagumo: Mater. Sci. Technol. 20 (2004), 940-950.
<https://doi.org/10.1179/026708304225019687>
- (30) T. Tabata and H.K. Birnbaum: Scr. Metall. 18 (1984) 231-236. [https://doi.org/10.1016/0036-9748\(84\)90513-1](https://doi.org/10.1016/0036-9748(84)90513-1)
- (31) I.M. Robertson and H.K. Birnbaum: Acta Metall., 34 (1986), 353-366
- (32) S. Wang, N. Hashimoto, Y. Wang and S. Ohnuki: Acta Mater., 61 (2013), 4734-4742
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.05.007>
- (33) M. Nagumo and K. Miyamoto: 日本金属学会誌, 45 (1981), 1309-1317.
https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.45.12_1309
- (34) T. Hiroi, Y. Fukai and K. Mori: J. Alloys Compd. 404-406 (2005), 252-255.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.02.076>
- (35) K. Sakaki, T. Kawase, M. Hirato, M. Mizuno, H. Araki, Y. Shirai and M. Nagumo: Scr. Mater., 55 (2006), 1031-1034. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2006.08.030>
- (36) K. Takai: 材料と環境, 60 (2011), 230-235. <https://doi.org/10.3323/jcorr.60.230>
- (37) T. Doshida, H. Suzuki, K. Takai, N. Oshima and T. Hirade: ISIJ Int. 52 (2012), 198-207.
<https://doi.org/10.2355/isijinternational.52.198>
- (38) K. Saito, T. Hirade and K. Takai: Metall. Mater. Trans. A, 50A (2019), 5091-5102.
<https://doi.org/10.1007/s11661-019-05450-3>
- (39) T. Omura, K. Tomatsu, Y. Sakiyama, K. Sugita, M. Mizuno, H. Araki and Y. Shirai: Tetsu-to-Hagane, 104 (2018), 655-663, <https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.TETSU-2018-031>
- (40) T. Neeraj, R. Srinivasan and J. Li: Acta Mater. 60 (2012), 5160-5171.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.06.014>
- (41) 経済産業省ホームページ; 一般高圧ガス保安規則の機能性基準の運用について等の一部改正について(圧縮水素スタンド等に使用する材料の見直し等),
https://www.meti.go.jp/policy/safety_security/industrial_safety/oshirase/2020/11/20201104_kouatsu_1.html
- (42) NEDO 成果報告書; 水素利用技術研究開発事業／燃料電池自動車及び水素供給インフ

ラの国内規制適正化、国際基準調和・国際標準化に関する研究開発／燃料電池自動車及び水素ステーション関連機器向け使用可能鋼材の拡大に関する研究開発（平成 25 年度～平成 29 年度）

- (43) S. Matsuoka, S. Yoshida, T. Iijima, S. Hamada, H. Matsunaga and J. Yamabe; 日本機械学会論文集, 85 (2019) No872, 18-00415. <https://doi.org/10.1299/transjsme.18-00415>
- (44) M. Yoshikawa, T. Matsuo, N. Tsutsumi, H. Matsunaga and S. Matsuoka; 日本機械学会論文集, 80 (2014) No817, 2014smm0254.
<https://doi.org/10.1299/transjsme.2014smm0254>

第2章 平滑引張特性に及ぼす水素の影響

2.1. 緒言

室温高圧水素ガス環境下における水素脆性の基本的な特徴を現象的に整理し、高強度低合金鋼における水素脆化挙動を明確にするため、20MPa の高圧水素ガス環境下における引張試験を実施し、引張強さに与える水素の影響を検討した。

2.2. 実験方法

2.2.1 供試材

試験に用いた材料は JIS G 4053 SNCM439 で、その化学成分を Table 2-1 に示す。焼戻脆化等に影響を及ぼすとされる微量不純物元素のリン(P)や硫黄(S)、非金属介在物の生成に影響を及ぼす酸素(O)を低く抑えて製造した。供試材は 50kgVIM(Vacuum Induction Melting)炉にて溶製し、熱間鍛造により厚さ 20mm 程度の板状に加工後、950℃で 3 時間の焼ならし熱処理を行った。その後、熱処理による組織のばらつきを抑えるため、20×20×110mm の棒状に切断し調質を行った。Fig.2-1 に焼入れ、焼戻しの熱処理条件を示す。830℃で 1.5 時間加熱し油冷による焼入れ後、500～650℃の間の温度で 5 時間加熱し空冷による焼戻しを行ない、引張強さを変化させた試験片を作製した。Fig.2-2 に焼戻し後のミクロ組織の観察結果を示す。いずれの試料においてもミクロ組織は焼戻しマルテンサイト組織であった。

2.2.2 平滑引張試験片

Fig.2-3 に平滑の形状を、Fig.2-4 に試験片外観を示す。引張試験片は、主鍛造方向に対し平行に採取し、平行部径を $\phi 8\text{mm}$ 、平行部長さを 45mm とした。水素中の試験においては、表面粗さや加工変質層の影響を受けることが知られていることから⁽¹⁾、試験片は、変質層の除去と表面粗さを小さくするため、軸方向に#800 のペーパー仕上げとし、表面粗さは $Ra \leq 0.1\mu\text{m}$ とした。

2.2.3 水素ガス中特性評価試験装置とガス置換方法

試験装置の外観写真および内部の模式図を Fig.2-5 に示す。この装置は最大荷重 200kN、最高水素圧力 30MPa、最高加熱温度 500°Cで使用可能な試験装置である。引張試験は、室温、大気中および 20MPa の 7 N (99.99999%) の高純度水素ガス中で実施した。試験時の水素ガス雰囲気を高純度に保つため、試験開始前の手順として Fig.2-6 に示す操作を行った。引張試験片を試験機の圧力容器内に装着し、容器内をロータリーポンプで 15 分間真空排気した後、高純度窒素ガスを 3MPa まで導入および 0.1MPa まで放出させる操作を 2 回繰り返して不活性ガス雰囲気に置換後、再度 15 分間の真空排気を実施した。次に、高純度水素ガスを 5MPa まで導入および 0.3MPa まで放出させる操作を 3 回繰り返して容器内を高純度水素ガスでパージした後に昇圧し、20MPa に達した後 20 分保持してから評価試験を実施した。

2.2.4 引張試験方法

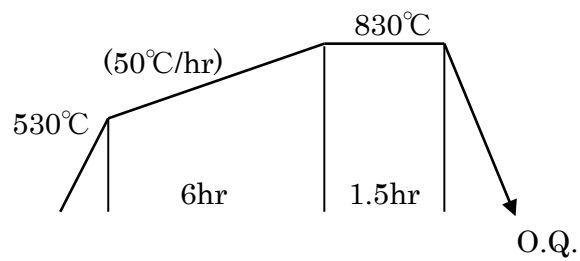
引張試験機は、高圧水素ガスを封入するためプルロッド部がシールされており、引張試験においてはシール部において抵抗が発生する。そのため、引張試験に先立ち、試験片を取り付けずに稼働させ、事前に抵抗値のみを測定し、引張試験結果では試験片を取り付けて測定した試験結果から抵抗値をキャンセルする処理を行った。また、荷重初期にチャック部の遊びが試験結果に含まれないように、引張試験は約 50MPa の予荷重をかけてから試験を開始した。

大気中および 20MPa 水素ガス中の室温引張試験は、水素ガスによる影響が十分に表れるように低ひずみ速度引張（SSRT : Slow Strain Rate Tensile）試験とし、クロスヘッド速度 0.002mm/s（ひずみ速度約 4×10^{-5} /s 相当）で実施した。

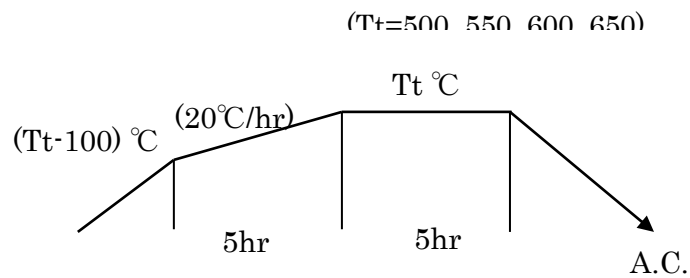
Table 2-1 Chemical composition of SNCM439.

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	O
product	0.41	0.22	0.76	<0.003	0.0012	1.72	0.82	0.20	0.0005
Requirement	0.36~ 0.43	0.15~ 0.35	0.60~ 0.90	≤ 0.030	≤ 0.030	1.60~ 2.00	0.60~ 1.00	0.15~ 0.30	-

(mass %)



(a) Quenching condition



(b) Tempering condition

Fig.2-1 Quenching and tempering heat treatment conditions.

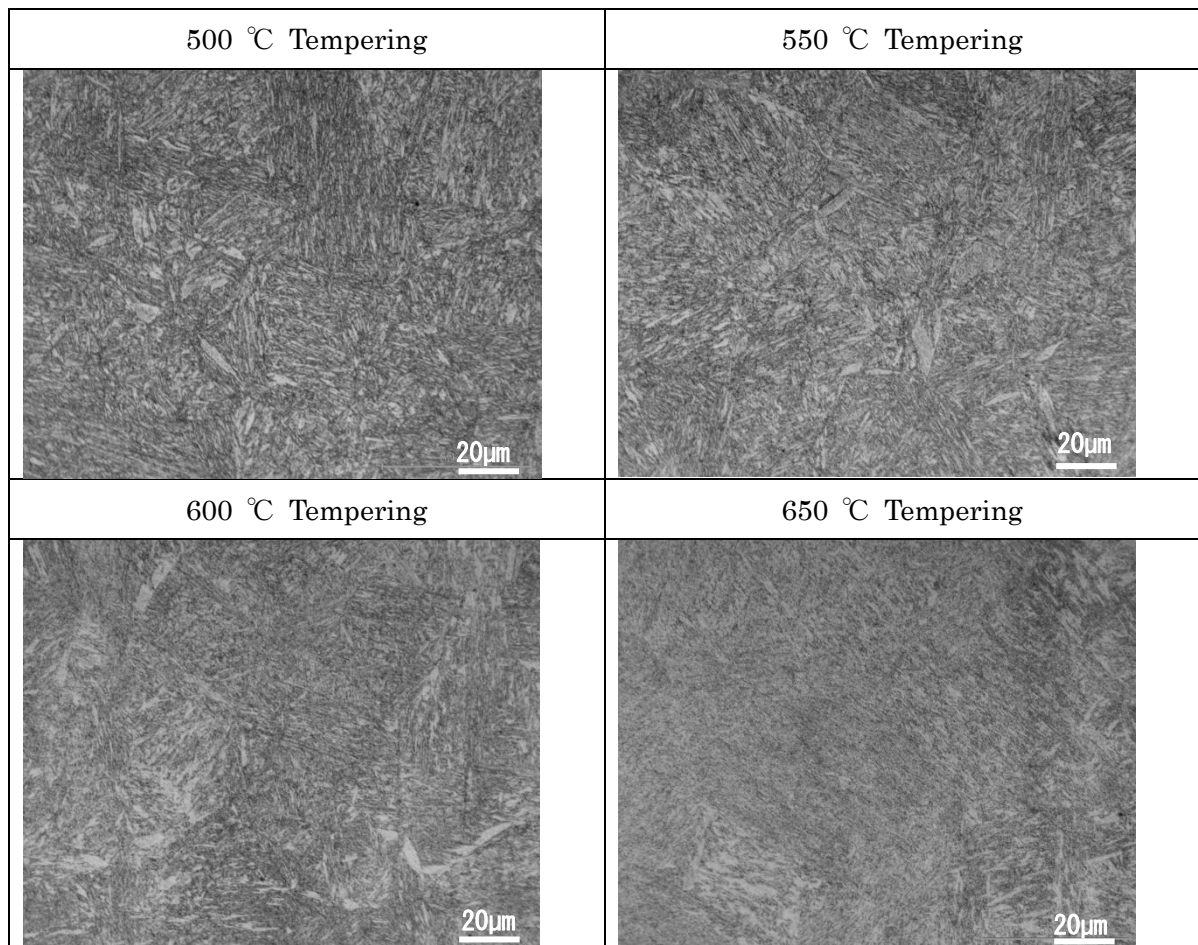


Fig.2-2 Microstructure of specimens.

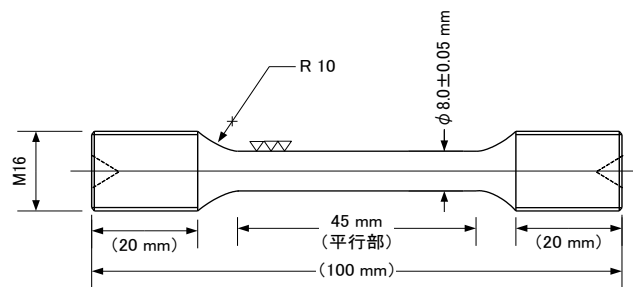


Fig.2-3 Dimension of smooth tension test specimens.



Fig.2-4 Shape of smooth specimen.

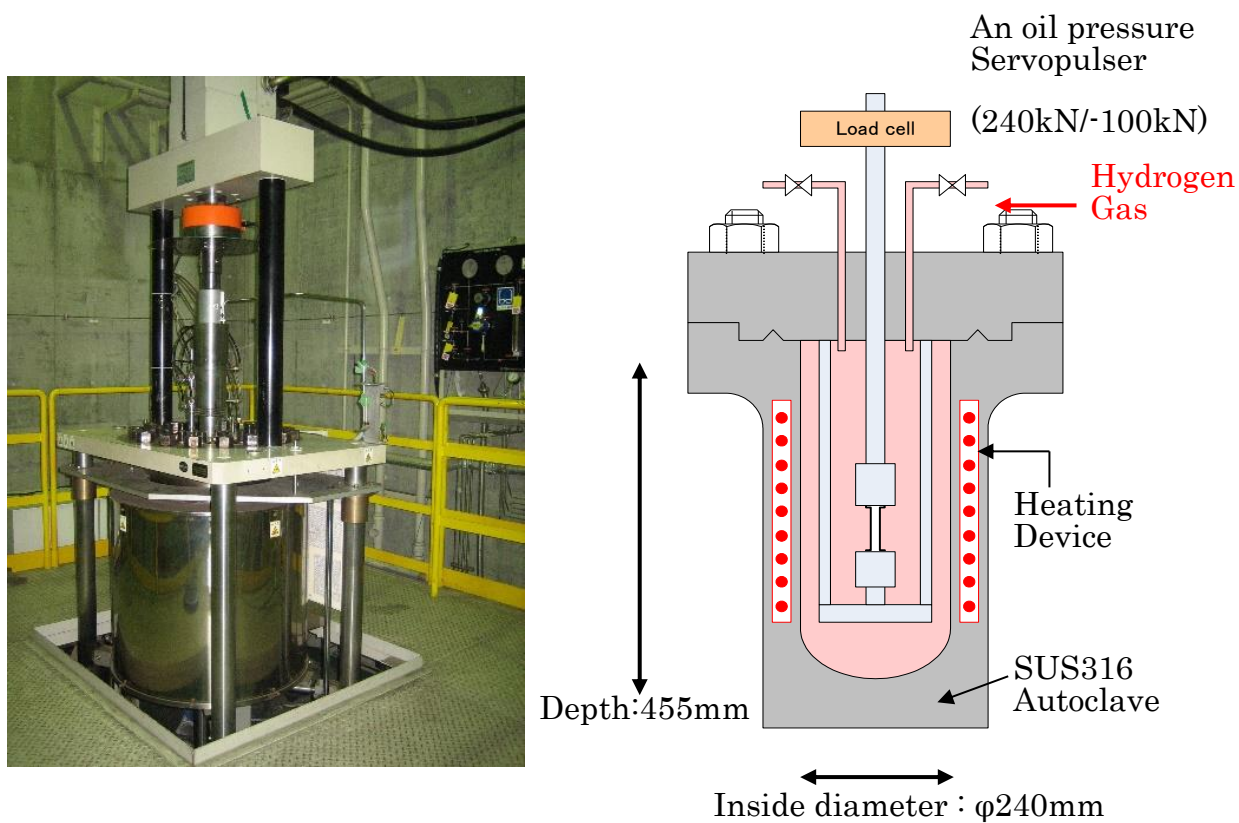


Fig.2-5 Testing machine under high pressure gaseous hydrogen.

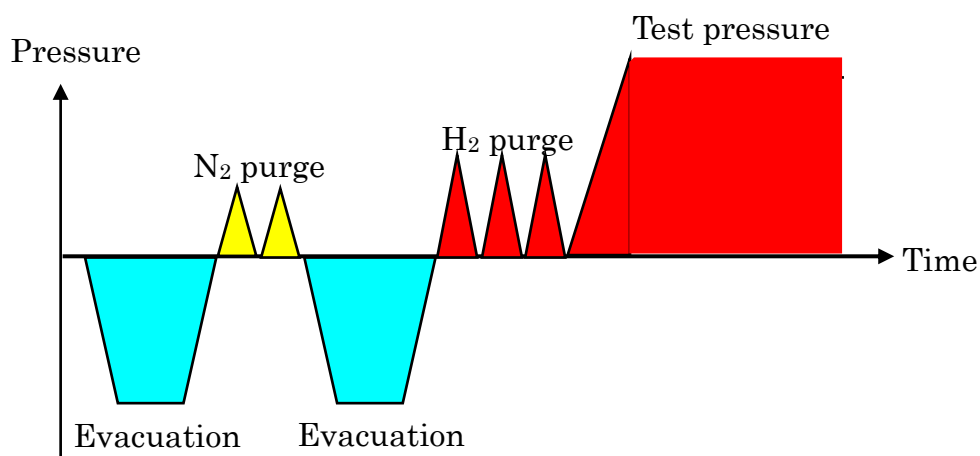


Fig.2-6 Gas purge process before starting the test.

2.3. 実験結果

2.3.1 平滑 SSRT 試験結果

Fig.2-7 に、焼戻し温度により材料の引張強さを変化させた試験片を用いた、大気中および 20MPa 高圧水素ガス中の荷重－クロスヘッド変位曲線を示す。また、得られた曲線から算出した機械的特性を Table 2-2 に示す。水素ガス中で標点を打った試験片を使用すると、標点がき裂発生起点となり早期破断に至るため、伸びはクロスヘッドストロークから算出した。水素による影響を評価するため、大気中の試験も水素中の試験と同じ試験機を用い、同じ試験方法を用いて測定を行った。

大気中と水素中の試験結果は共に、焼戻し温度が高くなるほど、Y.S.（降伏強さ）および T.S.（引張強さ）は小さく、E.L.（伸び）および R.A.（絞り）は大きくなり、引張強さに対する降伏強さの比である Y.R.（降伏比）の低下が認められている。いずれの試験片も水素中において大気中と同等の引張強さを示しているが、水素中においては最大荷重点を超えた後、大気中に比べ早期に破断した。最大荷重点に到達後、局部収縮を生じ破断に至るが、水素中においては大気中ほど荷重が低下せず絞りが著しく低下し、引張強さの大きな材料ほど、最大荷重点到達後すぐに破断していることが分かった。また、最大荷重点までは大気中と水素中でほぼ同等の変形挙動を示すが、焼戻し温度が高くなり引張強さが小さくなるにつれ、水素中の最大荷重点は大気中と同じ値を確保しているものの、降伏強さは大気中より低下し、大気中に比べ低い荷重から塑性変形が開始していた。

Table 2-2 には、水素の影響として、大気中の値に対する水素中の値の比、RTS（水素中の引張強さ／大気中の引張強さ）、REL（水素中の伸び／大気中の伸び）、RRA（水素中の絞り／大気中の絞り）を求めた結果を示す。いずれの試験片においても RTS はほぼ 1.0 であり引張強さに対する水素の影響は認められないが、REL と RRA は引張強さの大きな試験片ほど大きく低下した。特に RRA の低下の方が大きく、水素によって絞りへの影響が顕著に表れることが分かった。

Fig.2-8 に、大気中および水素中の最大荷重点までの均一伸びと破断までの全伸び（破断伸び）の変化を示す。水素中における均一伸びの変位量はいずれの引張強さにおいても大気中の試験結果とほぼ同程度の値を示しているが、全伸びは大気中の試験結果と水素ガス中の結果で大きく異なり、引張強さが大きくなるほど大気中の値から大きく離れ低下し、均一伸びと全伸びの値が非常に近い

値となっており、均一伸びを過ぎ局部収縮が現れる段階で急速に破断に至っていることが示された。水素中では、水素脆性による延性の低下が認められるが、均一伸びまでの変形過程では水素脆性の影響は小さく、局部収縮をきたすような大きな変形が加えられた段階になってから急激に影響が表れている。ただ、均一伸びまでの変形過程においても、変化は小さいが、引張強さの小さな試験片ほど水素中での均一伸びまでの変位量は大きくなっていることが示されている。

Fig.2-9 に大気中および水素中の SSRT 試験後の試験片外観を示す。大気中で試験を行った試験片は、引張強さの大きな試験片においても十分に絞られて破断しているのに対し、水素中で SSRT 試験を行った試験片はいずれもくびれが小さく、特に引張強さの大きな 1050 MPa class、1200 MPa class の試験片においては、くびれが認められるものの、非常に小さく緩やかになっている。また、1200 MPa class の試験片の破断面においては平坦性が高く、他の引張強さの横断面と異なり、脆性的に破壊している様子が認められた。

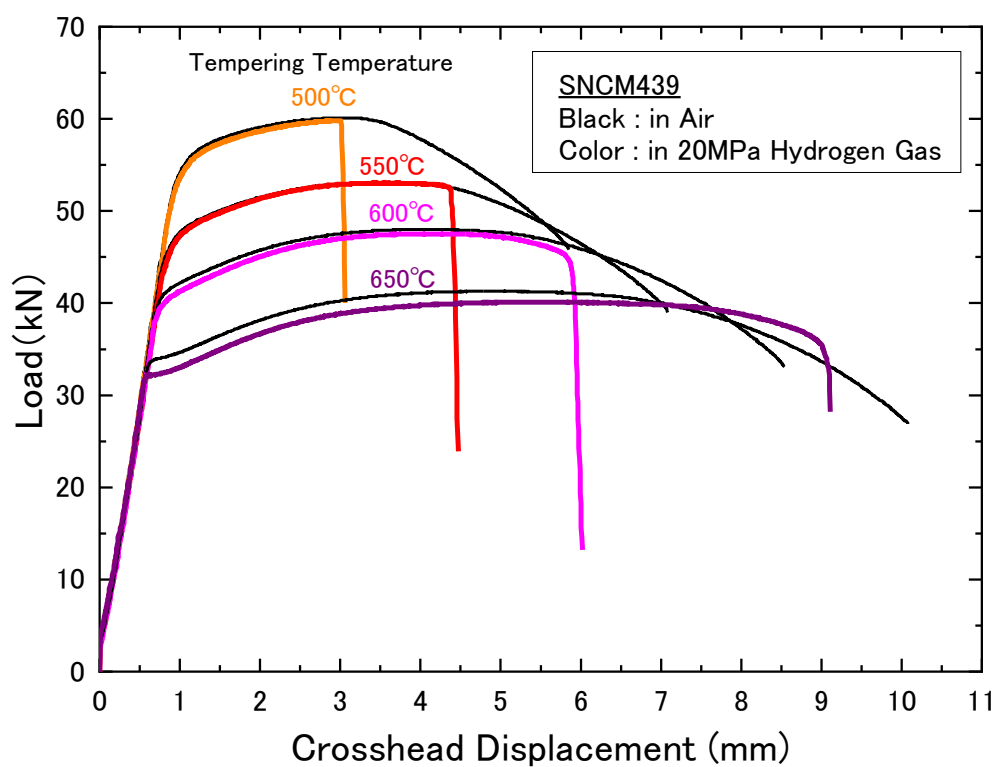


Fig.2-7 Load-Crosshead displacement curves of SNCM439 steels with various tensile strength.

Table 2-2 Mechanical properties of SNCM439 steels in air and in 20 MPa hydrogen gas.

Tempering Temperature (°C)	Test Environment	Y.S. (MPa)	T.S. (MPa)	E.I.*1) (%)	R.A. (%)	Y.R.	RTS	REL	RRA
500	Air	1072	1185	11	48	0.90	-	-	-
	Hydrogen	1072	1190	4	11	0.90	1.00	0.36	0.23
550	Air	920	1050	14	54	0.88	-	-	-
	Hydrogen	924	1056	8	17	0.88	1.01	0.57	0.31
600	Air	815	951	17	61	0.86	-	-	-
	Hydrogen	794	946	11	30	0.84	0.99	0.65	0.49
650	Air	663	812	21	67	0.82	-	-	-
	Hydrogen	641	798	19	40	0.80	0.98	0.90	0.60

*1) Elongation is calculated from crosshead displacement

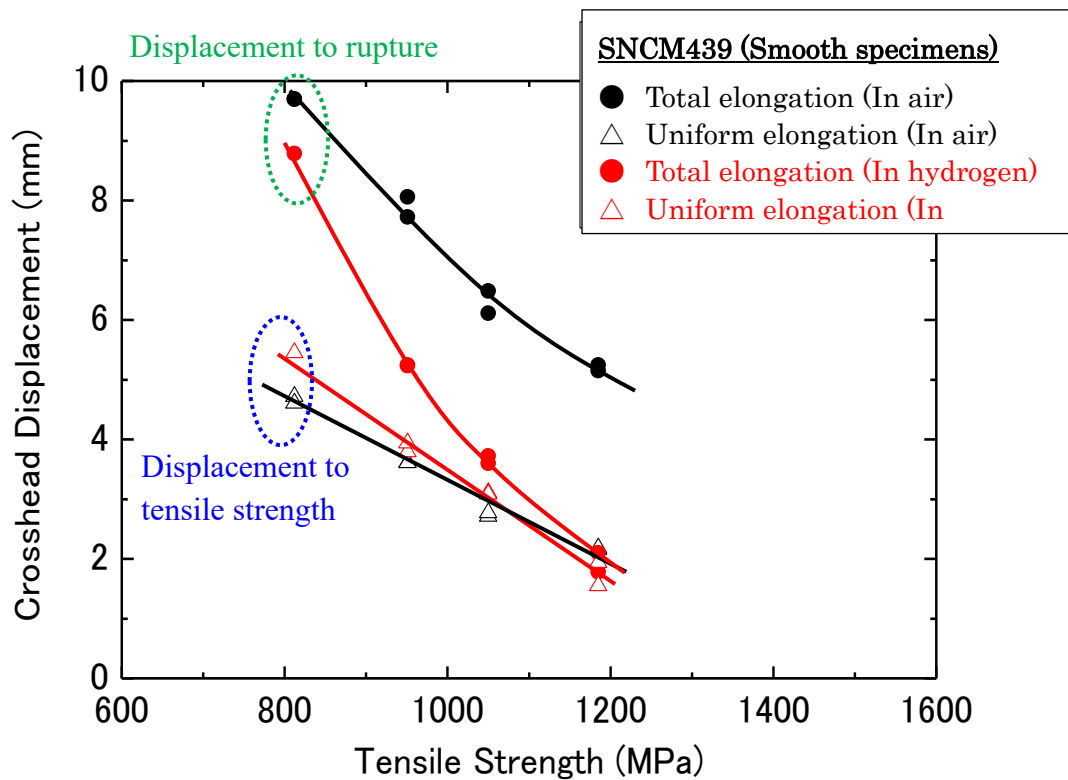


Fig.2-8 Effect of tensile strength on change in elongation.

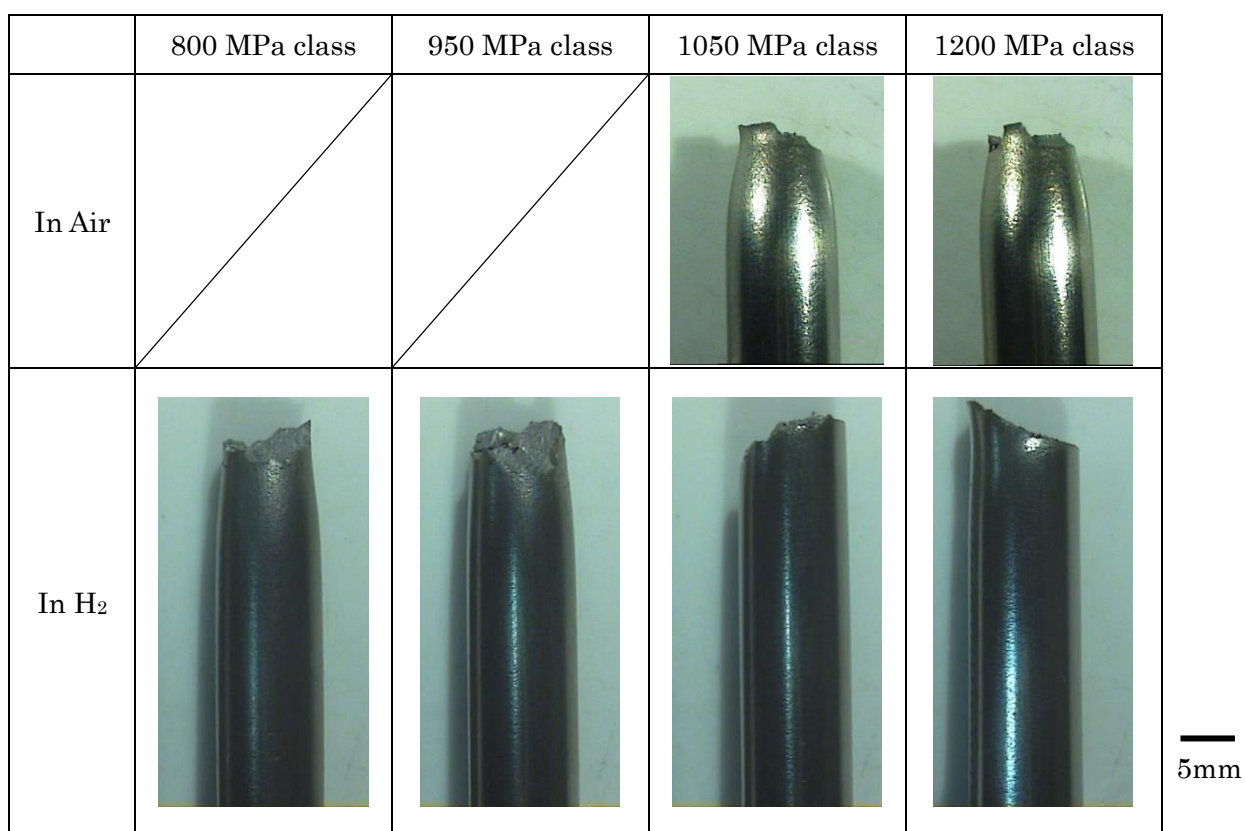


Fig.2-9 Shape of specimens after SSRT test.

2.3.2 破面観察結果

Fig.2-10～2-11 に大気中および水素中の SSRT 試験後の破面全体と破断部近傍を横から観察した結果を示す。大気中で試験した破面は、いずれも軸心部で垂直破断し周辺部で剪断破断しているカップアンドコーン型の破壊となっており、十分に絞られた後破断していることから水素中に比べ破面のサイズが小さくなっている。一方、水素中で引張試験を行った試験片破面は、大気中で試験を行ったものと明らかに異なる様相を示していることが分かる。水素中では、全ての引張強さの材料において大気中で認められた外周部の剪断型延性破面は観察されず、外周部の広い範囲で水素の影響を受けた破面が認められ、内部へと広がっている様子が観察された。外周部の水素の影響を受けた破面は、QC(Quasicleavage : 擬へき開)破面や IG(Intergranular : 粒界)破面となっており、いずれの試験片においても軸心部近くまで広がっており、外表面から破壊が進行していることがわかる。内部には水素の影響のない垂直破断部または最終的な急速破断部と考えられる MVC(Micro-void coalescence : 延性)破面も存在していた。引張強さの大きな 1200 MPa class においては 1 箇所を起点として内部に向かって粒界型破壊が広がっているのに対し、引張強さが小さくなるにつれ外周部の起点の数が増え、いくつもの箇所から擬へき開破壊が内部へ進行している様相が示されている。破断した試験片を横から観察した結果、水素中の試験片の表面にはき裂が認められ、引張強さが小さくなるにつれ表面で認められるき裂の数は多くなっており、破面観察における起点の数の傾向とも一致する結果となっている。

Fig.2-12～2-13 に、Fig.2-10～2-11 の破面の赤枠で囲った部位を拡大して観察した結果を示す。大気中の全ての試料において、軸心部の垂直破断部の破面はディンプルパターンを有する延性的破面であり、局部収縮（ネッキング）が発生したのち試験片軸心部で延性（micro-void coalescence : MVC）破壊を生じ、最後に試験片外周部ですべり面分離した剪断破面であった。一方、水素中の破面は、外周部の水素の影響を受けた部位を観察したものである。粒界形状の凹凸と比較的平坦な形状が混在しており、粒界型の凹凸は引張強さの大きなものほど明瞭であった。また、水素中で破断した破面の二次き裂は直線的で破面の表面には筋状の模様が認められている。

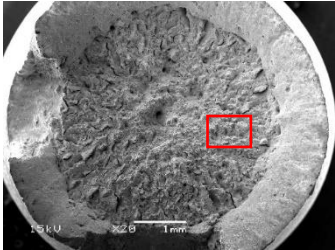
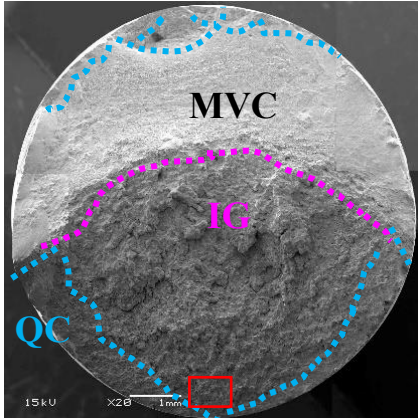
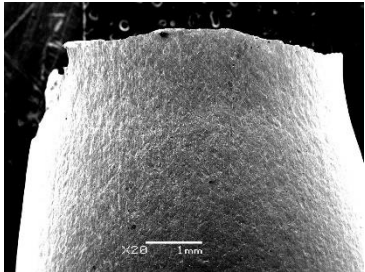
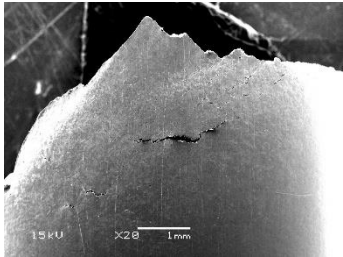
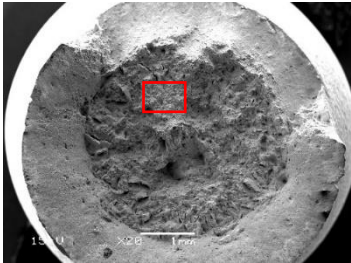
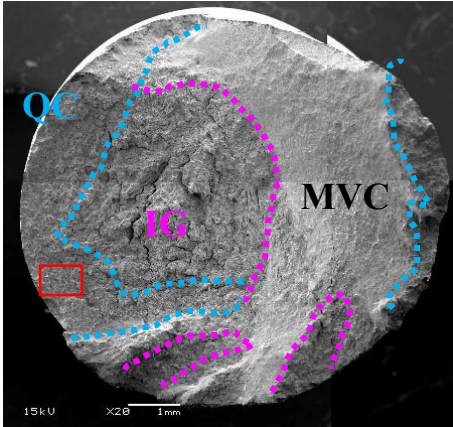
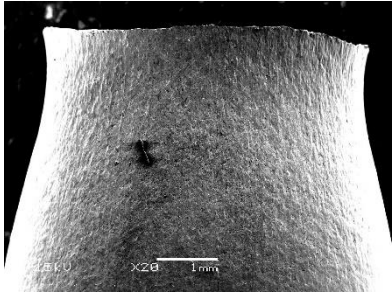
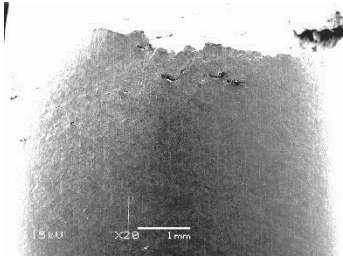
	In air	In hydrogen
1200 MPa class		
		
1050 MPa class		
		

Fig.2-10 SEM photographs after fracture of 1200 MPa class and 1050MPa class SNCM439 steels tested in air and hydrogen gas.

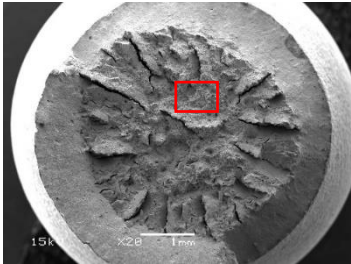
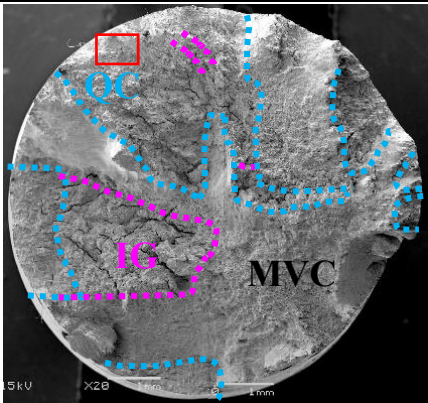
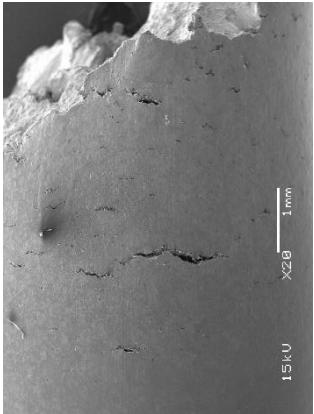
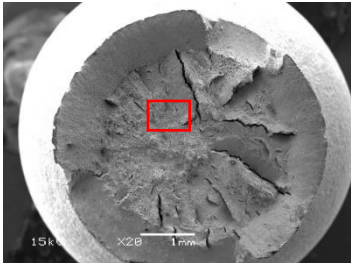
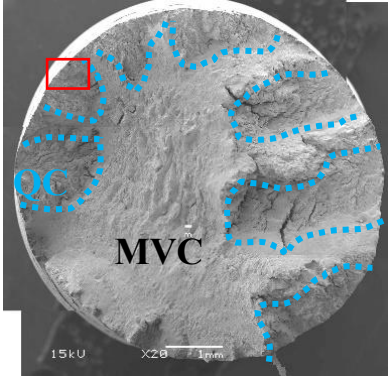
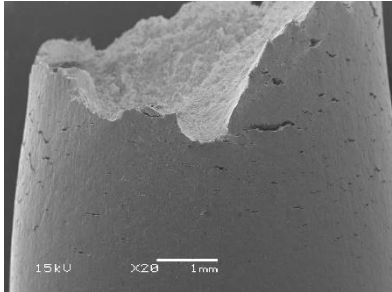
	In air	In hydrogen
950 MPa class		
		
800 MPa class		
		

Fig.2-11 SEM photographs after fracture of 950 MPa class and 800MPa class SNCM439 steels tested in air and hydrogen gas.

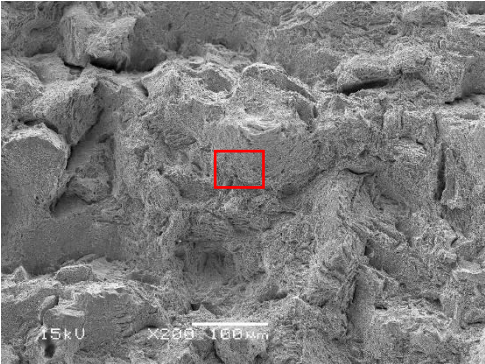
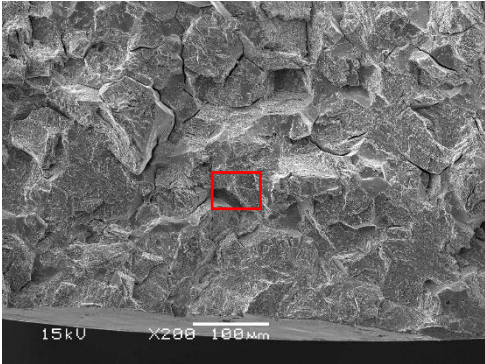
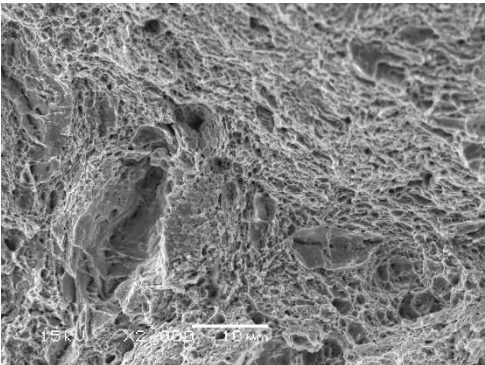
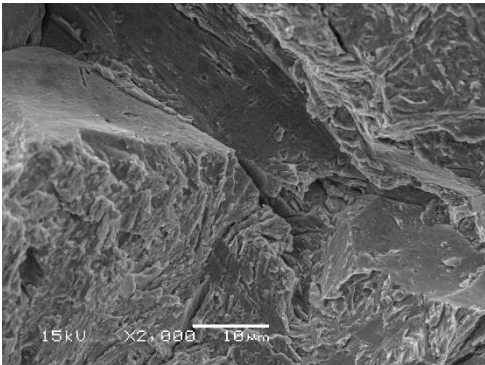
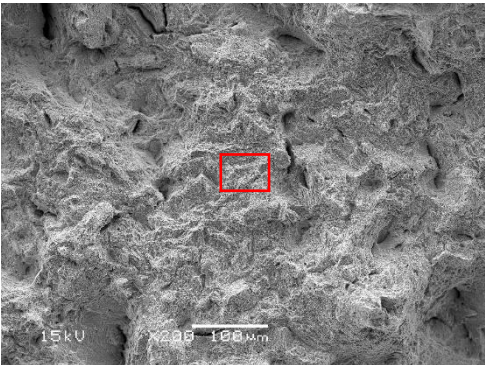
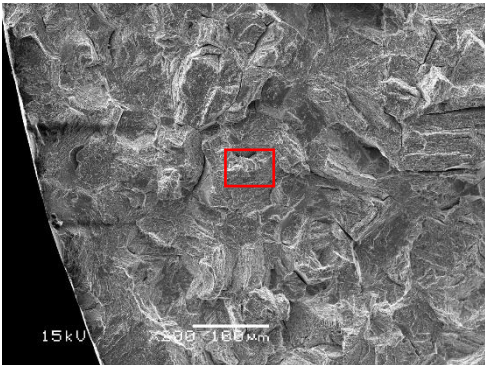
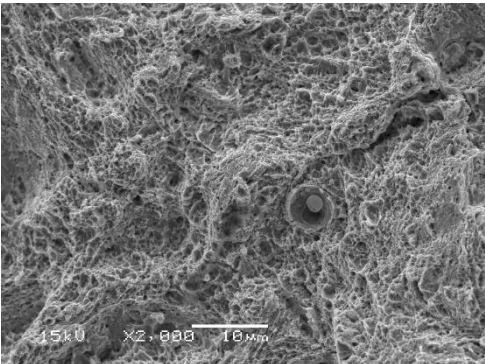
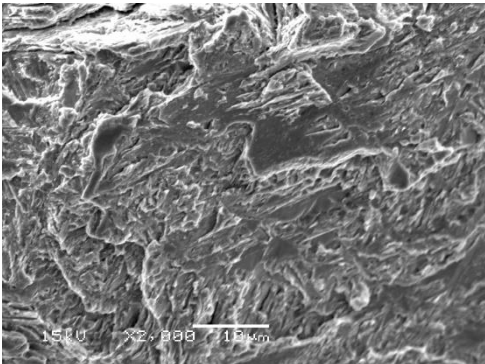
	In air	In hydrogen
1200 MPa class		
		
1050 MPa class		
		

Fig.2-12 SEM photographs of fracture surface of 1200 MPa class and 1050MPa class specimens.

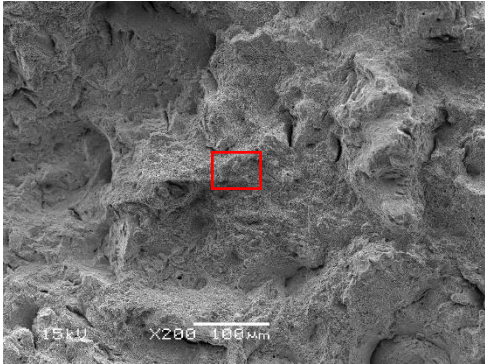
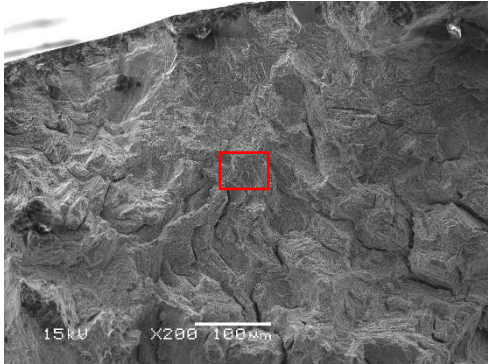
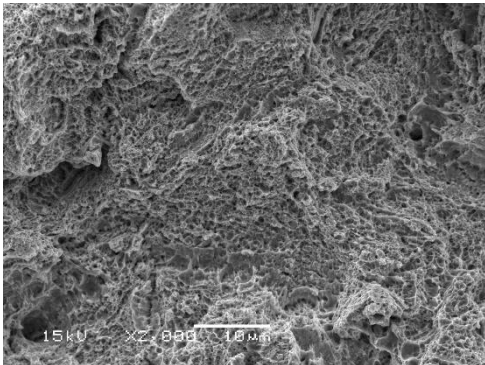
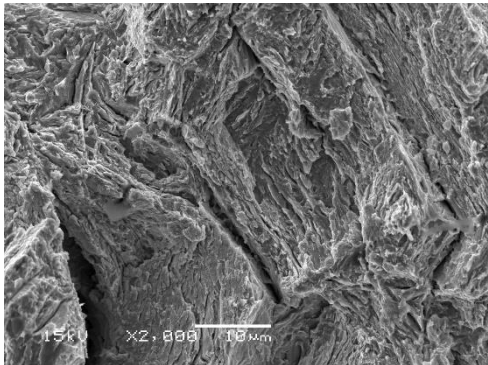
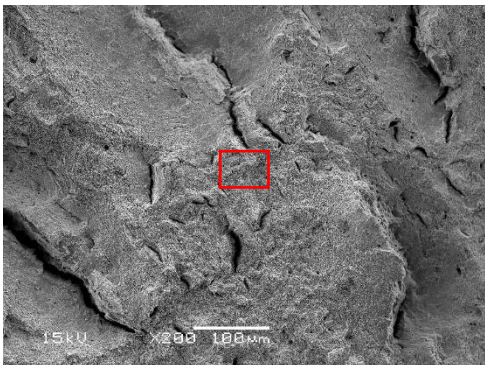
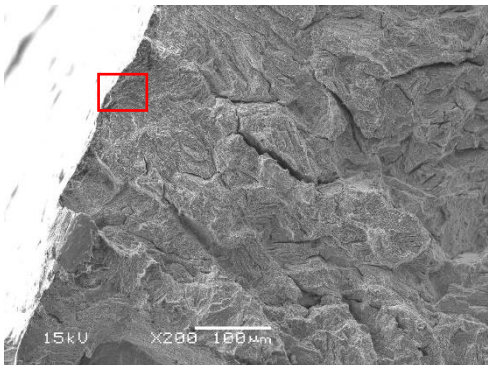
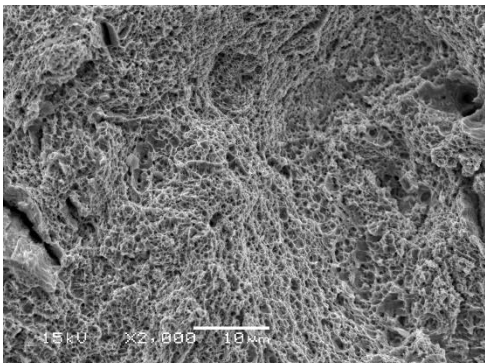
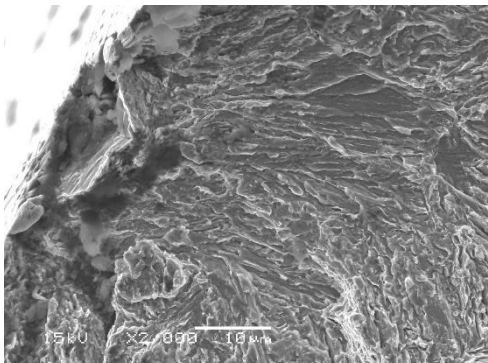
	In air	In hydrogen
950 MPa class		
		
800 MPa class		
		

Fig.2-13 SEM photographs of fracture surface of 950 MPa class and 800MPa class specimens.

2.3.3 微細組織観察結果

Fig.2-14 に透過電子顕微鏡（TEM）と走査透過電子顕微鏡（STEM）の明視野像観察結果を示す。TEM 像においては、1200MPa class はラス境界やブロック境界において黒いコントラストが線状に入っており炭化物の界面でのフィルム状析出や、マトリックス全体に高密度の転位が認められている。引張強さが小さくなるにつれ、境界上のコントラストの長さが短く分断され、800 MPa class においては境界上の黒いコントラストは球状化し、マトリックス内のコントラストも認められず転位密度も小さくなっていることがわかる。STEM 像では析出物がより明確に観察でき、1200 MPa class で境界上に細く長さを持って存在している様子が、1050 MPa class では一部が球状化し始め小さな析出物が並んでいる様子が、950 MPa class、800 MPa class と引張強さが小さくなるにつれ、球状化した析出物のサイズが大きくなり境界上の占有率が低くなっていることが認められている。

2.3.4 侵入水素量の分析結果

水素侵入と水素脆性の関係について調査するため、試験材の破断部近傍から試料を採取して水素量の分析を実施した。試験片の水素分析位置を Fig.2-15 に、その分析結果を Fig.2-16 に示す。破断した試験片の破面から 5 mm 間隔で切断し、破面からの距離が 0～5 mm の部分を A、5～10 mm までの部分を B、10～15 mm までの部分を C とした。水素分析は試料内に残留する水素を高周波加熱熱伝導度法で分析したものであり、拡散性水素は抜けているため、あくまでもその試料内部に安定して残留している水素濃度を平均化した定性的評価に留まるが、局部収縮の生じている破断部近傍には明らかに多くの水素の侵入が認められた。大気中試験片の場合、破断部近傍に限らずどの位置から採取した試料でも水素量は 0.2 ppm と低くほぼ同じ値を示したのに対し、水素中で試験した材料では、破断部近傍ほど高い水素量を示している。また、局部収縮量が大きい低強度材では高い水素量を示すのに対して、局部収縮量が小さく脆化の著しい高強度材では水素侵入量は僅かで、1200 MPa class 材においては、破断部においても大気中の値に近い水素侵入量であった。

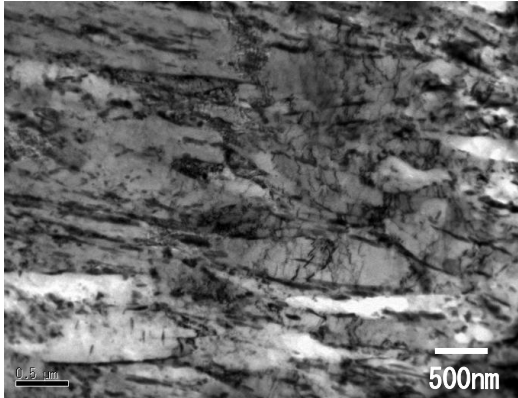
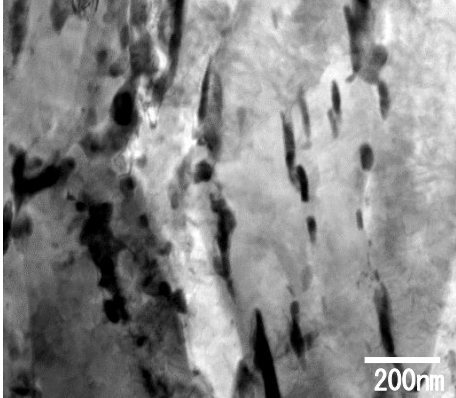
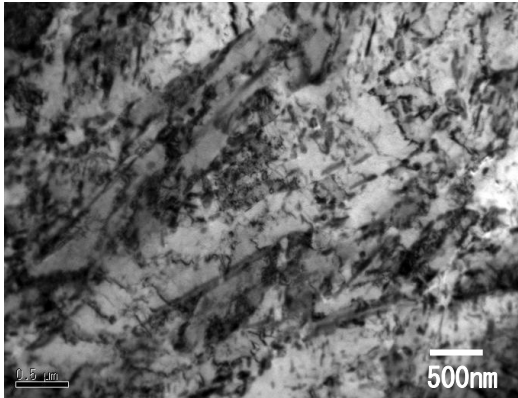
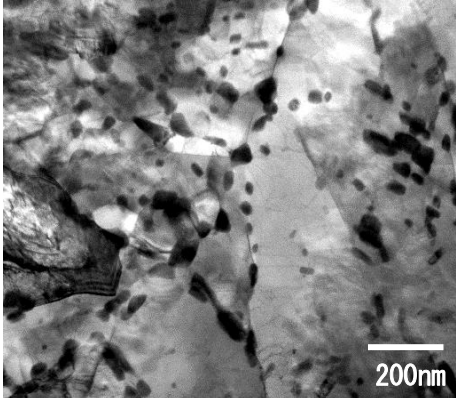
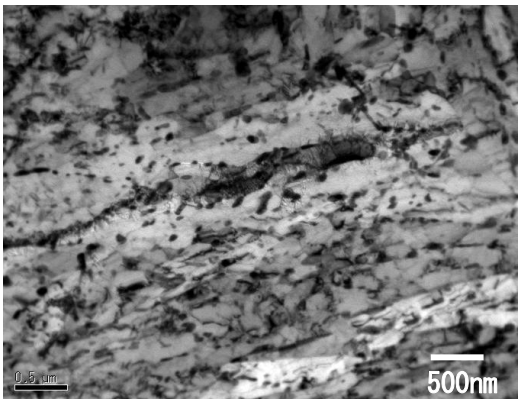
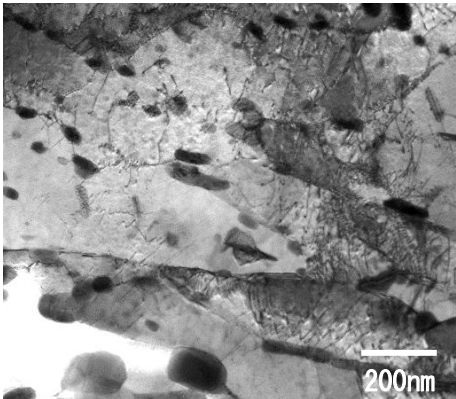
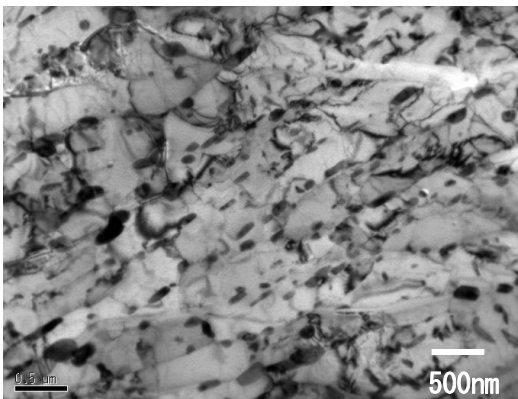
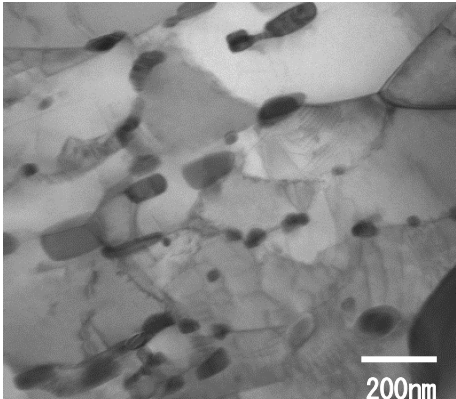
	TEM	STEM
1200 MPa class		
1050 MPa class		
950 MPa class		
800 MPa class		

Fig.2-14 Microstructure observation of SNCM439 with different tensile strength by transmission electron microscopy.

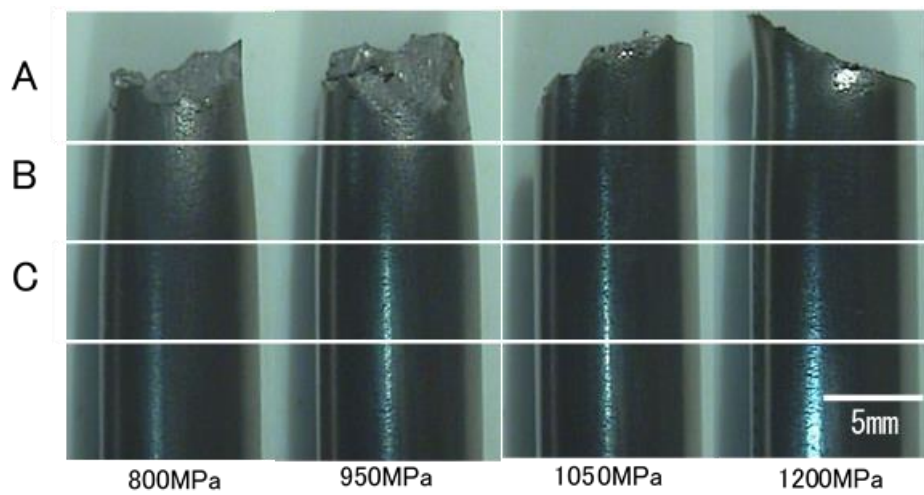


Fig.2-15 Hydrogen analysis position of specimens after tensile test.

(A Part; 0 – 5 mm from fracture surface, B Part; 5 – 10 mm from fracture surface,
C Part; 10 – 15 mm from fracture surface)

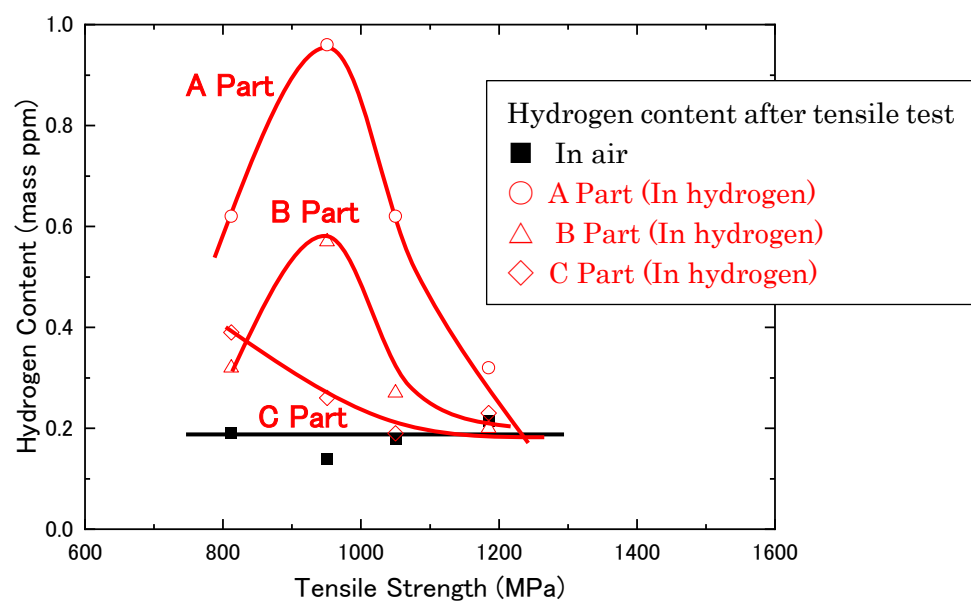


Fig.2-16 Results of hydrogen analysis of test specimens.

2. 4. 考察

2. 4. 1 塑性変形に対する水素の影響

水素中の引張試験では、強度によって破壊に至る様相が異なっているが、いずれも水素ガスと接する外表面からき裂が発生・伝播しており、き裂の発生起点となっている外周部では擬へき開破壊など水素脆性を示すものであった。SNCM439 鋼の高圧水素ガス中 SSRT 試験結果は、他の鋼種⁽²⁾と同様に、均一伸びを過ぎた局部収縮の段階から顕著に現れた。従来から知られている水素が内在する場合に出現する水素脆化(internal hydrogen embattlement)においても同様の現象が観察され HELP 説で説明できるとしており⁽³⁾、塑性変形が水素脆化と密接な関係があることは従来から報告されている水素脆化説と一致している⁽⁴⁻⁶⁾。

Fig.2-17 に大気中および水素中における常温の平滑 SSRT 試験における荷重-ストローク変位線図を、真応力-真ひずみ線図として求めた結果を示す。図中の△は、荷重 - 変位曲線における最大荷重点を示している。真応力-真ひずみ曲線は、降伏後から最大荷重点までの実測データから Hollomon のひずみ硬化式 2-1 を用いて、外挿して算出した。

$$\sigma = c \cdot \varepsilon^n \quad (2-1)$$

ここで、 c は真ひずみが 1 のときの真応力、 n は加工硬化指数である。

真ひずみを求めるにあたり、平滑 SSRT 試験において測定されたストローク変位を、30 kN までの範囲の測定値と試験片の平衡部長さや縦弾性係数から試験片変位とブルロッド変位に分け、試験片変位の値を算出した。また、別に実施した伸び計をつけて測定した大気中の引張試験の結果から、算出した試験片変位が妥当な値であることを確認している。

引張強さの大きな 1200 MPa class 材と 1050 MPa class 材の大気中および水素中の真応力-真ひずみ線図は、最大荷重点まではほぼ同一曲線を描き変形しているが、降伏後の水素中の曲線は大気中に比べわずかに低い荷重で変形し変形途中で破断している。引張強さが 950 MPa class、800 MPa class と小さくなるにつれ、水素中での降伏強さが大気中に比べ明らかに低い値となっており、早期に変形が開始していることが認められる。特に 800 MPa class 材では、降伏後の塑性変形過程において大きく低下しており明らかな軟化挙動が認められる。Tabata らは TEM によるその場観察で水素が転位運動を

助長すること⁽⁷⁾を示し、Birnbaur と Sofronis は有限要素法（FEM）の弾性計算により水素が固溶した場合の転位間や転位周辺の弾性応力場を計算し、水素が存在することで転位が他の転位から受けるせん断応力が低下すると報告⁽⁸⁾し、水素が存在することでより小さな応力で転位の移動が可能となることを示している。また、Wang らは密度汎関数理論（DFT）に基づき転位コア構造やパイエルス障壁におよぼす水素濃度の影響を解析し、刃状転位およびらせん転位のパイエルス応力と転位芯エネルギーは水素原子数の増加と共に減少すること⁽⁹⁾や、純鉄やフェライト鋼を用いて電解水素チャージ下で応力緩和試験を行うことで水素による転位の弾性シールド効果を調査し、水素濃度の増加と共に転位運動の障害となる短範囲の障害（固溶原子や転位間の斥力など）が減少すること^(10,11)を示しており、水素ガスと接している表面で転位の運動が促進され低い応力で動き出し降伏強さが低下することは妥当な結果と考えられた。

2.4.2 水素中の破壊に対する転位の影響

材料の引張強さの違いにより軟化挙動が異なる理由については、鋼中の微細構造や水素侵入量の違いによる転位運動に対する障壁の大きさが異なることが考えられる。800 MPa class 材においては、高温の焼戻しにより材料中の転位密度が小さいことに加え炭化物の球状化も進んでいることから転位移動のエネルギーが小さく転位の長距離移動が可能であり、雰囲気中に存在する大量の水素と接触することで転位運動が促進され大気中より低い応力で変形が発生し、鋼中に水素が運ばれることで安定化していた既存の転位も再稼働することで変形が大きく進行し、大気中と同等の引張強さを示した後で破断に至ったと考えられる。一方、引張強さの大きな 1050 MPa class 材や 1200 MPa class 材では、水素による明確な降伏強さの低下は観察されなかった。引張強さの違いは焼戻し温度の違いによって得られたものであり、Fig.2-14 で示したように転位密度や炭化物形態などの微細組織が大きく異なっている。引張強さの大きな試験片においても水素の影響として転位運動の障壁エネルギーが減少し転位の移動が促進されたとしても、転位密度が高いことから転位はすぐに固着され、既存転位は高密度で複雑に絡み合っているため転位を動かすためのエネルギー障壁が水素によるエネルギー低下効果以上に大きいことが考えられ、水素の影響がマクロ的な変化として認められず大気中と水素中で差が認められなかったと考えられる。

鋼中の水素濃度が増加することで転位運動が容易になることが報告^(9,10,11)されているが、引張強さの大きな材料ほど転位の移動が少なく鋼中へ運ばれる水素量も限られ少ないことが予想され、水素中においても降伏応力の低下は認められなかったと考えられる。

Fig.2-18 に、各引張強さに対する大気中および水素中における加工硬化指数 n の値の変化を示す。大気中と水素中ではほぼ同等の挙動を示し、水素中においても加工硬化を伴って変形し破断に至っていることが示された。また、水素中では大気中に比べ n 値が大きく、水素が存在することで転位の移動が促進し加工硬化しやすくなり、特に引張強さの小さな材料ほど大気中と水素中の差は大きく、より転位の移動が活発化していると考えられる。

Table 2-3 に、Fig.2-7 の平滑 SSRT 試験結果における最大荷重点と破断点の真応力と真ひずみの値を式(2-1)から算出した結果を示す。水素中では 1200 MPa class 材において最大荷重点と破断点の応力とひずみの値はほぼ同等であり最大荷重に到達直後に破断しているが、引張強さが小さくなるにつれ、最大荷重点を超えた後も応力・ひずみは増大し、破断に至っている。引張試験における最大荷重点は、一様伸びから局所変形に変わる値であり、局所的に応力集中し材料中にボイドが生成し始める塑性不安定の開始点を表していることから、引張強さが小さな材料で最大荷重点における真ひずみの値が大気中よりも水素中で大きくなっていることは、水素の影響で塑性不安定化する限界の真ひずみが大きくなり、より多くの転位移動を伴って破壊に至ると考えられる。

Table 2-4 に破断後の試験片から破面半径を測定した結果と、測定した半径を用いて式(2-2)から求めた破断部の真ひずみ ε の値を示す。

$$\varepsilon = 2 \cdot \ln(a_0/a) \quad (2-2)$$

ここで、 a_0 は試験片断面の初期半径、 a は破断面の半径である。

水素中においても破面半径は初期半径に比べ小さくなっており絞られてから破壊に至っているが、大気中に比べるといずれの試験片も大きな値となっており、十分に絞られる前に破断している。また、局所変形によりくびれの発生している破断部における真ひずみにおいても、大気中に比べ水素中で大きく減少しており、塑性変形限界の真ひずみが水素により低下している。

Fig.2-19 に、各試験片破断時の破断部における真応力を示す。横軸に Table 2-4 で示した真ひずみ発

生時の真応力を式(2-1)の Hollomon から求めた値を、縦軸に破断荷重と破断面半径から求めた破断部の真応力の値をプロットした。水素中の試験片はいずれの引張強さにおいても横軸と縦軸で一致した値を示した。式(2-1)で求めた Hollomon の式の加工硬化指数は、降伏後から最大荷重点までの実測値から転位の移動に伴う加工硬化の影響を求めていることから、水素中における破断は転位の移動に伴う加工硬化の影響でひずみ値が増大したことにより塑性変形の限界に達し破壊に至っていると考えられる。一方、大気中の試験片は、Hollomon の式より算出した横軸の応力値より実測の半径から求めた局所的な真応力の値がはるかに大きくなっている。一般的に大気中の引張試験における延性破壊では、くびれ開始と共に内部で空隙が生成・合体し、転位移動による加工硬化で塑性変形が限界に達した後も、表面では3軸応力状態となりくびれが進行し最終破断に至るため、局所変形領域の破断時の真応力が、Hollomon の式で算出される値より大きくなっていると考えられる。

Fig.2-10～11 で試験片の破断面近傍の平行部を観察した結果において、水素中においては表面にき裂の発生が認められ、破面観察の結果からは、水素中で引張試験を行った全ての試験片のき裂進展部で表層側に擬へき開破壊が先行して生じていることが認められている。これらの結果は、水素と接触している外表面からき裂が発生し破断していること、外表面で擬へき開破面が認められることからき裂が発生する過程において塑性変形の影響を大きく受けていること⁽¹²⁾を示しており、水素中の試験においては、水素による転位移動の促進と局所化で加工硬化が加速し、水素ガスと接する外表面でひずみの集積した部分ができることでき裂が発生し、雰囲気中に大量に存在する水素がき裂先端の応力集中部に供給されることにより水素の影響が加速し、早期破断に至ったものと考えられる。

水素中で転位の移動が促進されることに対して矛盾のない結果が得られているが、転位の移動度促進が必ずしもマクロ的な破壊を早期に引き起こすわけではなく、水素中での破壊メカニズムについては引張強さに達し局部収縮が発生した後の影響に着目することが必要と考えられた。水素が最大荷重点到達より前の均一変形段階で引張特性に与える影響が小さいことについては、松永らは 800 MPa class の Cr-Mo 鋼を用いて試験環境を切り替えた引張試験を行い⁽¹³⁾証明している。松永らが行った試験は、最大荷重点まで水素環境中で引張りその後窒素環境にして引張試験を続けたところ、水素の影響による伸び・絞りの低下は認められず最初から不活性ガス中で試験を行った場合と同じ引張

特性を示したが、水素環境と窒素環境を逆にして行った試験では伸び・絞りが顕著に低下し水素の影響が大きく認められることを報告している。つまり、水素中で均一伸びの段階までの変形では水素の影響はほとんど認められず、水素脆性は局部収縮過程以降の変形で顕著になるとしている。

2.4.3 引張試験における侵入水素量

Fig.2-16 で示された水素侵入量の分析結果は、試験後に安定して残留している非拡散性水素量の分析結果であることから、分析された水素量は塑性変形等により導入された空孔クラスターやセメントタイト界面に堆積した転位セルなど室温で放出されない強い水素トラップサイト^(14,15)となりうる欠陥の導入量と密接に関係していると考えられる。1200 MPa class 材で水素中試験後の破断部においても水素量が少ないことは、水素をトラップする欠陥が少なく、かつ鋼中に水素が十分に侵入する前に破断したためと考えられる。これは、塑性変形の影響の小さな粒界破壊⁽¹¹⁾が支配的であることや最大荷重点に達すると同時に破断し局部変形を伴わずに均一変形の段階で破断したため、欠陥導入量が少ない段階で水素の影響を受け破断していることが推測される。1050 MPa class、950 MPa class と引張強さが小さくなるにつれ破断部近傍の水素濃度が高くなっており、転位等により鋼中に水素が運ばれる量が多くなったことと、塑性変形が進行したことで欠陥の導入量も増えたことが考えられた。これは、Fig.2-10、Fig.2-11 に示した破面形態の観察結果において擬へき開破面の割合が 950 MPa class で高くなっていることとも関係していると思われ、水素の侵入は塑性変形を伴った擬へき開破面などの破壊モードとも関連性を有することが推察される。800 MPa class では、最大荷重点後の変形量が大きいにもかかわらず破断面近傍での水素量が低い値に留まっている。これは、試験片の広い範囲でクラックが発生していることから、広い領域で変形が進み領域 C においても水素量の増加が認められ局所的な水素量の増加が抑えられたためと推察している。大きな塑性変形を受けることで鋼中の水素量（水素トラップサイト）の増加が示されたが、侵入する水素量や塑性変形の大きさのみでは脆性の程度は決まらず、微細組織や応力・ひずみの大きさなどと密接に関連することが類推され、より詳細に調査する必要がある。

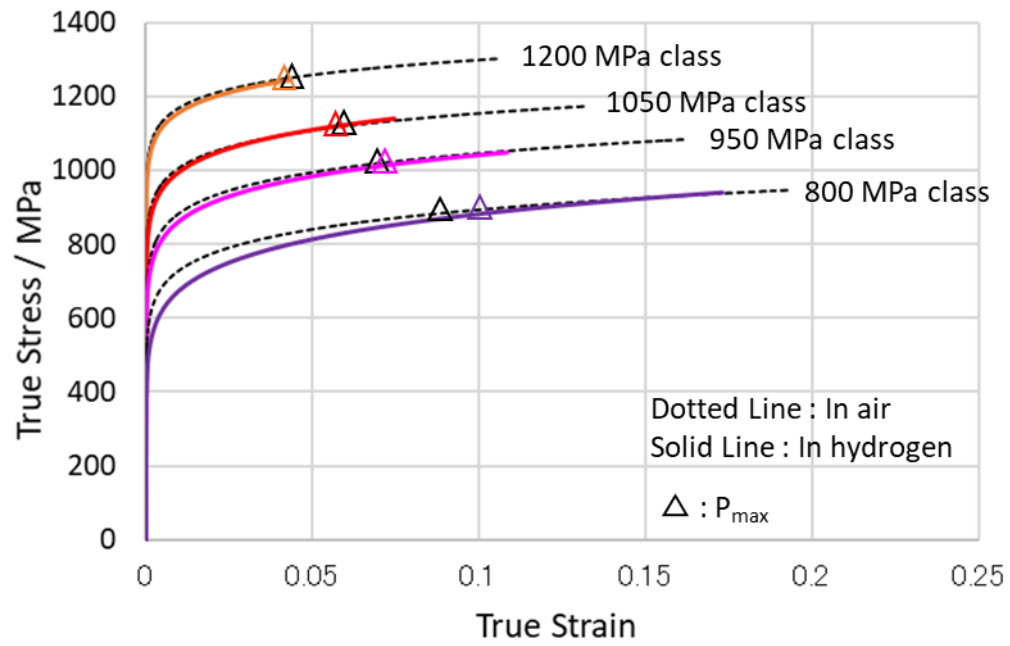


Fig.2-17 True stress-true strain curves approximated by Eq. (1) at the smooth specimens in air.

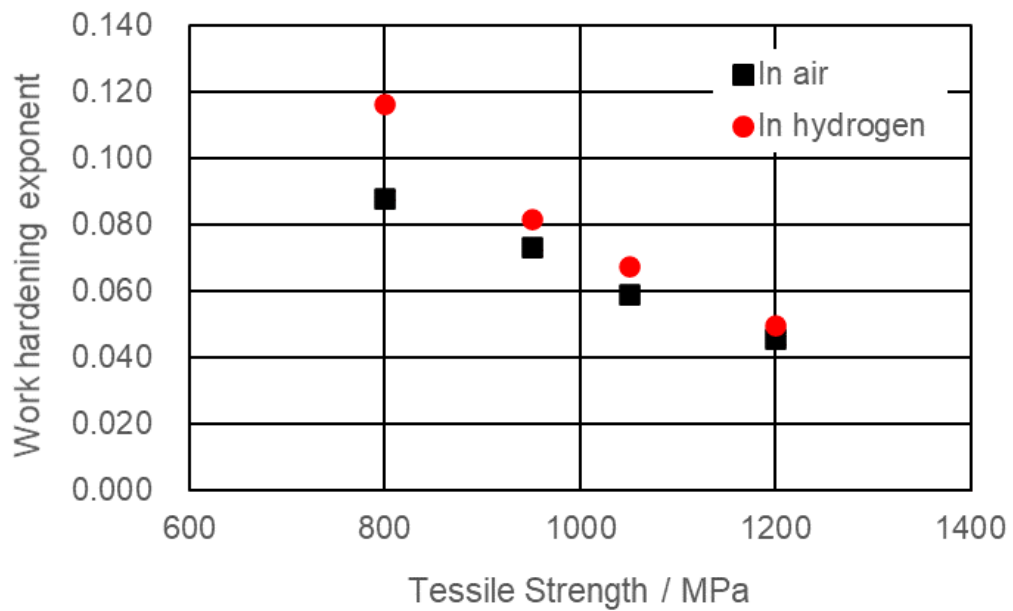


Fig.2-18 Effect of hydrogen on work hardening exponent.

Table 2-3 Results of true stress - true strain curves by fitting Eq. (2-1).

Strength level	Test environment	At the maximum load point			At the rupture point	
		Nominal stress (MPa)	True stress (MPa)	True strain	True stress (MPa)	True strain
1200 MPa class	Air	1185	1250	0.043	1302	0.106
	Hydrogen	1190	1241	0.041	1254	0.051
	Ratio (Hyd./Air)	1.00	0.99	0.95	0.96	0.48
1050 MPa class	Air	1050	1116	0.056	1174	0.132
	Hydrogen	1056	1115	0.054	1151	0.086
	Ratio (Hyd./Air)	1.01	1.00	0.96	0.98	0.65
950 MPa class	Air	951	1017	0.068	1084	0.162
	Hydrogen	946	1012	0.070	1058	0.121
	Ratio (Hyd./Air)	1.00	1.00	1.03	0.98	0.75
800 MPa class	Air	812	883	0.088	947	0.193
	Hydrogen	798	882	0.100	941	0.175
	Ratio (Hyd./Air)	0.98	1.00	1.14	0.99	0.91

Table 2-4 Radius of fracture surfaces and true stress at the fractured specimens.

Strength level	Test environment	After fracture	
		Radius (mm)	True strain
1200 MPa class	Air	2.87	0.667
	Hydrogen	3.77	0.118
1050 MPa class	Air	2.69	0.792
	Hydrogen	3.65	0.185
950 MPa class	Air	2.47	0.962
	Hydrogen	3.41	0.319
800 MPa class	Air	2.27	1.131
	Hydrogen	3.10	0.511

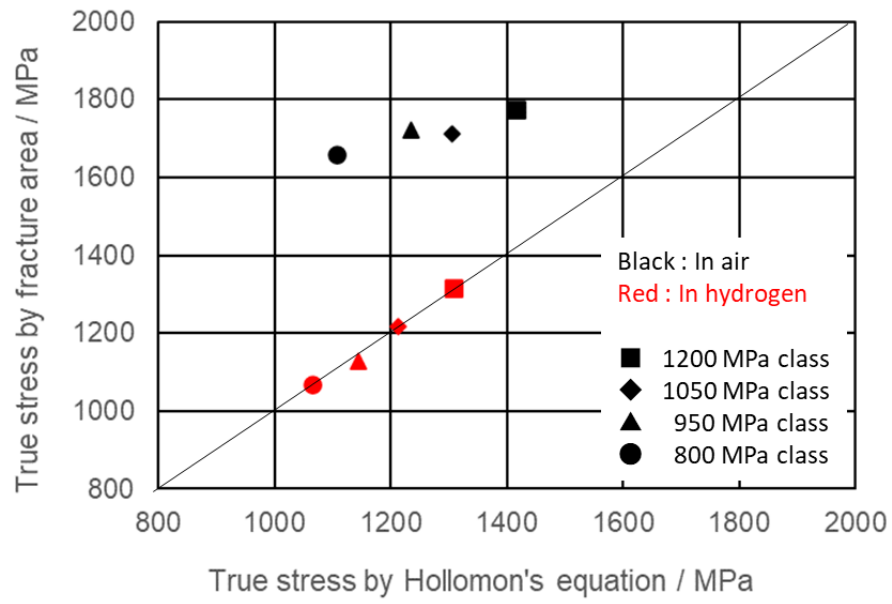


Fig.2-19 Comparison of true stresses at fracture point obtained by different calculation methods.

2.5. 第2章のまとめ

焼戻し熱処理温度によって引張強さを変えた SNCM439 鋼を用いて 20MPa の室温高圧水素ガス中で平滑 SSRT 試験を実施し、水素脆性の傾向を調べた結果、以下のことがわかった。

1. 水素中では、最大荷重点までの均一伸びの範囲では大気中と水素中で同等の挙動を示し引張強さも大気中と同等の値を示したが、最大荷重を超えた局部収縮の範囲で明らかな変化が認められ、延性低下や絞りの低下が認められた。引張強さの大きな材料ほど低下の割合は大きく、局部収縮段階の大きな塑性変形が加わることで水素の影響が顕著に現れた。
2. 大気中で試験した破面は、いずれもカップアンドコーン型の破壊であるが、水素中で試験した破面は、外周部で水素の影響を受けた破面が広がり、内部の最終破断面はディンプル破面であった。引張強さの大きな 1200 MPa class 材においては 1 箇所を起点として内部に向かって粒界型 (IG) 破面が大きく広がっているのに対し、引張強さが小さくなるにつれ外周部には起点の数が増え、いくつもの箇所から擬へき開 (QC) 破面が内部へ向かって広がっていた。しかし、粒界破面が支配的な 1200 MPa class 材においても、外周部においては塑性変形の影響を大きく受けた破面である擬へき開破面が生じていた。
3. 破断した試験片の破断部近傍の外表面を観察した結果、水素中の試験片の表面には破断に至っていない複数のき裂が認められ、き裂の数は引張強さが小さくなるにつれ多くなっていた。水素中の試験では、水素と接する外表面でき裂が発生し外表面から破壊が進行しているが、引張強さの大きな材料はき裂進展の抵抗が小さくき裂が発生した後一気に破壊が進行したのに対し、引張強さの小さな材料は水素中のき裂進展の抵抗が大きく、破壊が進行するまでにより大きな荷重の増加を必要とし、一気に破壊が進行しなかったためと考えられた。

4. 引張強さの小さな 800 MPa class 材、950 MPa class 材においては、大気中に比べ水素中で降伏強さが低下し、明らかな軟化挙動を示した。これは、十分な水素が存在する外表面において転位運動が促進され大気中より低い応力で転位の移動が開始したことと、転位運動により内部に水素が運ばれたことで水素による転位の弾性シールド効果が減少し内部においても転位の移動度が向上したことが要因と考えられた。一方、1050 MPa class や 1200 MPa class において軟化挙動が認められなかったのは、転位密度が高く転位が移動してもすぐに固着され内部への水素の供給が小さかったことや、水素によるエネルギー低減効果以上に複雑に絡み合った転位の障壁エネルギーが大きかったためと考えられた。
5. 水素中試験後の破断部近傍の水素分析の結果、一気に破壊の進行した 1200 MPa class 材は鋼中の水素量が少なく、大きな塑性変形等が発生する前かつ鋼中に水素が十分に侵入する前に破断したためと考えられた。引張強さが小さくなるにつれ破断部近傍の水素濃度が高くなっており、安定な水素トラップサイトが多く生成していることが示され、転位等により鋼中に十分な水素が運ばれ大きな塑性変形を受けて破断に至ったことが考えられた。800 MPa class は破断部近傍の水素量は少ないが破断部から離れた場所でも水素量の増加が認められ、試験片全体の水素濃度は 950 MPa class と同等であった。
6. Hollomon のひずみ硬化式を用いて算出した真応力-真ひずみ曲線の結果から、水素中においても加工硬化を伴って変形し、破断していることが示された。また、大気中より水素中では加工硬化指数が大きく、より多くの転位移動を伴って加工硬化が進行し、塑性不安定開始の限界真ひずみが水素中の方が大きいことがわかった。
7. 破断後の試験片破面の断面積と破断荷重から求めた破断時の真応力の値は、大気中では Hollomon の式の延長線上より大きな応力で破断しているのに対し、水素中では Hollomon の式の延長線上で破断に至っており、水素中では塑性変形の限界に達した時点で水素ガスと接する外表面にき裂が発生し、破断に至っていることを示唆していると考えられた。

水素の影響は、最大荷重点を超え局所変形が始まった後（応力集中が発生した後）で急激に表れ、大気中に比べ水素中では早期に破断に至ることがわかったが、水素脆性に対する塑性変形の影響についてより明確にするため、塑性変形箇所を限定し定量的な評価可能な切欠付き引張試験による試験を次章で実施した。

第2章の参考文献

- (1) Y. Wada, R. Ishigaki, Y. Tanaka, T. Iwadate and K. Ohnishi: Proceedings of PVP2007 Pressure Vessels and Piping Division Conference, PVP2007-26535 (2007) <https://doi.org/10.1115/PVP2007-26535>
- (2) M. Imade, S. Fukuyama, L. Zhang, M. Wen and K. Yokogawa: 日本金属学会誌, 69 (2005), 190-193
<https://doi.org/10.2320/jinstmet.69.190>
- (3) S. Matsuoka, N. Honma, H. Tanaka, Y. Fukushima and Y. Murakami: 日本金属学会誌, 70 (2006), 1002-1011
<https://doi.org/10.2320/jinstmet.70.1002>
- (4) M. Nagumo: 鉄と鋼, 90 (2004), 766-775
https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.90.10_766
- (5) M. Nagumo: 材料と環境, 56 (2007), 343-352
<https://doi.org/10.3323/jcorr.56.343>
- (6) M. Nagumo: 材料と環境, 56 (2007), 382-394
<https://doi.org/10.3323/jcorr.56.382>
- (7) T. Tabata and H.K. Birnbaum: Scr. Metall., 17 (1983), 947-950
[https://doi.org/10.1016/0036-9748\(83\)90268-5](https://doi.org/10.1016/0036-9748(83)90268-5)
- (8) H.K. Birnbaum and P. Sofronis: Mater. Sci. Eng. A, 176 (1994), 191-202.
[https://doi.org/10.1016/0921-5093\(94\)90975-X](https://doi.org/10.1016/0921-5093(94)90975-X)

- (9) S. Wang, N. Hashimoto, and S. Ohnuki: Scientific Reports, Materials for Energy and Catalysis, 3 (2013),
Article number: 2760
<https://doi.org/10.1038/srep02760>
- (10) S. Wang, N. Hashimoto and S. Ohnuki: Mater. Sci. Eng. A, 562 (2013), 101-108
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.10.100>
- (11) S. Wang, N. Hashimoto, Y. Wang and S. Ohnuki: Acta Mater., 61 (2013), 4734-4742
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.05.007>
- (12) C. D. Beachem: Metallurgical Transactions, 3(1972),437-451
<https://doi.org/10.1007/BF02642048>
- (13) H. Matsunaga, M. Yoshikawa, H. Itoga, J. Yamabe, S. Hamada and S. Matsuoka: 第 168 回鉄鋼協会周
期講演大会「鋼の機械的特性に及ぼす水素の効果とその評価」シンポジウム予稿集, (2014)
- (14) K. Takai, G. Yamauchi, M. Nakamura and M. Nagumo: 日本金属学会誌, 62 (1998), 267-275
https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.62.3_267
- (15) K. Takai: 材料と環境, 60 (2011), 230-235
<https://doi.org/10.3323/jcorr.60.230>

第3章 切欠引張特性に及ぼす水素の影響

3.1. 緒言

第2章の平滑引張試験において、高圧水素ガス環境下では均一伸びを示す塑性変形状態までは明確な脆性的な挙動を示すことはなく、更に大きな塑性変形が加わった局部収縮の段階に入ってから顕著な脆性を示すことが明らかとなった。このことを考慮し、高圧水素ガス環境下における水素脆性挙動と塑性変形との関係をより詳しく調査するため、塑性変形領域を集中させ水素脆化の影響を調査することを目的に、平滑と同一材料を用いた切欠試験片を作製し、高圧水素ガス環境下の引張試験を実施した。

3.2. 実験方法

試験に用いた材料は、第2章で評価した材料と同じ JIS G 4053 SNCM43 を用い、引張強さは、焼戻し温度を変えることで変化させた。

Fig.3-1 に切欠引張試験片の形状を、Fig.3-2 に試験片外観を示す。切欠引張試験片は、主鍛造方向に対し平行に採取し、平行部径を $\phi 8\text{mm}$ 、平行部長さを 45mm とした平滑試験片の平行部中央に、 $\phi 4\text{mm}$ の V 型環状切欠溝加工を施し、切欠底半径を $\rho=0.07\text{mm}$ 、 $\rho=0.15\text{mm}$ 、 $\rho=0.60\text{mm}$ とし、Peterson の図⁽¹⁾から求めた応力集中係数をそれぞれ $K_t=4.6$ 、 $K_t=3.3$ 、 $K_t=1.8$ とした。使用した試験装置は、第2章の平滑引張試験で用いた装置と同じ装置を用い、水素ガスの置換方法等も同じ手順で実施した。大気中および 20 MPa 水素ガス中の室温切欠引張試験は、クロスヘッド速度 0.002mm/s で実施した。

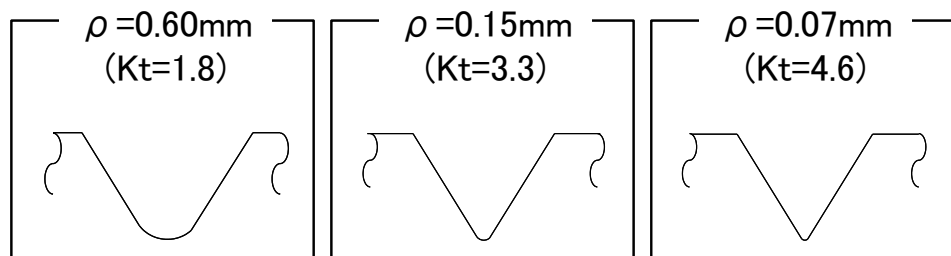
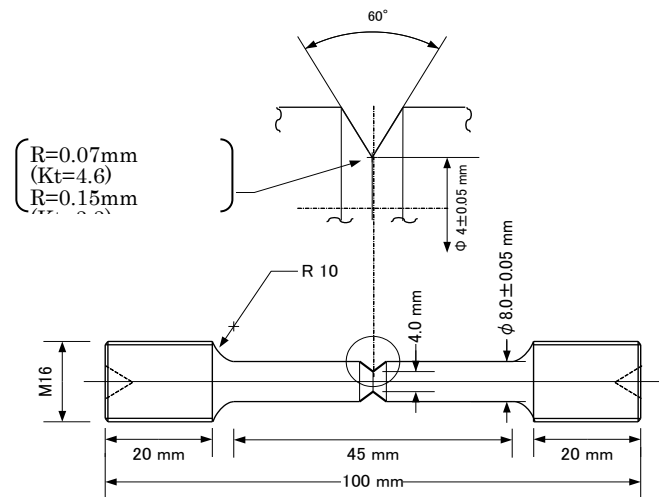


Fig.3-1 Dimension of notched tension test specimens.

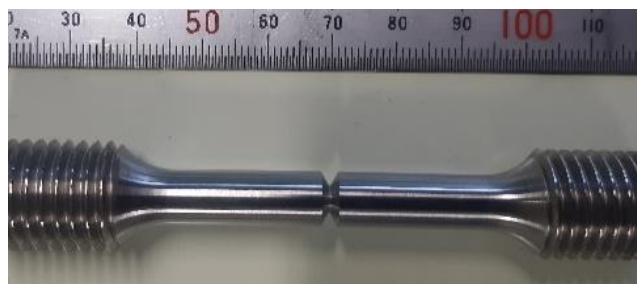


Fig.3-2 Shape of notched specimen.

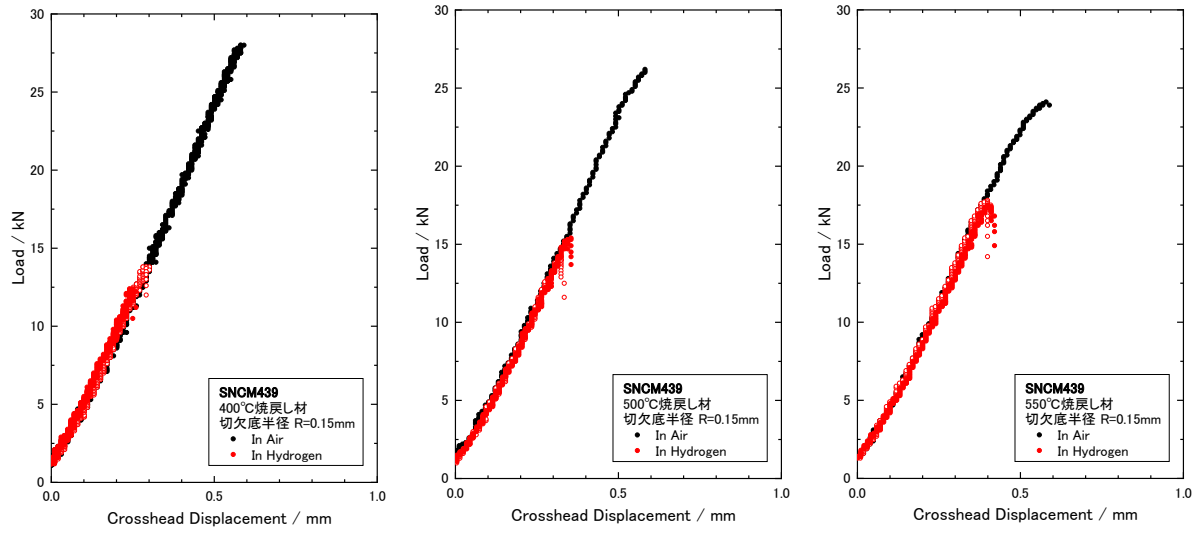
3.3. 引張強さの影響に関する結果と考察

3.3.1 切欠引張試験結果

Fig.3-3 に、切欠底半径 $\rho=0.15\text{mm}$ 、応力集中係数 $K_t=3.3$ の切欠引張試験結果を示す。いずれの試験片も、水素中においては大気中で荷重が直線的に増加している途中で破断し、大気中に比べて水素中の切欠引張強さは低下した。800 MPa class および 950 MPa class の試験片では、大気中の曲線から離れた後わずかに荷重が増加して最大荷重に到達し破断しているが、1050 MPa class より大きな試験片では、いずれも大気中で直線的に増加している線上で最大荷重に到達し、破断に至っている。

Fig.3-4 に大気中の引張強さに対する切欠引張強さを評価した結果を示す。横軸に大気中における引張強さ、縦軸に大気中および水素中における切欠引張強さを取り、切欠による応力集中の影響を引張強さとの関係で示したものである。大気中においては引張強さが大きくなるほど切欠引張強さも大きくなるが、水素中においては引張強さが 1000 MPa 程度で切欠引張強さのピークを迎え、1050 MPa class では切欠引張強さの低下が認められ、引張強さの増大とともに水素中切欠引張強さは更に低下し、水素脆性の影響が大きくなることがわかった。

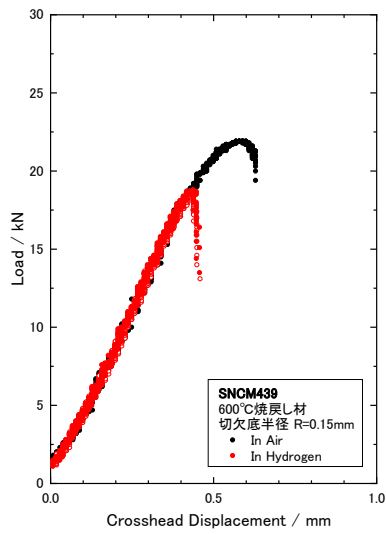
Fig.3-5 に、大気中切欠引張強さに対する高圧水素ガス環境中切欠引張強さの比を大気中の平滑引張強さに対してプロットした結果を示す。全ての強度領域において 1.0 を下回り水素ガスの影響による脆化が生じており、引張強さの増加に伴いその影響が大きくなっていることが示された。特に引張強度が 1000MPa を超えると急激に切欠引張強さの比が低下し水素の影響が大きく表れており、1200 MPa を超えたところで大気中の切欠引張強さに対して水素中の切欠引張強さが約半分の値にまで低下していた。



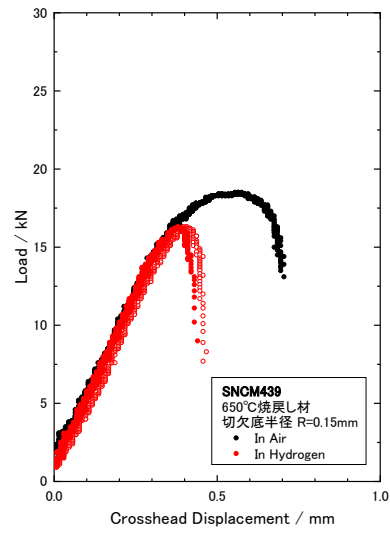
(a) 1450 MPa class

(b) 1200 MPa class

(c) 1050 MPa class



(d) 950 MPa class



(e) 800 MPa class

Fig.3-3 Load-displacement curves in notched tensile tests with $K_t=3.3$ specimens in air and in hydrogen.

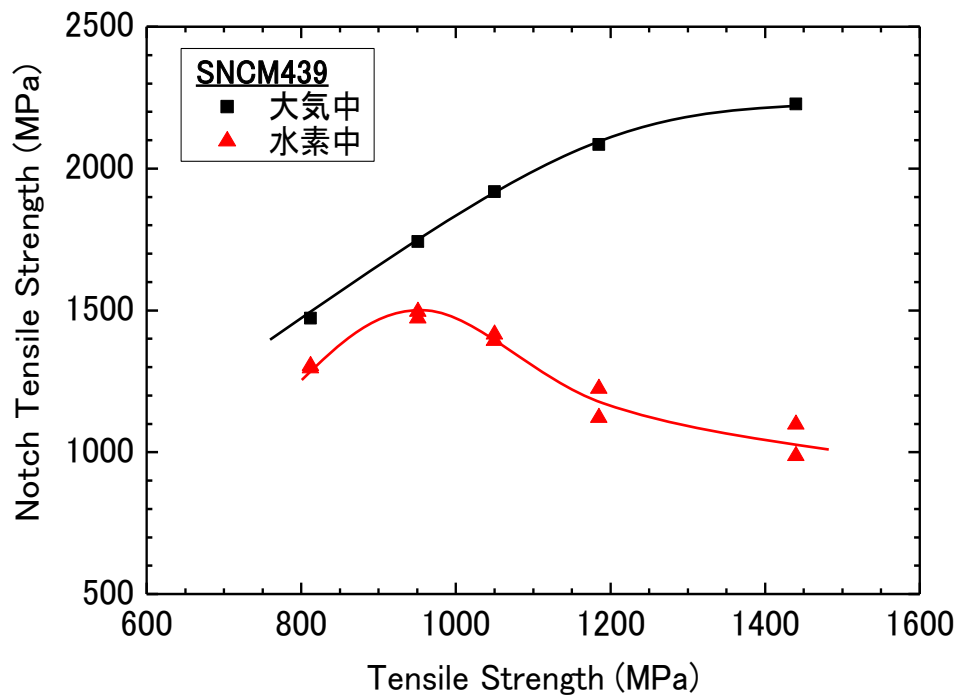


Fig.3-4 Effect of tensile strength on notched tensile strength in air and in hydrogen.

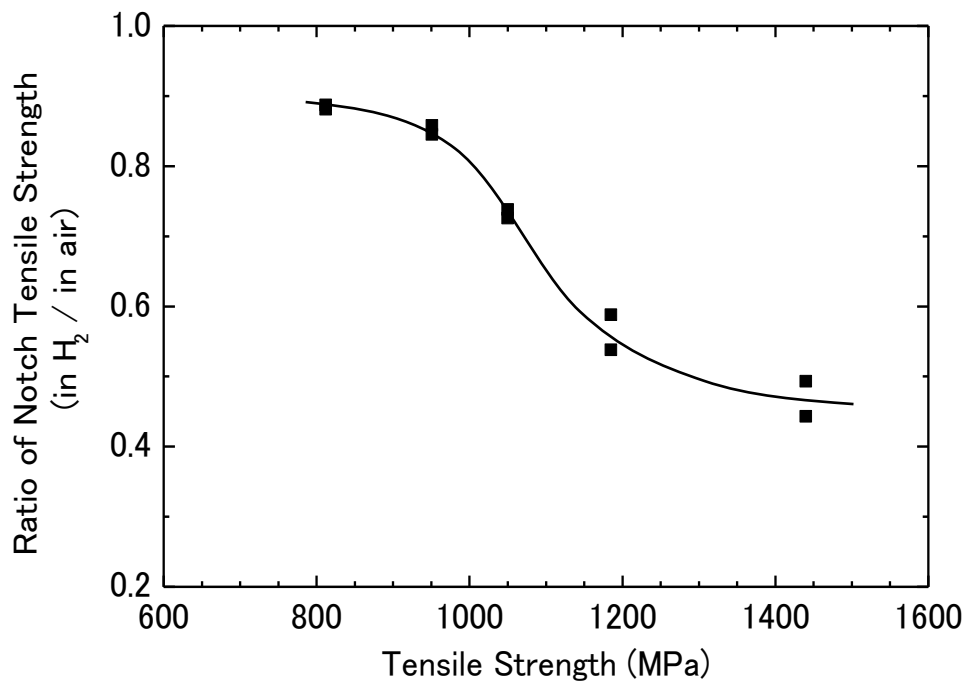


Fig.3-5 Effect of tensile strength on ratio of notched tensile strength in hydrogen.

3.3.2 破面観察結果

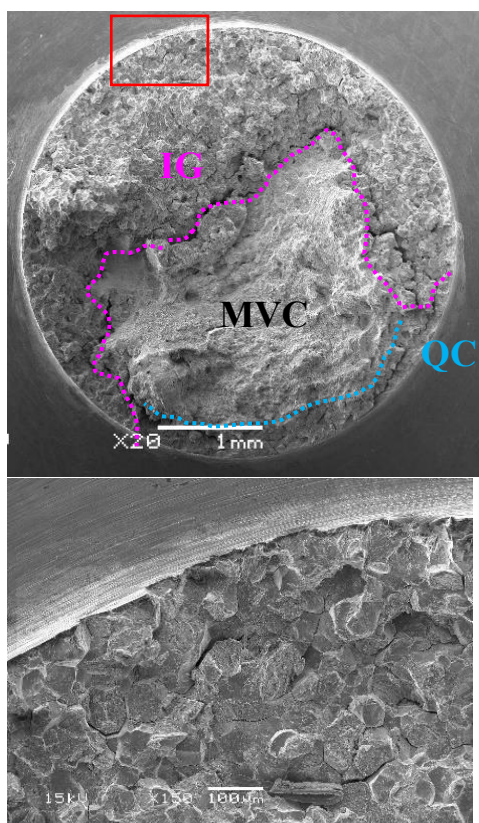
水素ガス中切欠引張試験後の破面の SEM 写真を Fig.3-6 に示す。図には、支配的な破面形態として、ディンプルの存在する延性破面である Microvoid coalescence (MVC) 破面、筋状に模様が入っている比較的平坦な破面である Quasicleavage (QC) 破面、粒界形状が認められる Intergranular (IG) 破面に分けて表示した。水素中の試験においては切欠底表面で水素の影響を受けた破面が広がり、試験片内部で水素の影響をほとんど受けていないディンプル破面である MVC 破面が広がっており、切欠底で水素の影響を受けき裂が発生・進展し破断したと考えられた。切欠引張試験においても、平滑試験片と同様に引張強さが大きくなると IG 破面が支配的であり、その割合は引張強さが大きなものほど破面の広い範囲に広がると共に広がりが偏っている様子が認められた。1200 MPa class、950 MPa class の破面においては、粒界に沿った割れと考えられる 2 次クラックが破面内に多数認められているが、QC 破面が支配的な 950 MPa class や 800 MPa class 材の破面では、破面内の 2 次クラックは少なくなった。

水素ガス中切欠試験片の破面形態を材料の引張強度との関係で整理したものを Fig.3-7 に示す。脆化の程度が小さい 800 MPa class 材、950 MPa class 材では IG 破面は極めて少なく QC 破面が支配的な擬へき開型による脆化であるのに対し、引張強さが 1000MPa を超え脆化の程度が大きくなるに IG 破面の占める割合も大きくなり、それに対応して QC 破面は減少し、IG 破面が支配的な粒界型による脆化にシフトしていることが示された。

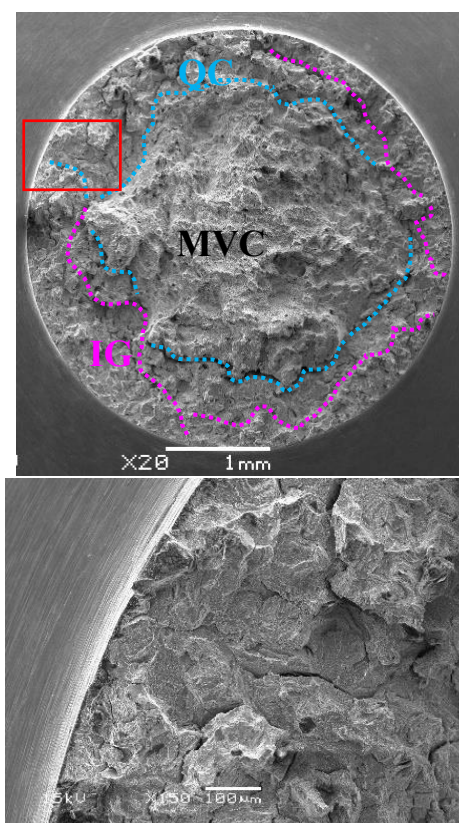
3.3.3 引張強さに対する水素の影響

水素中で引張強さの増大とともに水素中切欠引張強さが低下する傾向は、従来から報告されてきたデータ⁽²⁻⁴⁾とも一致しており、本試験においては水素中で粒界破面が認められる段階で水素の影響が顕著に表れ、粒界破面率の増加と連動し切欠引張強さも低下していた。Fig.3-3 の水素中切欠引張試験の結果では、950 MPa class より引張強さの大きな試験片では線形的に荷重が増加している段階で切欠引張強さに達し直ちに破断に至っていることから、き裂進展による影響を反映している破面形態の割合そのものが切欠引張強さと直接関連するものではないが、破面形態に影響を与える因子が水素中の切欠引張強さと関連性があると考えられた。第 2 章において示された、水素脆性が塑性変

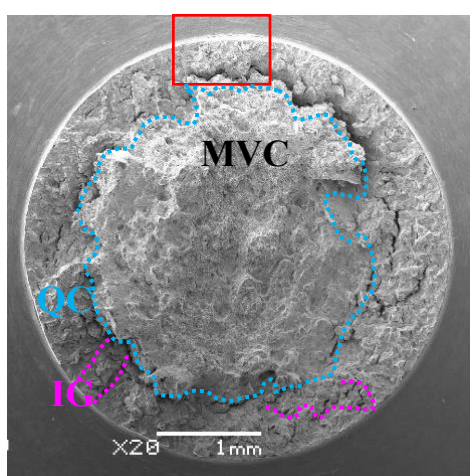
形と強く関係し、水素が塑性変形を促進させ破壊を助長させるとの考えに基づくと、Fig.3-8 に示すように破面形態はき裂先端の応力状態に大きく影響を受ける⁽⁵⁾と考えられる。そこで、応力やひずみと水素脆性との係わりについてより詳細に検討するため、応力集中係数を変化させた試験を行った。



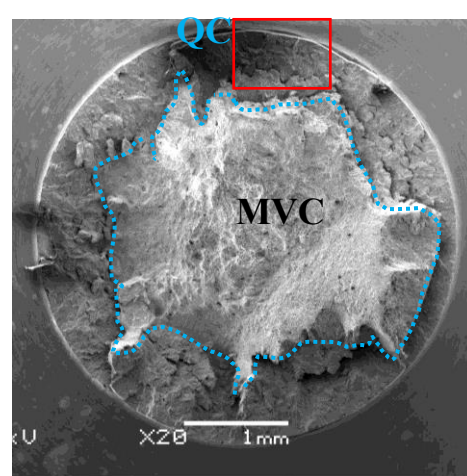
(a) 1200 MPa class



(b) 1050MPa class



(c) 950 MPa class



(d) 800MPa class

Fig.3-6 Fracture surface of notched specimen failed under gaseous hydrogen.

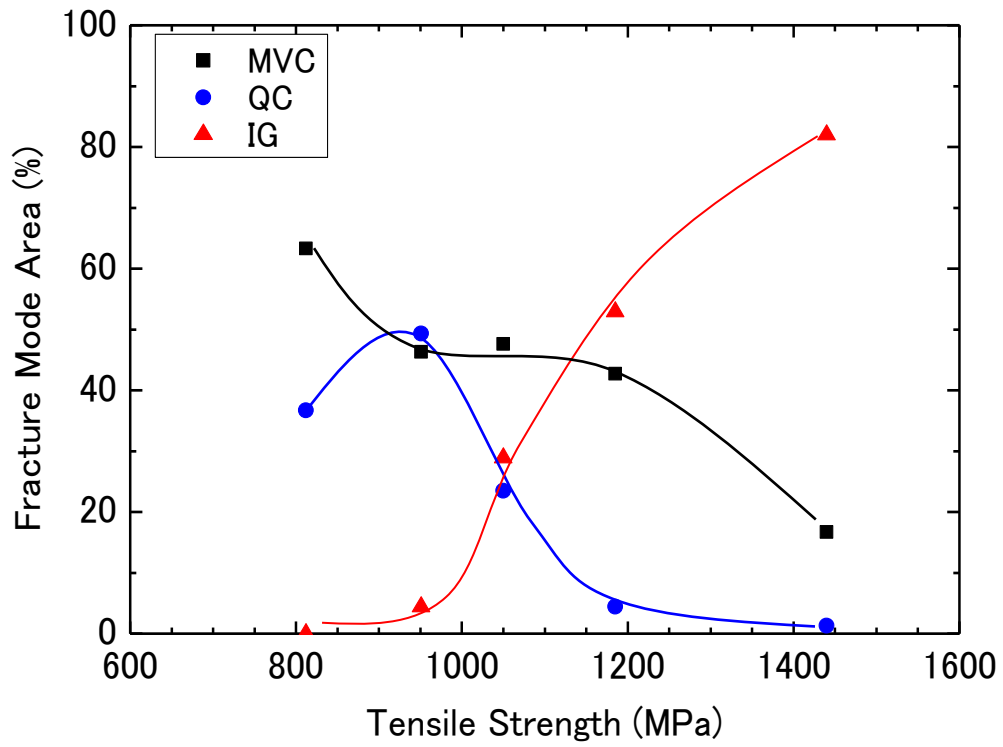


Fig.3-7 Effect of tensile strength on fracture mode at notched specimens.

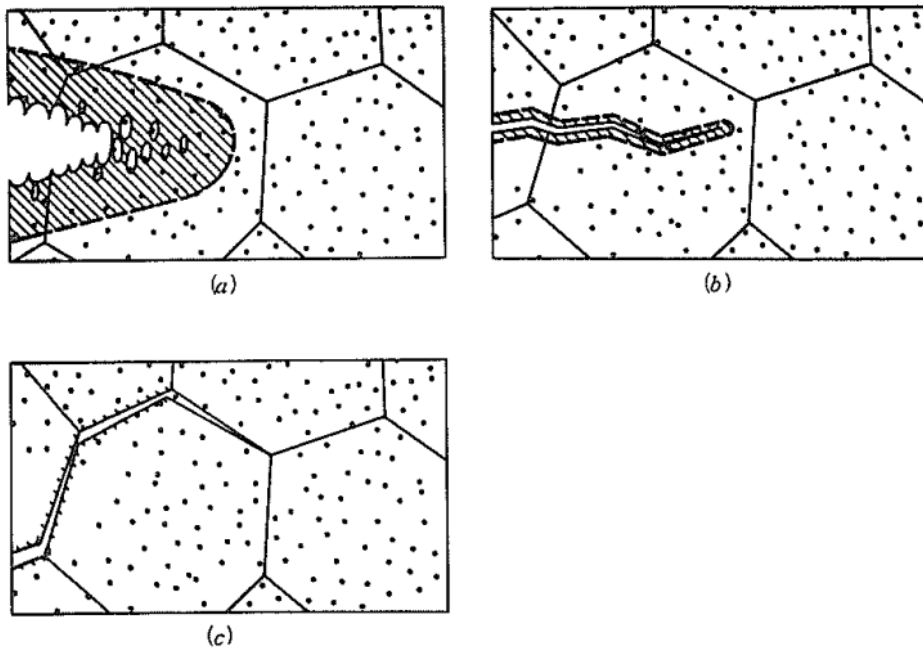


Fig.3-8 Microscopic fracture models of the changing stress intensity factor (K) and concomitant changing cracking rate. (a) High K , MVC; (b) intermediate K , QC; (c) low K , IG. ⁽⁵⁾

3.4. 応力集中係数の影響に関する結果と考察

3.4.1 応力集中係数の異なる切欠引張試験結果

Fig.3-9 に切欠底半径 0.60 mm、応力集中係数(K_t)1.8 の大気中および水素ガス中における荷重－クロスヘッド変位曲線を示す。いずれの試験においても、水素中では、大気中の曲線の途中で最大荷重点に到達し破断に至っている。引張強さが 1200 MPa class の水素中においては、荷重が直線的に増加している領域で最大荷重点に到達し、その後急激な応力低下が認められる。引張強さが 1050 MPa class より小さな試験の水素中においても最大荷重点に到達後応力低下し破断するが、引張強さが小さくなるにつれ大気中と水素中の最大荷重点の差が小さくなり、最大荷重点に到達後の応力低下時の変形の程度も大きくなっている。水素中の最大荷重点の大きさは、いずれの引張強さにおいても Fig.3-3 で示された $K_t=3.3$ の大気中および水素ガス中の最大荷重点より低い値であった。

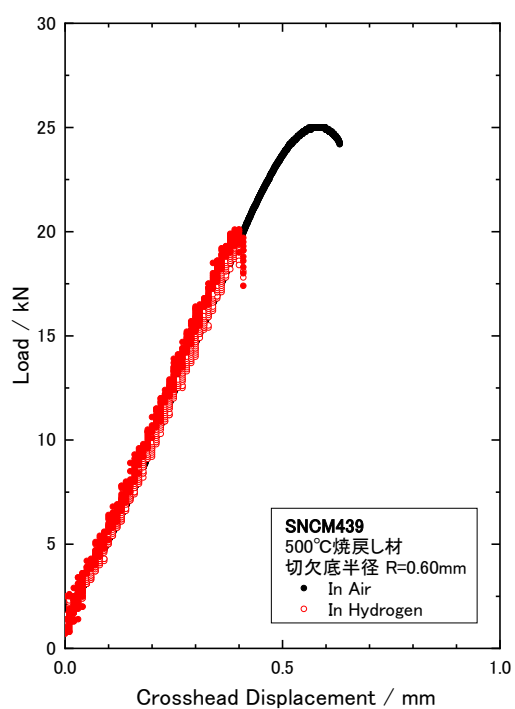
Fig.3-10 に切欠底半径 0.07mm、 $K_t=4.6$ の大気中および水素ガス中における荷重－クロスヘッド変位曲線を示す。いずれの試験においても、水素中では、大気中の曲線の直線的に荷重が増加している途中で最大荷重点に到達し破断に至っている。引張強さが 1200 MPa class、1050 MPa class の試験では、水素ガス中で最大荷重点に到達後急激な応力の低下が認められ、水素中の最大荷重点の値も、大気中に比べ大きく低下していることが分かった。一方、950 MPa class より引張強さの低い試験では、水素中において最大荷重点到達後変形を伴いながら応力低下しているが、その程度は $K_t=1.8$ の結果に比べ小さいことが分かった。

Table 3-1 に Fig.3-3、Fig.3-9、Fig.3-10 の大気中および水素中の切欠引張試験で得られた最大切欠引張強さ (N.T.S.) の値と大気中の値に対する水素中の最大引張強さの比を示す。水素中の試験は、同一条件で複数の試験を行っており、括弧内は個々の試験結果、括弧のない値はその平均値とし、比については平均値を用いて計算した。水素中の切欠引張強さはいずれも大気中に比べ低く、 K_t が大きく応力集中が大きくなるほど破断時の切欠引張強さは小さく、大気中に対する水素中の低下割合も大きくなった。

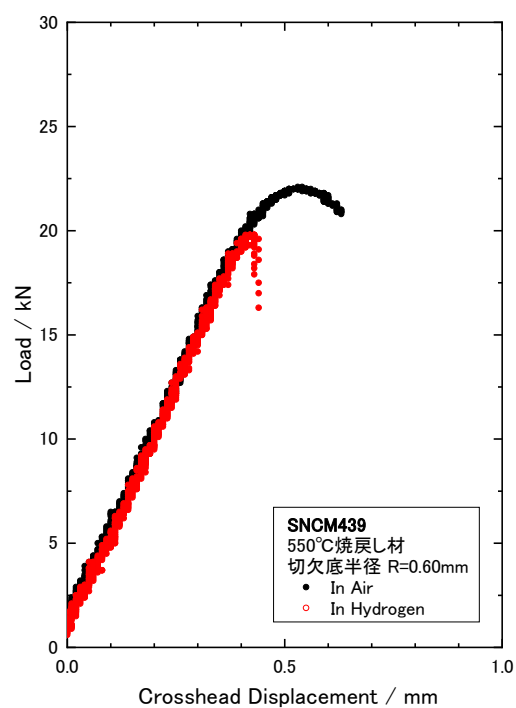
Fig.3-11 に大気中切欠引張強度に対する高圧水素ガス環境中切欠引張強度の比を平滑引張強度に対してプロットした結果を示す。大気中では、平滑引張強さの大きな試験片ほど切欠引張強さも大きく

なり、かつ切欠き底半径が小さく K_t の大きなものほど塑性拘束が増し切欠引張強さは上昇するが、本試験材においては $K_t=3.3$ を超えた試験片では応力三軸度の影響は飽和し、切欠引張強さはほぼ等しくなった。一方、水素中の切欠引張強さは、 $K_t=4.6$ 、 $K_t=3.3$ では 950 ～1000 MPa をピークに、 $K_t=1.8$ では 1050～1100 MPa をピークに、平滑引張強さが大きくなるほど、また応力集中係数が大きくなるほど水素中切欠引張強さは小さくなった。しかし、800 MPa class の試験片では、 K_t の大きさによらず水素中切欠引張強さはほぼ同じ値を示していた。

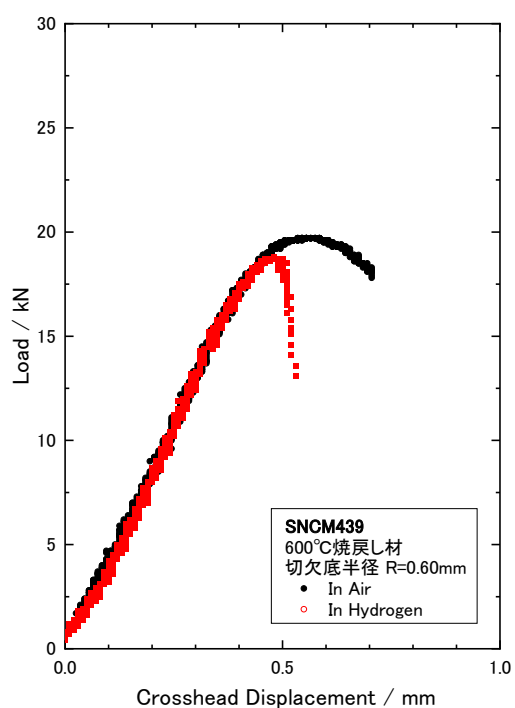
Fig.3-12 に、応力集中係数に対する大気中と水素中の切欠引張強さの比の変化を示す。 K_t が大きくなるほど、平滑引張強さが大きくなるほど水素の影響が大きく表れていることが示された。特に K_t が 3.3 より大きな試験片、平滑引張強さが 1050 MPa class を超えた試験片で大きく低下している。



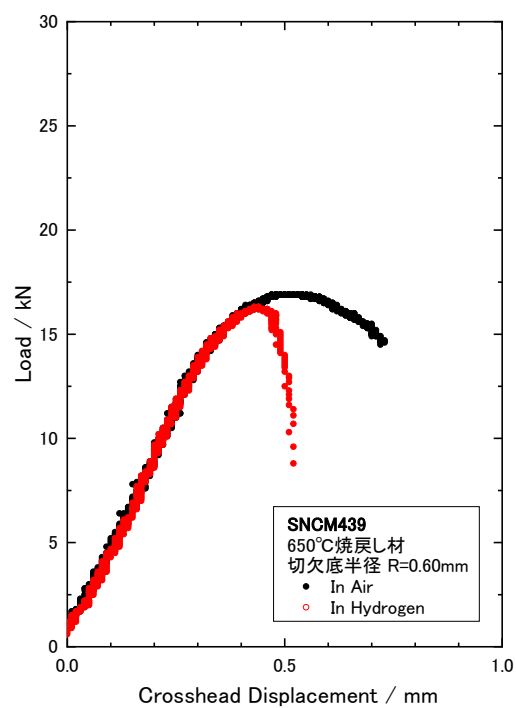
(a) 1200 MPa class



(b) 1050 MPa class

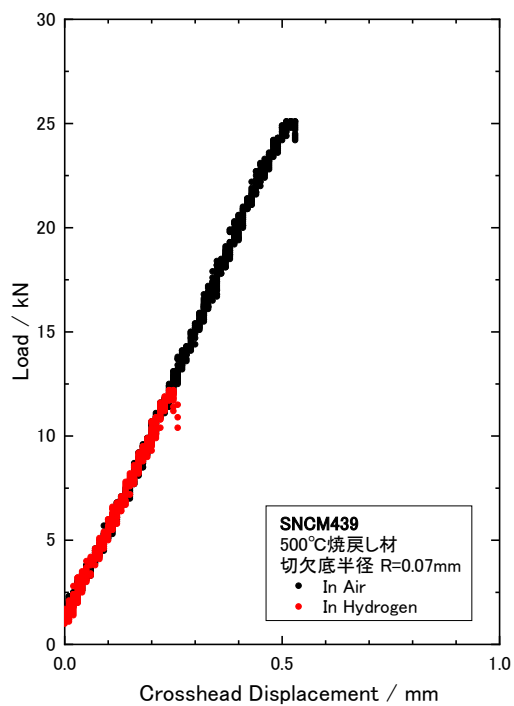


(c) 950 MPa class

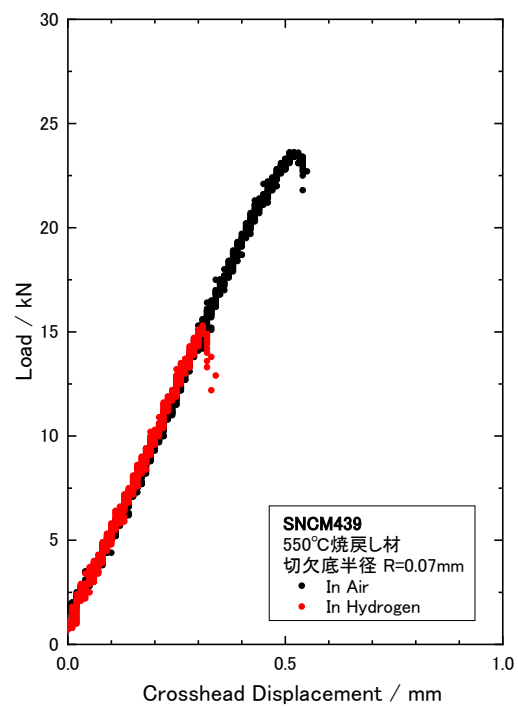


(d) 800 MPa class

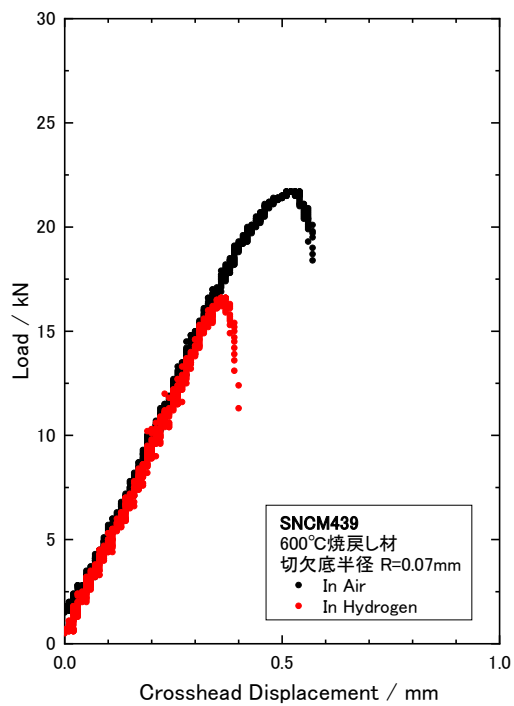
Fig.3-9 Load-displacement curves in notched tensile tests with $K_t=1.8$ specimens in air and in hydrogen.



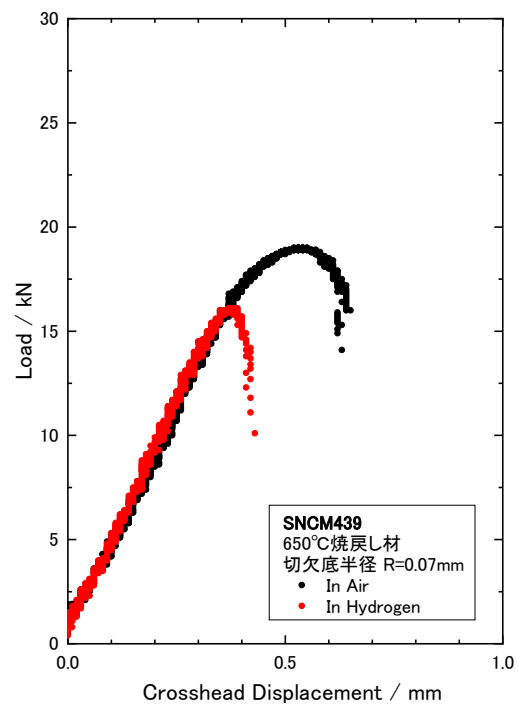
(a) 1200 MPa class



(b) 1050 MPa class



(c) 950 MPa class



(d) 800 MPa class

Fig.3-10 Load-displacement curves in notched tensile tests with $K_t=4.6$ specimens in air and in hydrogen.

Table 3-1 Mechanical properties of notched tensile tests in air and hydrogen.

Tempering temperature (°C)	Tensile strength	Test environment	Notched tensile strength (MPa)			Ratio of N.T.S. (in hydrogen / in air)		
			$K_t=1.8$	$K_t=3.3$	$K_t=4.6$	$K_t=1.8$	$K_t=3.3$	$K_t=4.6$
400	1450 MPa class	Air	-	2228	-	-	0.47	-
		Hydrogen	-	1043 (1098) (987)	-			
500	1200 MPa class	Air	1989	2085	1997	0.79	0.56	0.44
		Hydrogen	1572 (1544) (1600)	1174 (1122) (1225)	883 (971) (796)			
550	1050 MPa class	Air	1759	1918	1878	0.91	0.73	0.67
		Hydrogen	1603 (1631) (1576)	1405 (1416) (1393)	1253 (1218) (1289)			
600	950 MPa class	Air	1568	1743	1727	0.95	0.85	0.77
		Hydrogen	1496 (1496)	1484 (1496) (1472)	1337 (1353) (1321)			
650	800 MPa class	Air	1345	1472	1512	0.96	0.88	0.85
		Hydrogen	1297 (1297)	1301 (1297) (1305)	1281 (1281)			

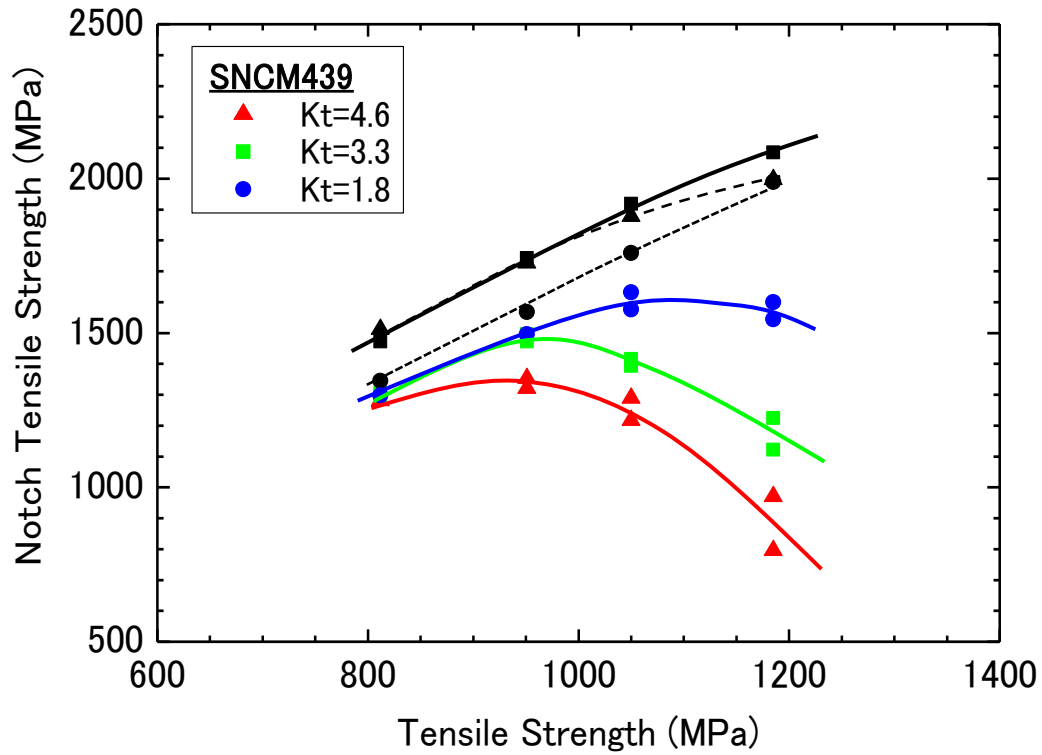


Fig. 3-11 Change of notched tensile strength as affected by stress concentration factor in air and in hydrogen.

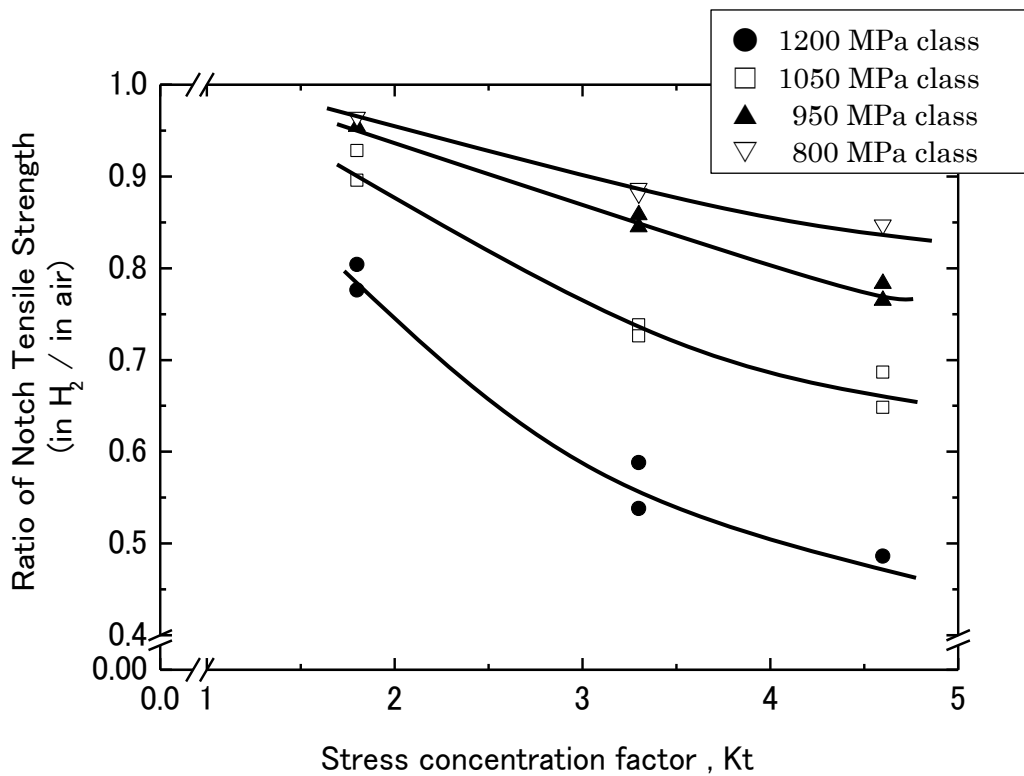
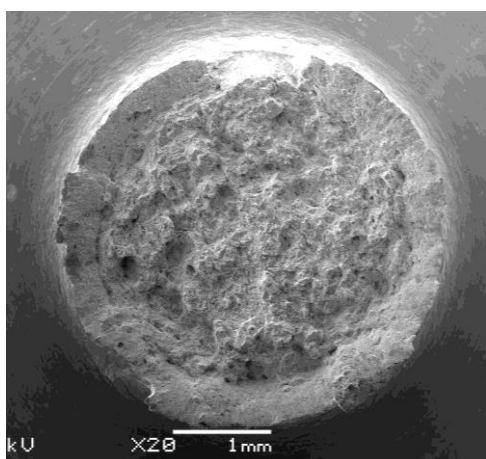


Fig.3-12 Effect of tensile strength and stress concentration factor on the ratio of notched tensile strength in hydrogen to that in air.

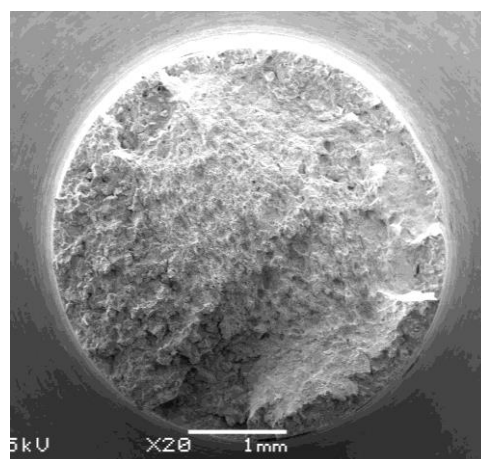
3.4.2 破面観察結果

Fig.3-13～3-16 に各引張強さ、各 K_t における、大気中および水素中の破面を示す。大気中においては、 $K_t=1.8$ の破面はカップアンドコーン型の破面となっており、 $K_t=3.3$ や $K_t=4.6$ の破面の様相と異なっている。これは、 $K_t=1.8$ では塑性拘束が弱く、平滑試験片と同様に軸心部から破壊が開始され進んだものと考えられた。水素中においては、大気中の破面と明らかに異なる形態を示し、水素ガスと直接接する切欠底部である外周側の広い範囲で水素の影響を受けたと判断される筋状の模様が入った比較的平坦な擬へき開（QC）破面やクラックの伴う粒界（IG）破面が認められ、内部にはディンプル（MVC）破面の領域が認められた。1200 MPa class 材は、水素の影響を受けた破面が偏って広い範囲に広がっているが、引張強さが小さくなるにつれ、水素の影響を受けた破面は試験片外周部全周に渡って均等に広がり、ディンプル破面は試験片中心部に広がっている。

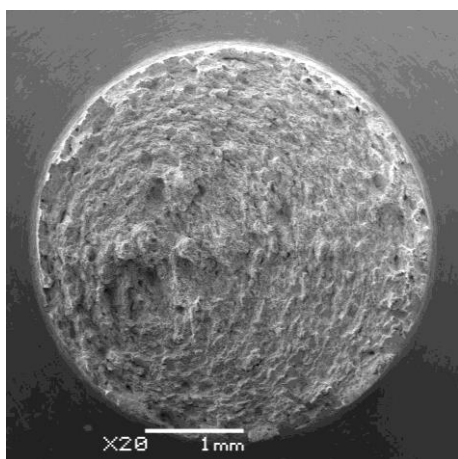
Fig.3-17～3-22 に各引張強さにおける大気中および水素ガス中試験後の切欠き底近傍を拡大した破面を、 K_t 別に示す。Fig.3-17～3-18 に示す $K_t=1.8$ の結果では、大気中ではいずれも広い範囲でせん断型の破面となっているのに対し、水素中ではせん断型の破面は認められず、切欠底直下から水素の影響を受けた破面が広がっている。水素中の 1200 MPa class では、粒界型破面や 2 次クラックが認められるが、引張強さが小さくなるにつれ、粒界型破面や 2 次クラックの割合は減り、800 MPa class では平坦な擬へき開破面が認められた。Fig.3-19～3-20 に示す $K_t=3.3$ の結果、Fig.3-21～3-22 に示す $K_t=4.6$ の結果では、大気中における試験片の切欠底部のせん断破面の幅が狭くなりディンプル破面が広がっているのに対し、水素中における試験片においてはいずれの試験片においても多数の 2 次クラックが認められ、引張強さが小さくなるにつれ、クラックの数は少なくなっていた。また、水素中の試験片において、水素ガスと直接接する外表面の切欠底部直下には、クラックを伴わない比較的平坦な水素脆性破面である擬へき開破面が観察され、切欠底直下の擬へき開破面は切欠底部のほぼ全周に渡り観察された。切欠底部で観察された擬へき開破面は、粒界型破壊が支配的な高強度材料においても同様に観察され、その幅は K_t が大きくなるほど狭くなっている。また、切欠き底から少し内部に入った破面では、同じ引張強さの材料であっても K_t が大きくなるほど破面の凹凸は大きくなり、クラックも多くなっていることが認められた。



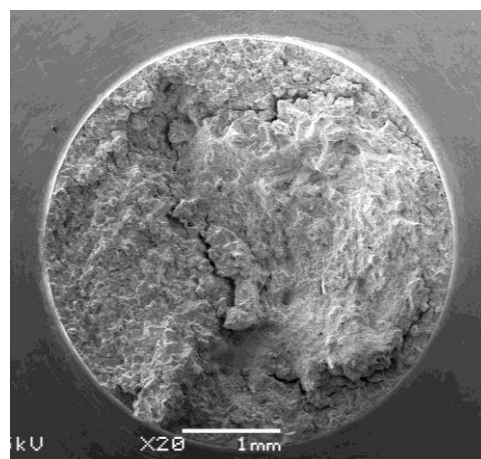
(a) $K_t=1.8$, In air



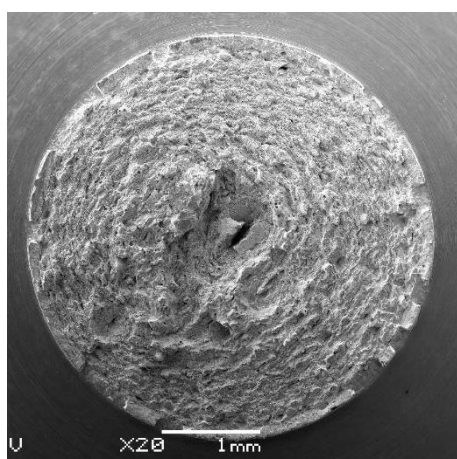
(b) $K_t=1.8$, In hydrogen



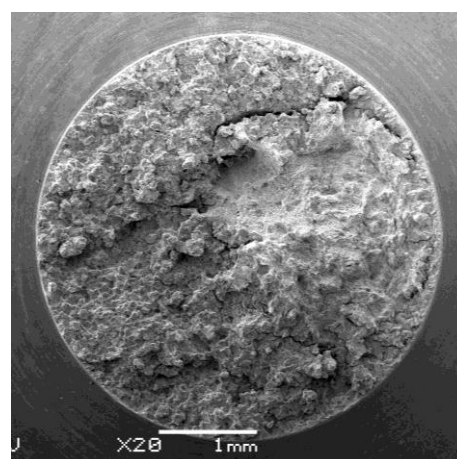
(c) $K_t=3.3$, In air



(d) $K_t=3.3$, In hydrogen

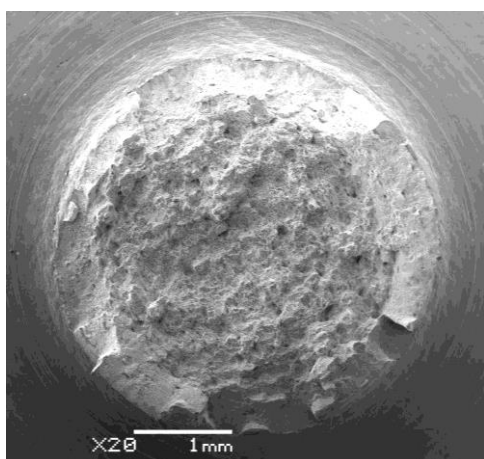


(e) $K_t=4.6$, In air

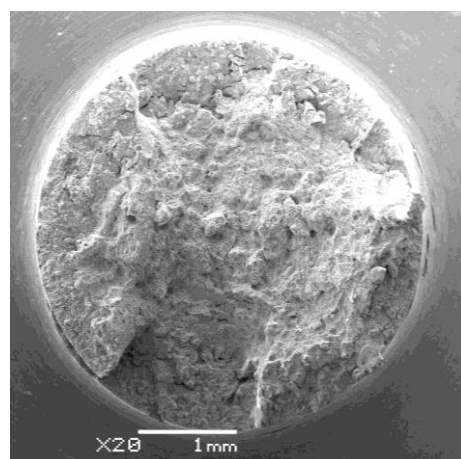


(f) $K_t=4.6$, In hydrogen

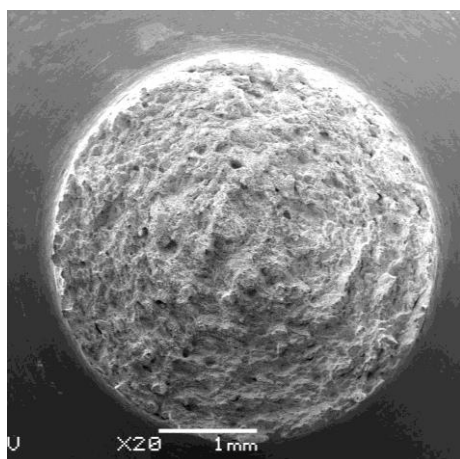
Fig.3-13 Fracture surface of 1200 MPa class specimens.



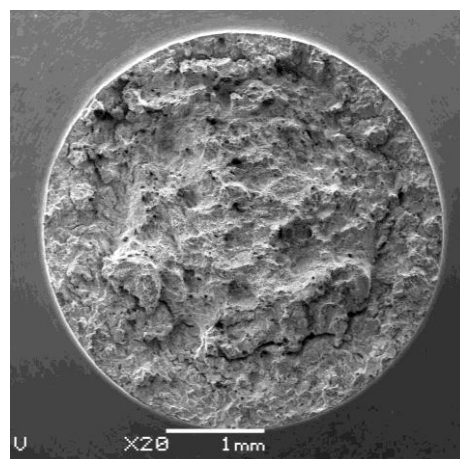
(a) $K_t=1.8$, In air



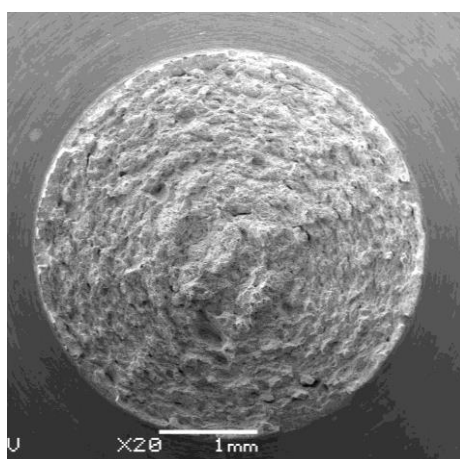
(b) $K_t=1.8$, In hydrogen



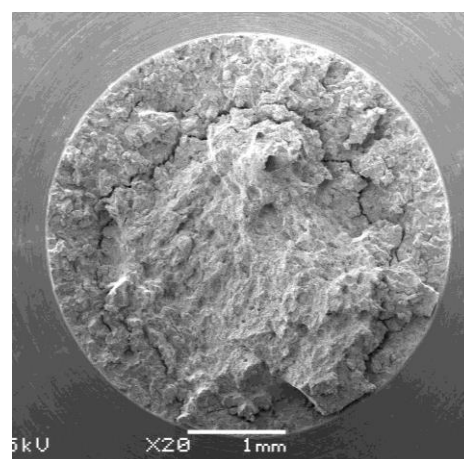
(c) $K_t=3.3$, In air



(d) $K_t=3.3$, In hydrogen

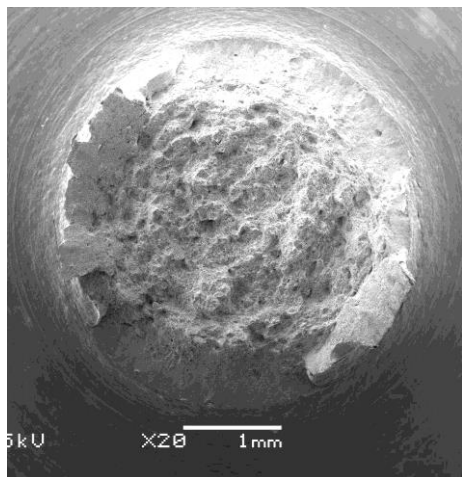


(e) $K_t=4.6$, In air

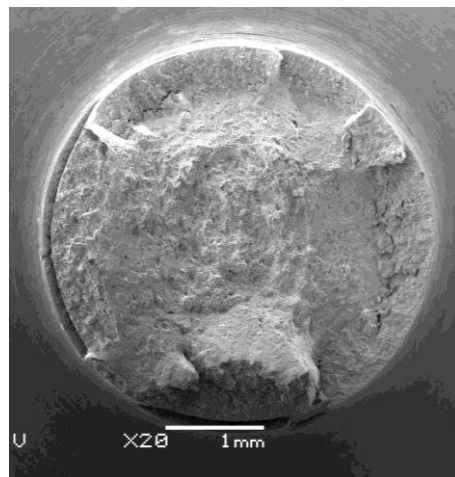


(f) $K_t=4.6$, In hydrogen

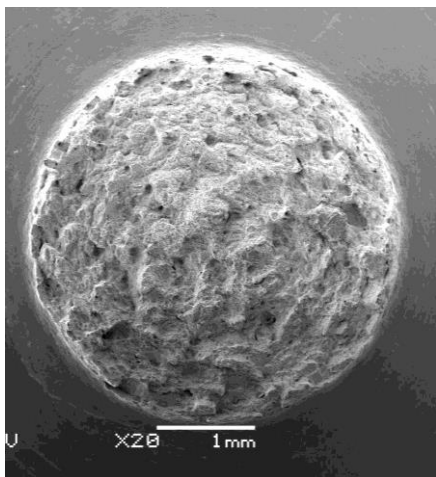
Fig.3-14 Fracture surface of 1050 MPa class specimens.



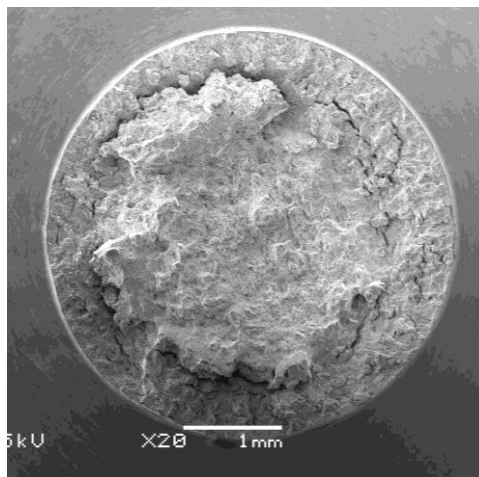
(a) $K_I=1.8$, In air



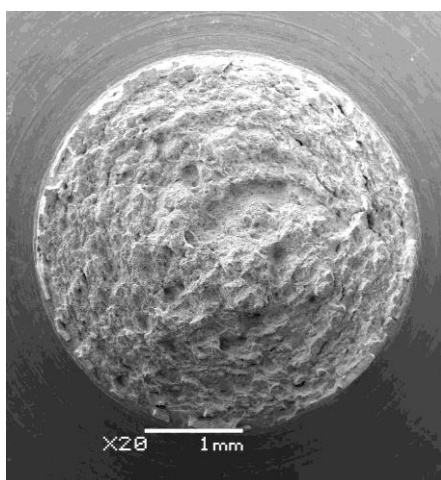
(b) $K_I=1.8$, In hydrogen



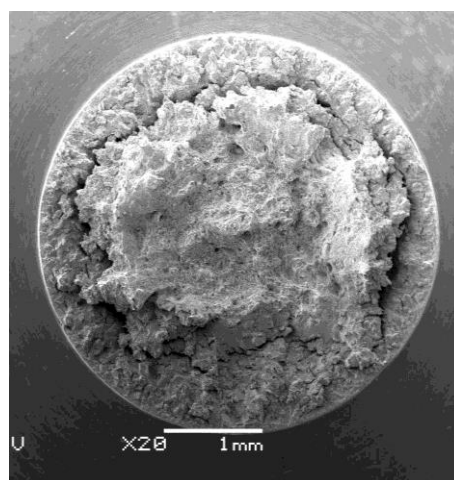
(c) $K_I=3.3$, In air



(d) $K_I=3.3$, In hydrogen

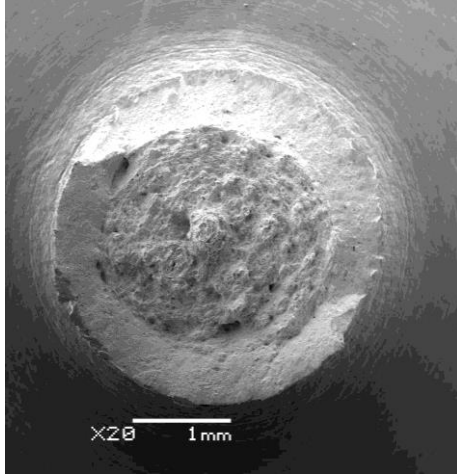


(e) $K_I=4.6$, In air

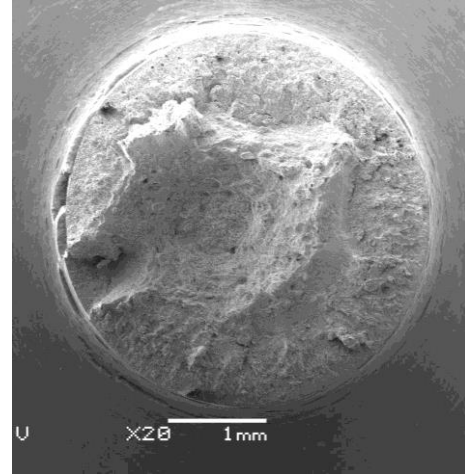


(f) $K_I=4.6$, In hydrogen

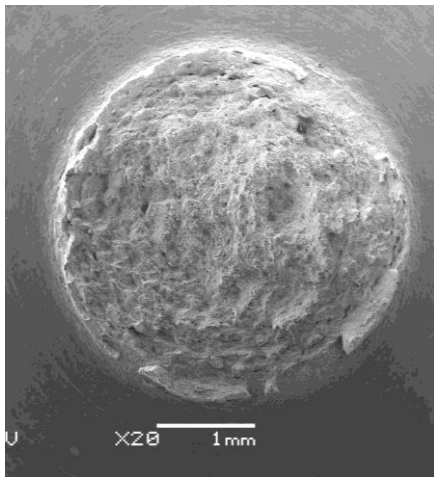
Fig.3-15 Fracture surface of 950 MPa class specimens.



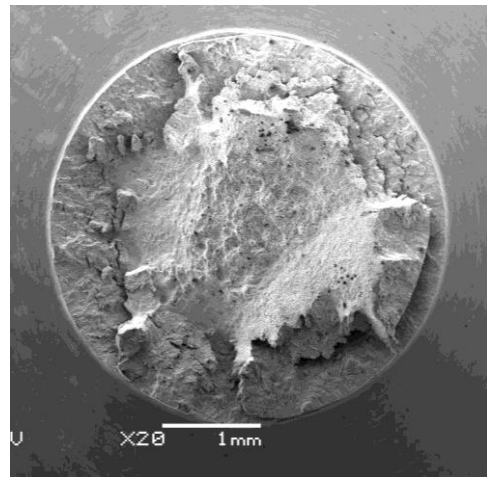
(a) $K_I=1.8$, In air



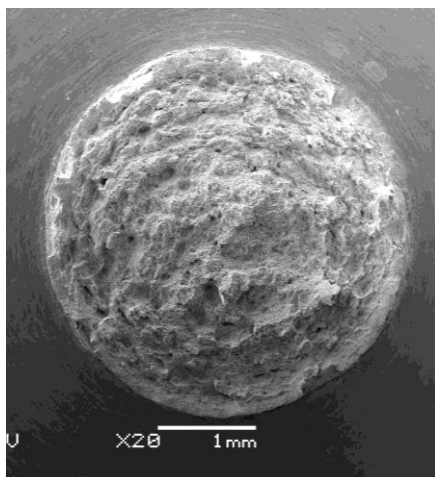
(b) $K_I=1.8$, In hydrogen



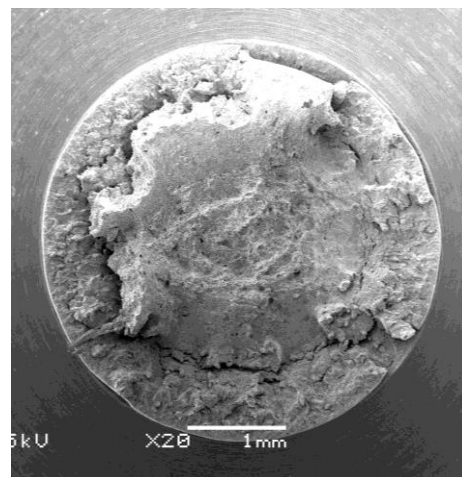
(c) $K_I=3.3$, In air



(d) $K_I=3.3$, In hydrogen



(e) $K_I=4.6$, In air



(f) $K_I=4.6$, In hydrogen

Fig.3-16 Fracture surface of 800 MPa class specimens.

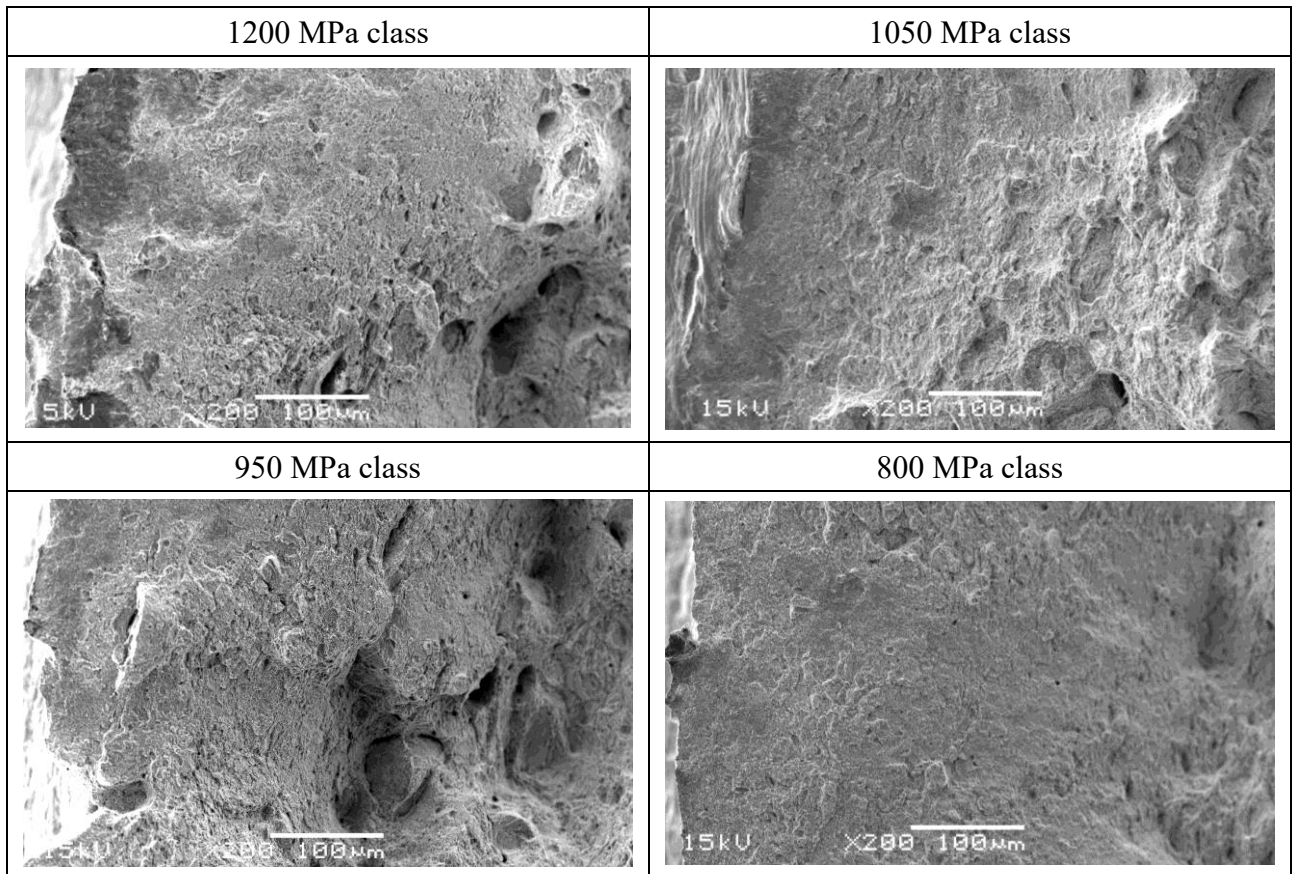


Fig.3-17 SEM fractographs of notch root at $K_t=1.8$ specimen tested in air.

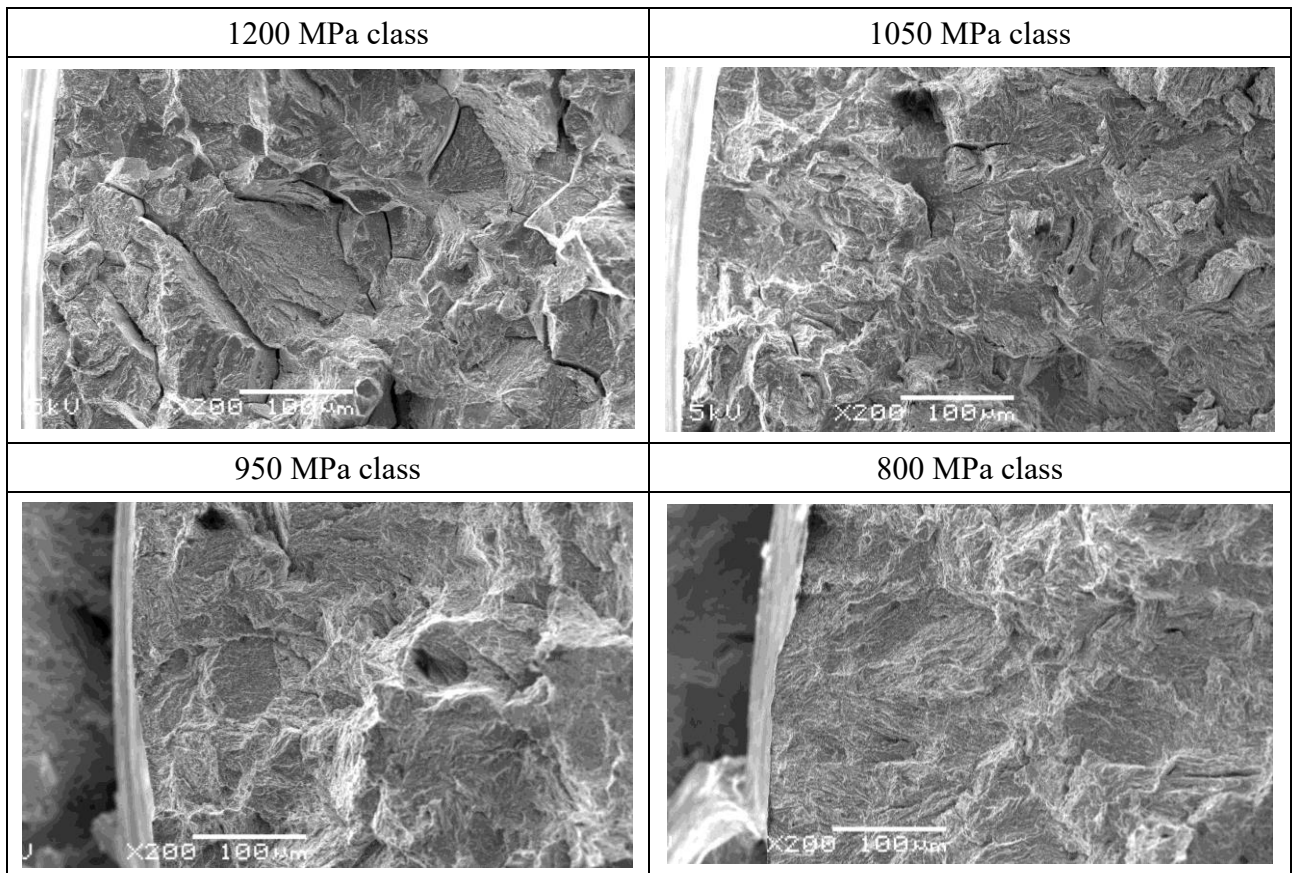


Fig.3-18 SEM fractographs of notch root at $K_t=1.8$ specimen tested in hydrogen.

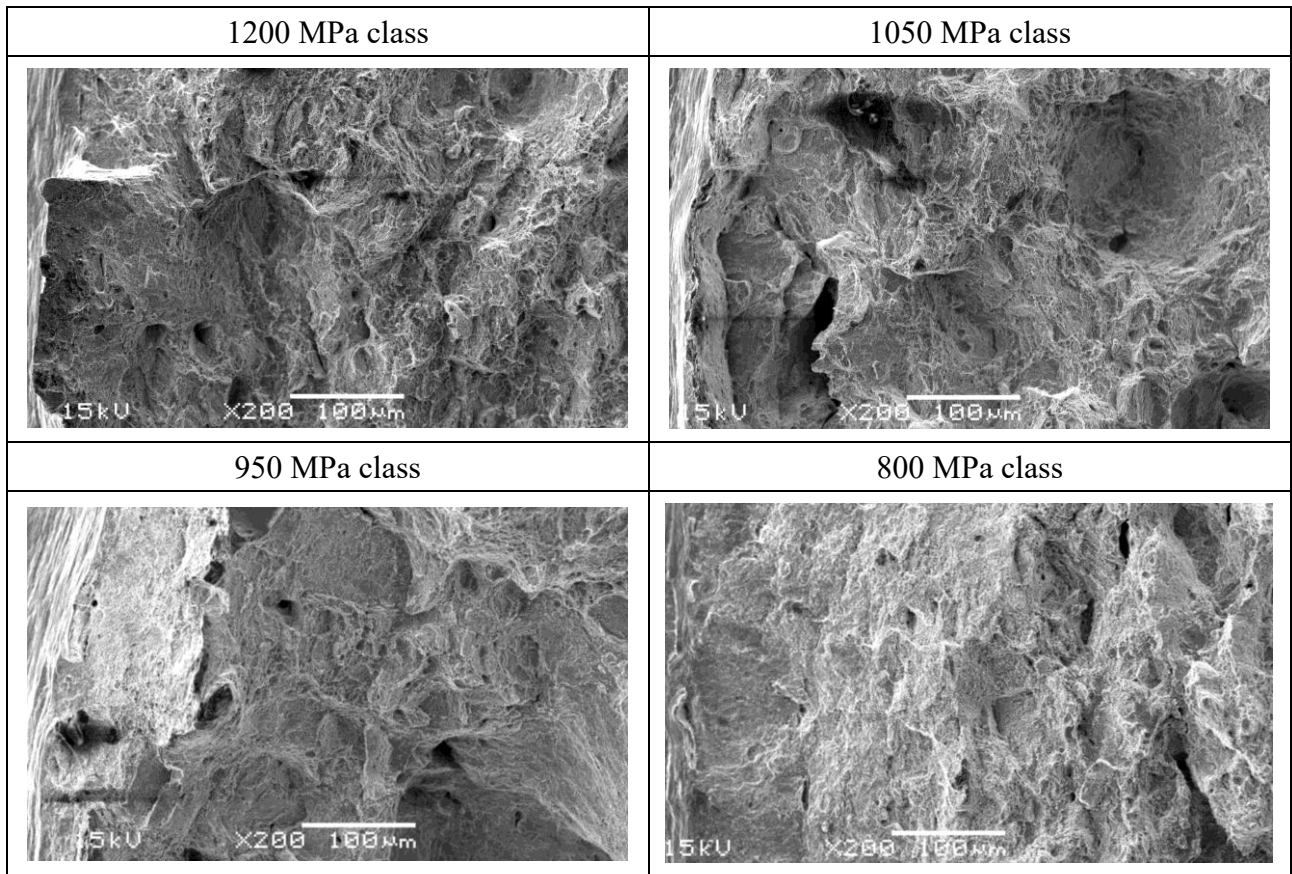


Fig.3-19 SEM fractographs of notch root at Kt=3.3 specimen tested in air.

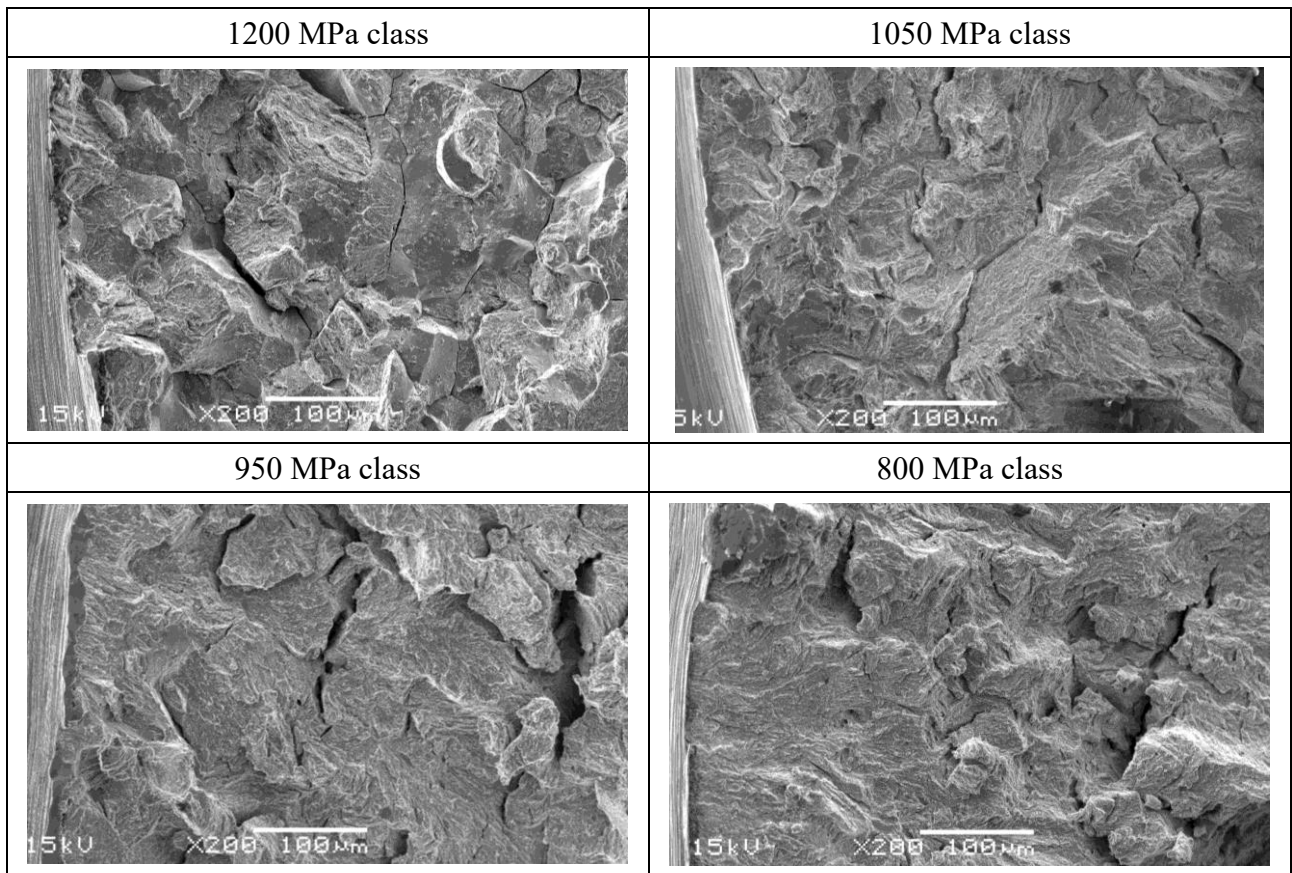


Fig.3-20 SEM fractographs of notch root at Kt=3.3 specimen tested in hydrogen.

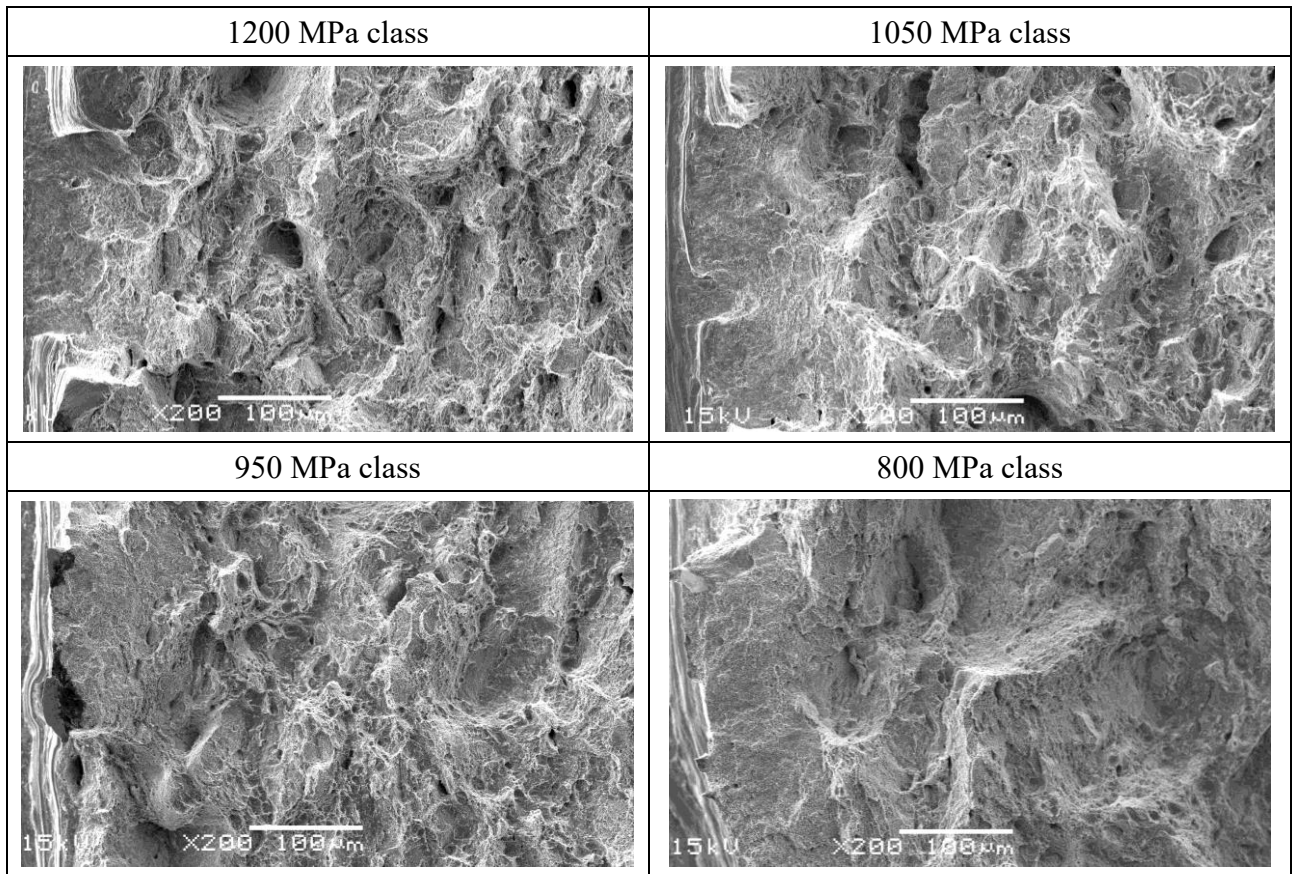


Fig.3-21 SEM fractographs of notch root at Kt=4.6 specimen tested in air.

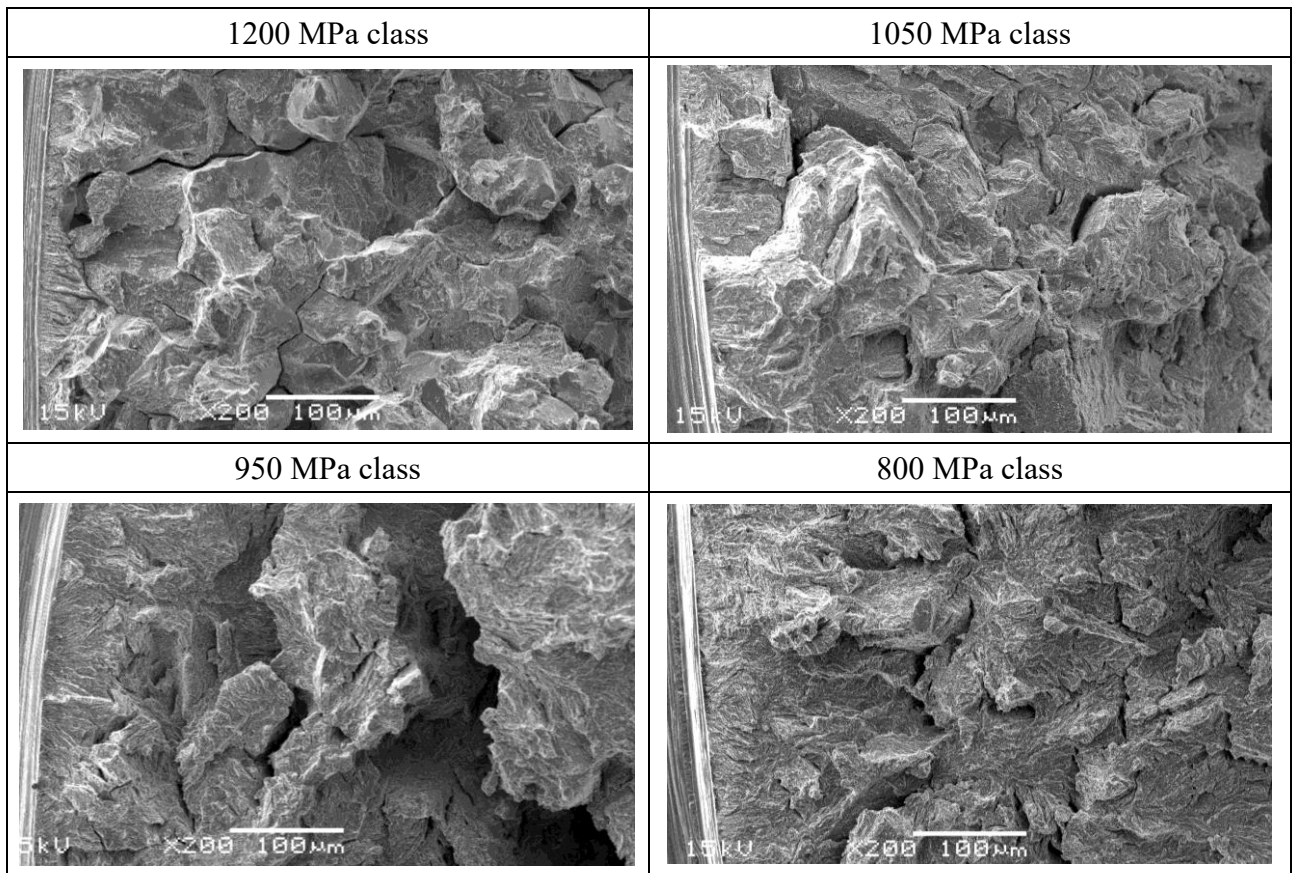


Fig.3-22 SEM fractographs of notch root at Kt=4.6 specimen tested in hydrogen.

3.4.3 水素中におけるき裂の発生

切欠引張試験においては、全ての試験片において切欠底からき裂が発生し破断に至っていることから、試験片の切欠底に発生する応力やひずみに対する水素の影響を検討するため、1050 MPa class 材、950 MPa class 材、800 MPa class 材の FEM 解析を実施した。FEM 解析には Abaqus6.11-1 を用い、軸方向断面の 1/4 をモデル化し、切欠底形状に応じて要素数や接点数は変えたが、要素数は 1578 以上、接点数は 4899 以上とし、特に切欠底断面のメッシュを細かく切り重点的に解析を行った。解析に使用した応力-ひずみ曲線は JIS Z 2201 に準拠して測定し、大気中の応力-ひずみ曲線と破断後の絞り値を元に計算した。

Fig.3-23 に FEM 解析により求めた 1050 MPa class 材の切欠底断面における塑性域の広がりを示す。実線は、水素中における破断荷重まで負荷された時の切欠底断面の塑性域の広がりを表しており、点線は、更に荷重が付加された時の切欠底断面における塑性域の広がりを表しており、大気中の破断荷重より低い荷重で全断面降伏することが分かる。切欠底が降伏し始める荷重は $K_t=1.8$ で 5.7kN、 $K_t=3.3$ で 3.2kN、 $K_t=4.6$ で 2.4kN 負荷された時点であり、荷重-変位曲線の直線上で水素の影響が認められる荷重よりはるかに小さな荷重であった。切欠底が降伏した後、負荷荷重の増加と共に塑性域は広がり、 $K_t=1.8$ では水素中においても全断面降伏後に破断に至るが、 $K_t=3.3$ と $K_t=4.6$ の水素中の試験では、塑性域の広がりが切欠底近傍の局所的な段階で破断に至っている。

Table 3-2 に、950 MPa class 材、800 MPa class 材も含め、各引張強さの試験片における切欠底での塑性域発生荷重と応力を示すが、これらの荷重は Fig.3-3、Fig.3-8、Fig.3-9 で示された荷重-変位曲線において、直線性を示す領域のごく初期段階の荷重であり、いずれも水素の影響が表れ始めるよりはるかに小さな荷重で降伏していることが示された。第 2 章において、950 MPa class 材、800 MPa class 材における水素中の試験では塑性変形開始時に軟化が認められ、水素の影響により転位の移動が促進されたと考えられたことから、本試験においても切欠底が降伏した時点で、水素の影響により転位の移動が促進されていると考えられるが、破断荷重近くまでマクロ的な影響は認められなかった。

Fig.3-24 に 1050 MPa class 材において 15kN 負荷された時点の FEM 解析により求めた相当塑性ひ

ずみ分布のコンター図を示す。15kN は、1050 MPa class 材の $K_t=4.6$ における水素中切欠引張試験の最大荷重であり、 $K_t=4.6$ は破断時の状態、 $K_t=3.3$ と $K_t=1.8$ は破断前の状態を表している。切欠底に発生している相当塑性ひずみは、 $K_t=4.6$ で 9.7×10^{-2} 、 $K_t=3.3$ で 4.9×10^{-2} 、 $K_t=1.8$ で 1.6×10^{-2} であり、カラーで示された領域は相当塑性ひずみの発生している領域である。 K_t が大きく拘束が大きくなるほど相当塑性ひずみの値は大きくなり、切欠底断面における塑性域は狭くなり、ひずみ勾配が大きくなっている。

Fig.2-25 に、 $K_t=4.6$ の 1050 MPa class 材における最大荷重より 1 kN 低い荷重で除荷した試験片の切欠底外観を示すが、切欠底にはき裂の発生は認められず、最大荷重に到達した時点でき裂が発生し、一気に破壊に至ったことが推察された。

Fig.3-26 に FEM 解析により求めた大気中および水素中の切欠引張試験における最大荷重点の切欠底の相当塑性ひずみを K_t との関係で示す。大気中においては K_t が大きくなり切欠底の塑性拘束が強くなるにつれ最大荷重点における切欠底のひずみの値も大きくなるのに対し、水素中では大気中より小さな値であり、 K_t が変化しても破断に至る切欠底のひずみ変化は小さいことが示されている。水素中切欠引張試験においては、最大荷重まで大気中の荷重-変位線と同じ挙動を示しマクロ的に水素の影響は認められないこと、最大荷重直前の荷重負荷ではき裂の発生が認められないこと、最大荷重に達した時点で急激に荷重が低下していることから、図で示される最大荷重点でのひずみ値が、水素中試験におけるき裂発生ひずみ値と考えられる。水素中におけるこれらのひずみ値は、第 2 章の Table2-3 で示した破断時の真ひずみ値と非常に近い値を示しており、水素中におけるき裂の発生は、水素と接する局所的な領域におけるひずみがある一定値に達することで発生していることが推察された。

水素ガス中切欠き引張試験においてき裂が発生したひずみ値は、いずれも平滑引張試験の真応力-真ひずみ曲線において一様伸びから局所変形に変わる最大荷重のひずみ値を超えた値であり、材料中にボイドが生成・合体し始めた後のタイミングと考えられる。水素の影響によるボイド生成の促進については、従来の報告結果⁽⁶⁾においても、水素脆性破壊における水素の役割の一つとして挙げられており、本研究結果はとも矛盾しない結果と考えられた。

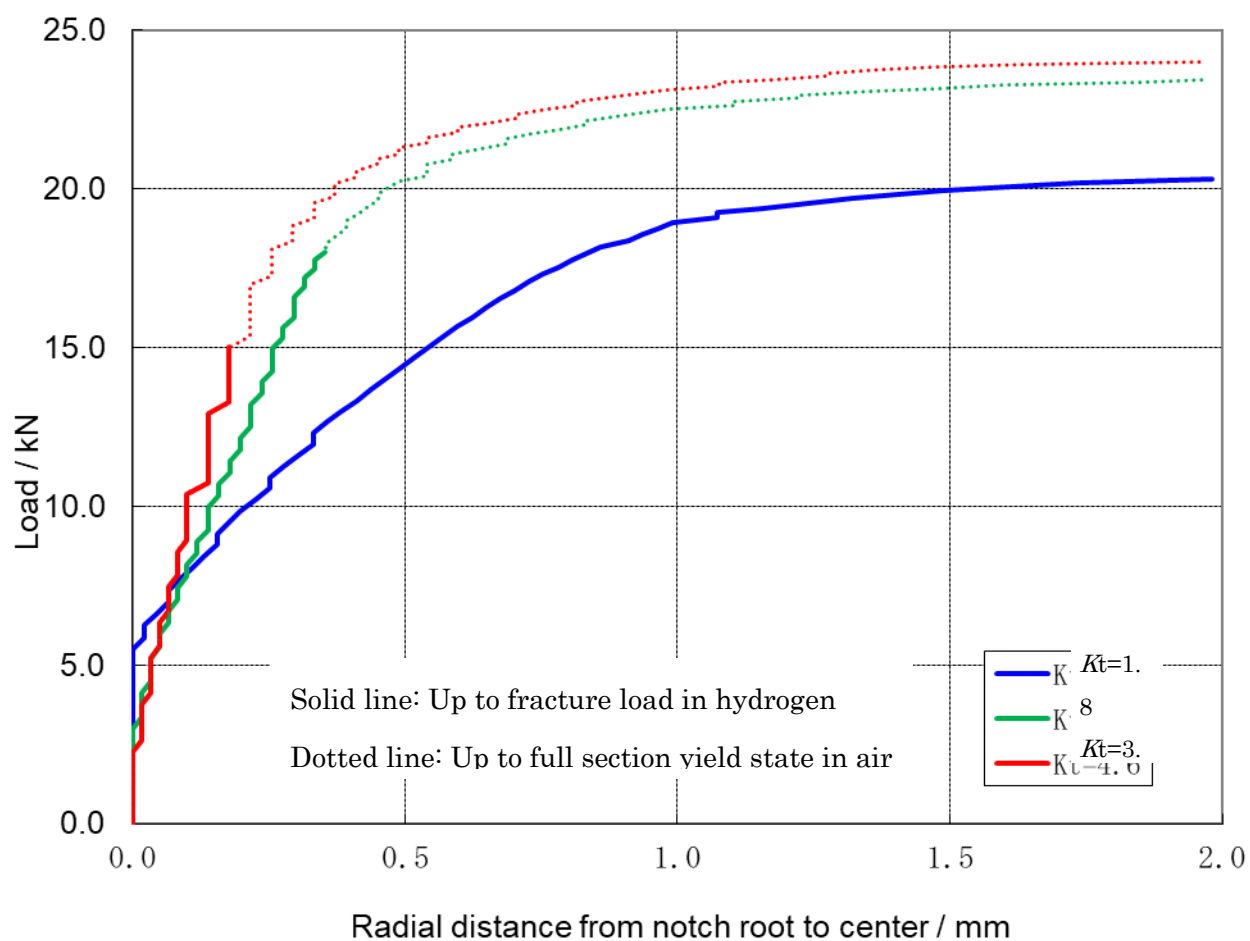
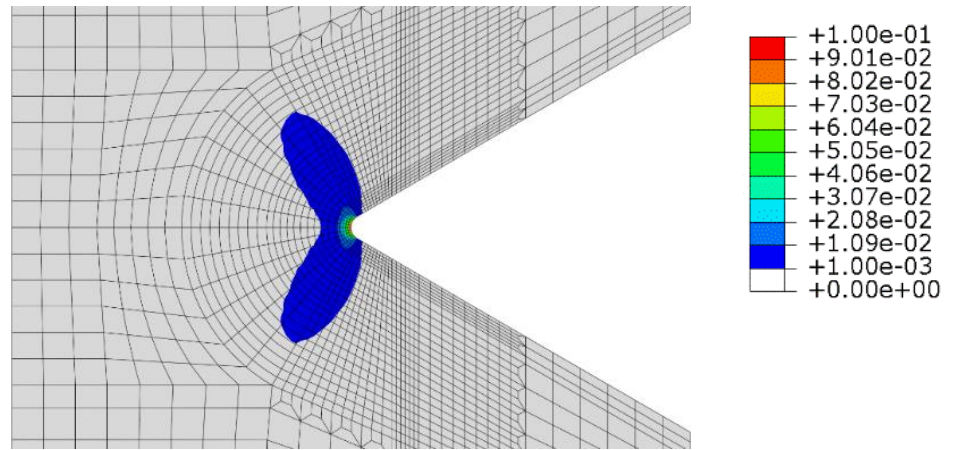


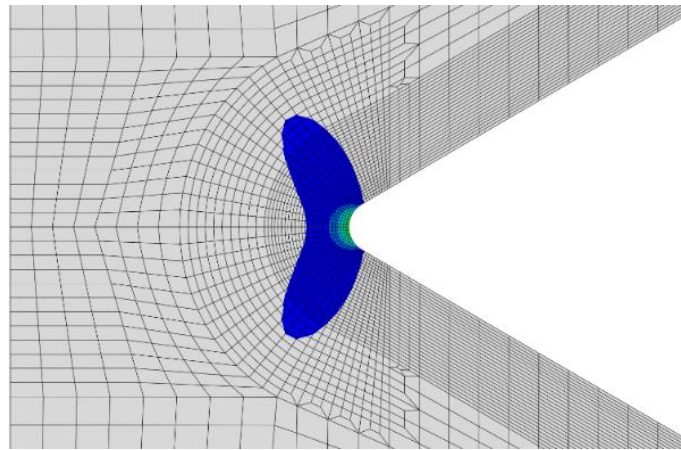
Fig.3-23 Expansion of plastic zone in notch root cross section at 1050 MPa class specimens.

Table 3-2 Load at yield of notch root.

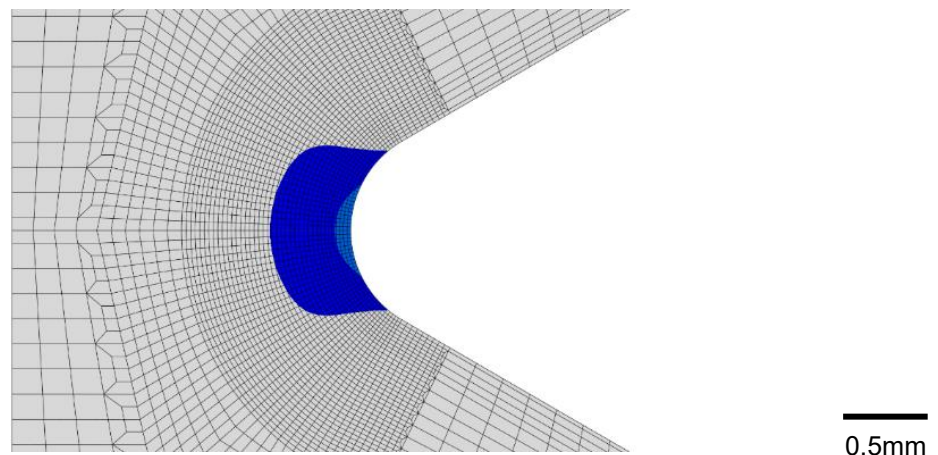
	$K_t=1.8$		$K_t=3.3$		$K_t=4.6$	
	Load (kN)	Stress (MPa)	Load (kN)	Stress (MPa)	Load (kN)	Stress (MPa)
1050 MPa class	5.7	454	3.2	255	2.4	191
950 MPa class	5.0	398	2.9	231	2.1	167
800 MPa class	4.3	342	2.4	191	1.8	143



(a) $K_t=4.6$



(b) $K_t=3.3$



(c) $K_t=1.8$

Fig.3-24 Strain distribution obtained by FEM analysis of 1050 MPa class specimens under 15kN load.

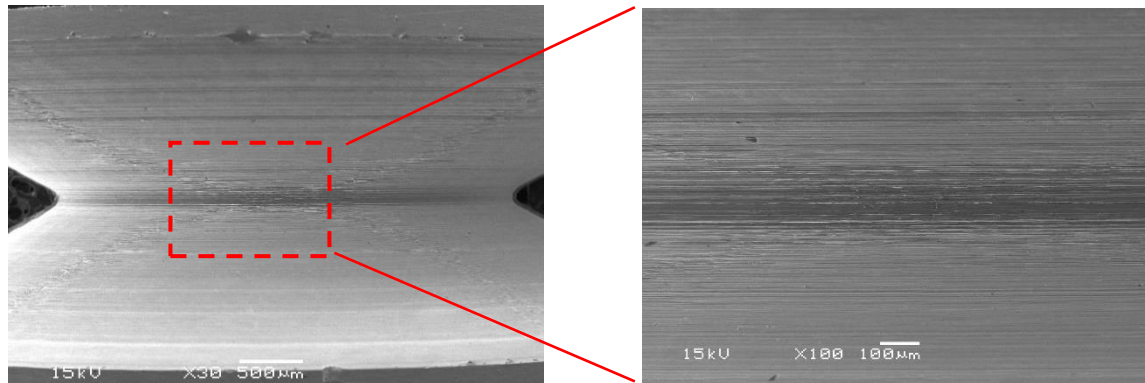


Fig.3-25 SEM image of 1050 MPa class specimen of notch root with $K_t=4.6$ unloaded after 14kN load.

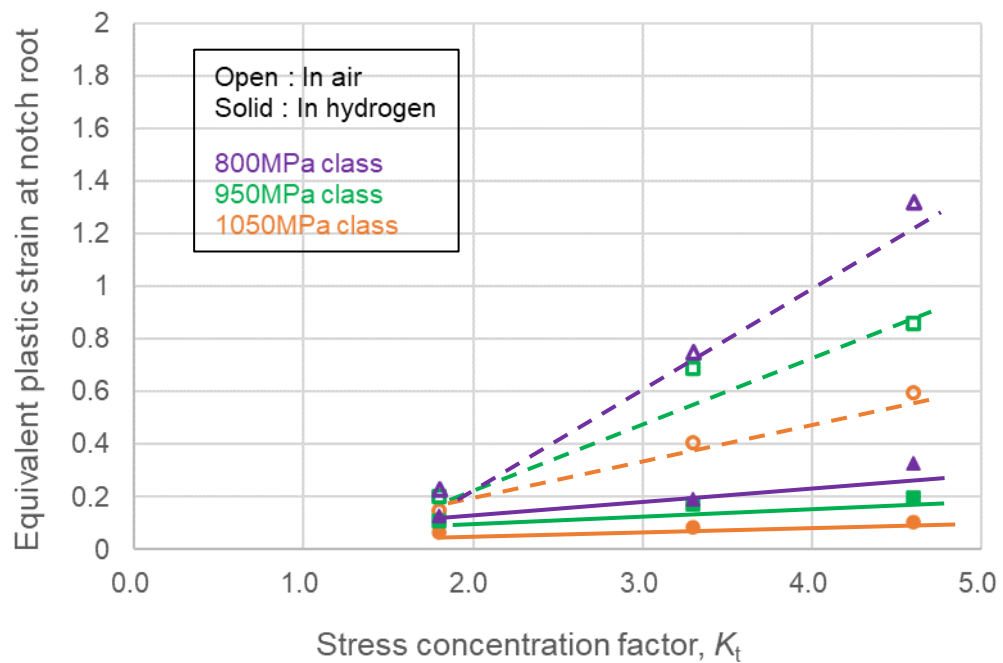


Fig.3-26 Relationship between the stress concentration factor and the equivalent plastic strain at the notch root at the maximum load point in air and in hydrogen gas.

3.4.4 水素中の破壊挙動に関する考察

Fig. 3-18、Fig. 3-20、Fig. 3-22 の水素中試験後の破面においては、いずれの試験片においても切欠底表面でクラックの少ない QC 破面が認められていた。Fig. 3-8 に示したように、破面形態と塑性変形については関係性があることが言われており⁽⁵⁾、破面と FEM 解析の結果から考察を行った。

Fig. 3-27 に 1050 MPa class における水素中試験後の切欠底から軸心部方向にかけての破面の変化を示す。切欠底から軸心部に向け、クラックのないもしくは少ない破面、2 次クラックを含み凹凸の大きな破面と、外周部では切欠き底直下から水素の影響を受けた破面が認められ、軸心部に近くなるとディンプル破面が認められている。水素中の試験においては、最大荷重点まで大気中と同じ曲線上で変化していること、最大荷重が負荷されたタイミングでき裂が発生したと考えられたことから、最大荷重点における FEM 解析結果が、き裂発生直前の試験片の状態を反映していると考えている。Fig. 3-23 において実線で示す結果から、水素中試験で破断した荷重における塑性域の広がり、 $K_t=4.6$ 材では切欠き底から $178\mu\text{m}$ 、 $K_t=3.3$ 材では切欠き底から $354\mu\text{m}$ 、 $K_t=1.8$ 材の水素中試験での最大荷重点では全断面降伏状態であった。全断面降伏した $K_t=1.8$ 材を除き、最大荷重時における塑性域の幅を Fig. 3-27 の中に矢印で示すが、切欠き底直下のクラックの少ない破面の幅と最大荷重における FEM 解析から求めた塑性域の幅はほぼ一致している。クラックの少ない比較的平坦な水素脆性破面は、塑性変形の影響を大きく受けてき裂が進展した水素脆性破面と考えられることから、矢印で示した領域がき裂に先行して塑性変形の発生した領域と考えられた。つまり、き裂発生は矢印の範囲に塑性域が広がった時点である最大荷重が負荷された時点であり、その後の破面は水素中でのき裂進展により形成された凹凸の大きなクラックのある破面もしくは粒界型破面、軸心部に近い領域では断面積が小さくなったことで一気に破壊したことで水素の影響が認められないディンプルパターンの最終破面 (MVC) へと変化したと考えられる。

水素中の試験において最大荷重に達してからき裂が発生していると考えられたが、切欠底直下の破面においても水素の影響を受けた破面となっており、き裂の発生時にはすでに材料中に水素が侵入していたと考えられる。第 2 章で降伏強さの低下として水素の影響が認められており、降伏と共に鋼中に水素が侵入したと考ええると、き裂発生前に水素が侵入し、き裂が発生した初期破面におい

ても水素の影響が表れたと考えられる。

切欠底にき裂が入った後は塑性拘束の影響はなくなり、水素中におけるき裂進展破面となるが、 K_t が異なることでも破面に違いが認められている。 $K_t=4.6$ 材は破面に垂直方向のクラックを伴う粒界型破面の様相を呈し、 $K_t=3.3$ 材は粒界型と疑へき開型破面が混在し、 $K_t=1.8$ 材の破面は疑へき開型破面であった。同一材料であることから、き裂が発生した後は K_t の違いによる影響はなくなるが、き裂進展時の破面は、き裂が発生した時の荷重とき裂長さにより決定されるき裂先端の応力状態に依存し、 K_t の違いで最大荷重、つまりき裂の入った時点の荷重が異なることで、き裂先端の応力拡大係数において違いが生じていることで破面においても違いが認められたと考えられる。最大荷重の小さな $K_t=4.6$ 材はき裂先端の応力拡大係数が小さい状態でき裂が進展しているため粒界型破面が支配的であったが、 K_t が小さくなると、き裂発生時の荷重が大きくなり、き裂先端の応力拡大係数が大きい状態でき裂が進展するため疑へき開破面が支配的となり、破面形態の違いとして表れていると考えられる。 $K_t=1.8$ においては、き裂が発生した時点で全断面降伏していたことで、切欠底直下に限らず広い範囲でクラックの少ない疑へき開破面が認められていると考えている。

このように、切欠底直下から水素の影響を受けた破面が観察され、破面形態においても粒界破面に先行する形で疑へき開破面が観察され、その後粒界破面が観察されたことは、①切欠直下では塑性変形の影響を強く受けた状態でき裂が進展、②切欠底でき裂が発生する時にはすでに水素が材料中に浸入、③き裂発生後は、切欠底直下より塑性変形の影響が小さい状態でき裂が進展、ということが考えられ、水素脆性においては塑性変形により水素が材料中に侵入するが、水素の影響が表れ破壊に至るには、ある一定以上の大きなひずみの発生を伴った後に認められると言える。

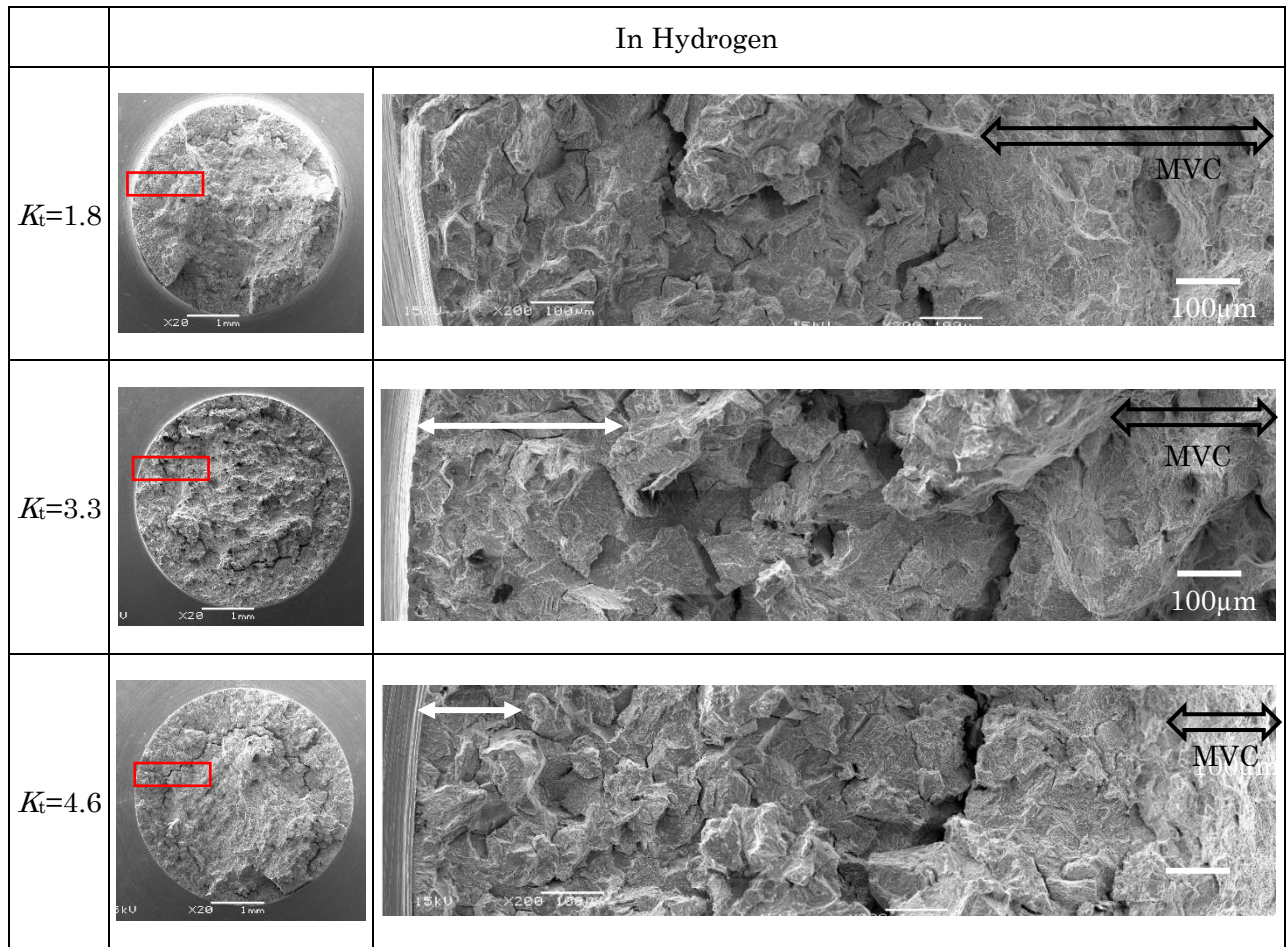


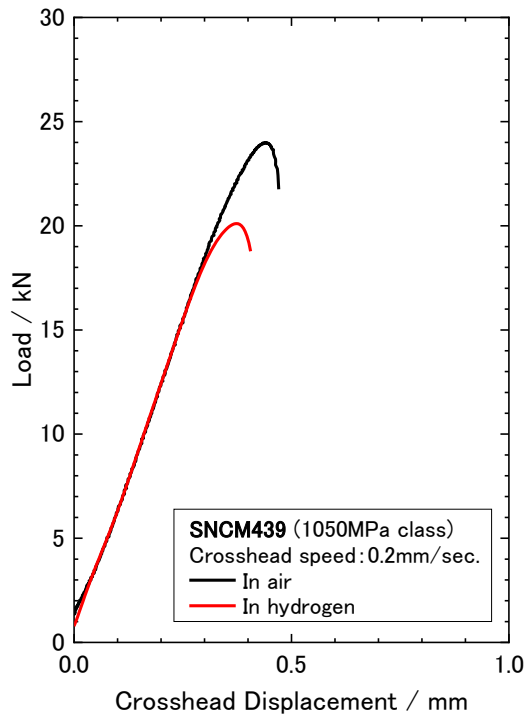
Fig.3-27 SEM fractographs from the notch root to the interior of 1050 MPa class specimen tested in hydrogen.

3.5 引張速度の影響に関する結果と考察

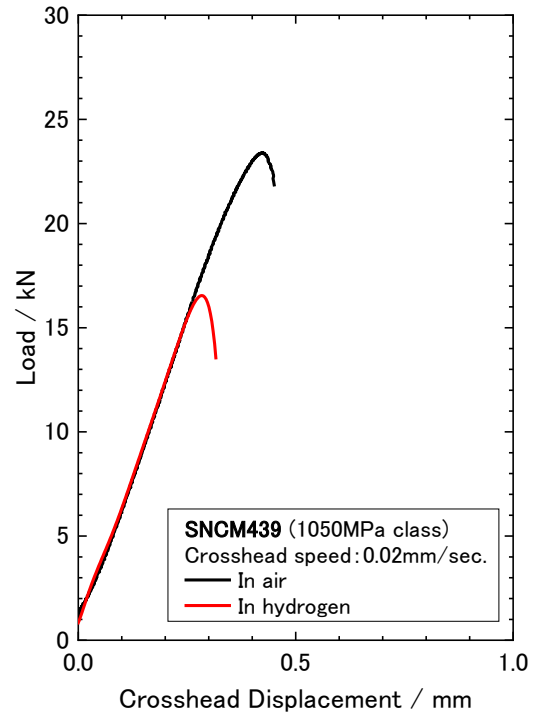
3.5.1 引張速度の異なる切欠引張試験結果

水素脆化は塑性変形が関与し、ひずみの影響大きく受けると考えられたことから、引張試験におけるクロスヘッド速度（引張速度）を変化させ、ひずみ速度に対する水素の影響を評価した。Fig. 3-28 に 1050 MPa class の $K_t=4.6$ 材を用いて引張速度を 0.0002~0.2mm/sec.に変化させた試験の結果を示す。同一素材で同一形状の試験材であるが、引張速度の小さな 0.0002mm/sec.と 0.002mm/sec.で実施した水素中試験では、大気中の荷重変位曲線上で最大荷重に到達し破断に至っているが、引張速度が 0.02mm/sec.と 0.2mm/sec.で実施した水素中試験では、最大荷重より低い荷重で大気中の曲線から外れ、その後荷重が増加し最大荷重点に到達したのち破断している。つまり、水素の影響を受けマクロ的に変位が加速した後も直ちに破断するには至らず、荷重の増加を伴った後で破断した。

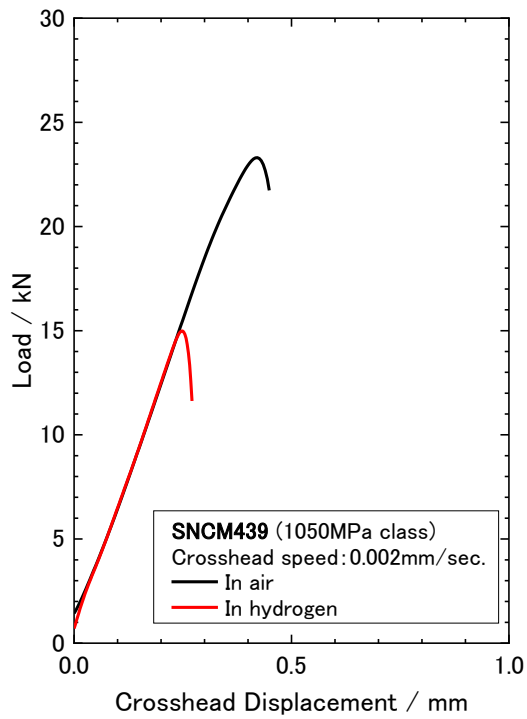
Table3-3 および Fig. 3-29 に 1050 MPa class 材において引張速度を変化させた結果を速度別、 K_t 別にまとめた結果を示す。大気中においては、引張速度の変化による最大荷重の変化は非常に小さく同等の結果と考えられるが、水素中においては、引張速度が 0.02mm/sec.より大きな範囲では最大荷重の値も大きくなり、大気中と水素中の差が小さくなり水素の影響が小さくなっていることがわかる。また、水素中において K_t が小さくなり切欠底の応力集中が小さくなることで最大荷重の値は大きくなるが、引張速度の違いによる最大荷重への影響については K_t が異なっても同様の傾向を示し、引張速度が 0.02mm/sec.の最大荷重は、引張速度が 0.002mm/sec.に比べ大きくなっている。



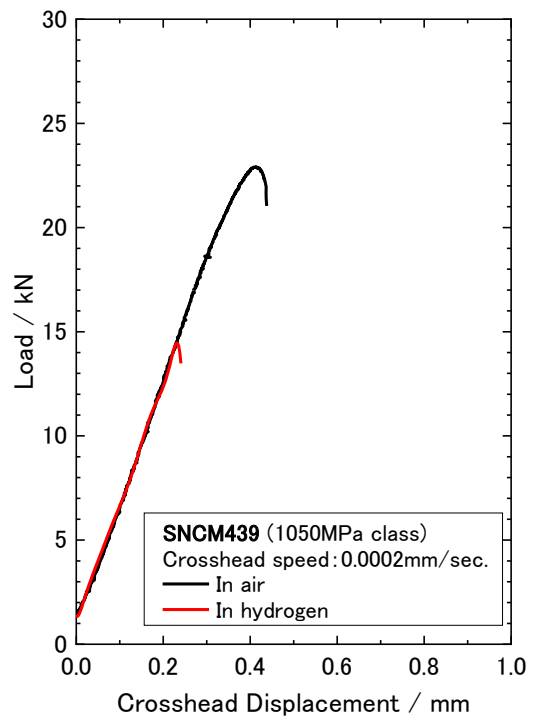
(a) Crosshead speed: 0.2mm/sec.



(b) Crosshead speed: 0.02mm/sec.



(c) Crosshead speed: 0.002mm/sec.



(d) Crosshead speed: 0.0002mm/sec.

Fig.3-28 Load - displacement curve with different loading rate for 1050 MPa class at $K_t=4.6$ specimens.

Table 3-3 Results of notched tensile test with different crosshead speed for 1050 MPa class specimens.

	$K_t=1.8$		$K_t=3.3$		$K_t=4.6$			
Crosshead speed (mm/sec.)	0.02	0.002	0.02	0.002	0.2	0.02	0.002	0.0002
NTS in Air	—	22.1	—	24.1	24.0	23.4	23.3	22.9
NTS in H ₂	20.6	19.8	20.0	17.5	20.1	16.5	15.0	14.5
RNTS (in H ₂ /in Air)	—	0.90	—	0.73	0.84	0.71	0.64	0.63

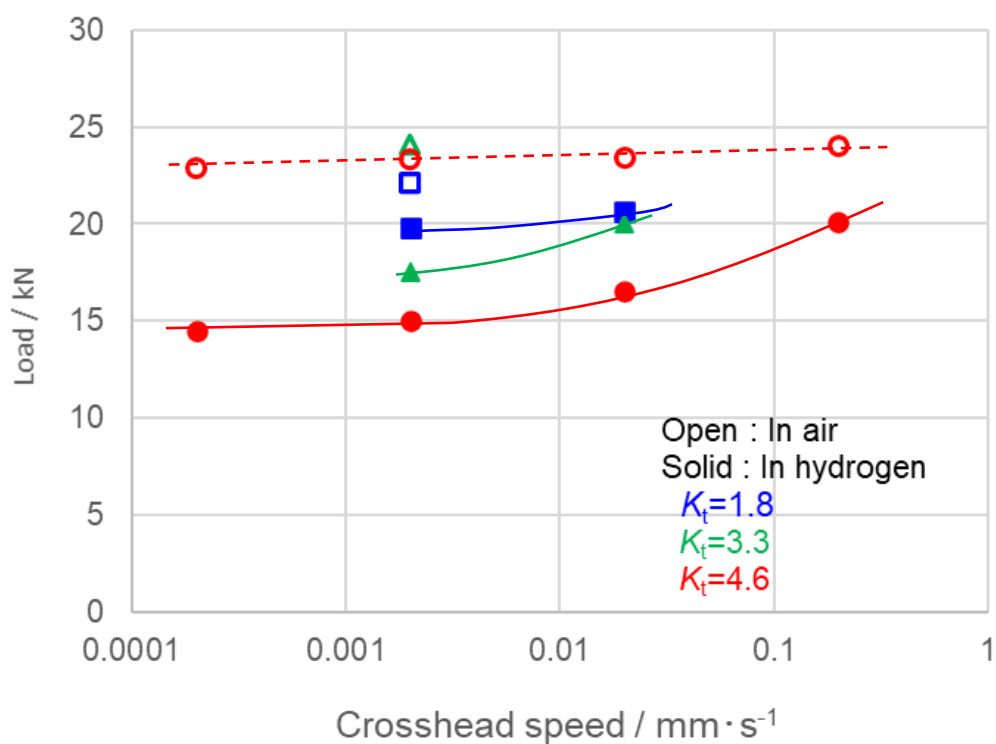


Fig.3-29 Change of maximum notched tensile strength with different crosshead speed for 1050 MPa class specimens.

3.5.2 破面観察結果

Fig. 3-30 に引張速度を変化させた Fig. 3-28 の水素中引張試験後の破面観察結果を示す。図中の色のついた範囲は、後に示す拡散により鋼中に侵入した可能性のある水素の範囲を示している。同一素材を用いた同一の切欠形状を有する試験材であるが、引張速度の違いにより破面形態も大きく異なっている。引張速度の小さな 0.0002 mm/sec. や 0.002 mm/sec. で行った試験後の破面は、2 次クラックが多数認められる凹凸の多い粒界破面が支配的であるが、引張速度が大きくなるにつれクラックや凹凸は少なくなり擬へき開破面主体の破面へと変化し、引張速度が 0.2 mm/sec. では粒界破面は認められなかった。また、水素の影響をほとんど受けてないディンプル破面は、引張速度が 0.02 mm/sec. では切欠底から $800 \mu\text{m}$ 程度内部に入った位置から、引張速度が 0.2 mm/sec. では切欠底から $400 \mu\text{m}$ 程度内部に入った位置から観察され、水素の影響を受けた破面は表層側の一部にとどまっているのに対し、Fig. 3-30 で示した範囲外であるが、引張速度が 0.002 mm/sec. では切欠底から $1,100 \mu\text{m}$ 程度内部に入った位置、引張速度が 0.0002 mm/sec. では切欠底から $1,400 \mu\text{m}$ 程度内部に入った位置まで水素の影響を受けた破面が広がっていた。図中の矢印は、水素中の曲線が大気中の曲線から離れ始めた荷重が負荷された時点での FEM で求めた塑性域の範囲を示す。切欠底におけるクラックのない擬へき開破面の幅とほぼ一致しており、引張速度が大きくなると、その幅は広がっていることがわかる。

Fig. 3-31 に Fig. 3-30 の枠内（切欠底からおおよそ $100 \sim 400 \mu\text{m}$ の範囲）を拡大した写真を示す。引張速度の小さな 0.0002 mm/sec. や 0.002 mm/sec. では、粒界に沿った直線的な 2 次クラックの発生が認められるが、引張速度の大きな 0.2 mm/sec. では 2 次クラック自体の数も減少し粒界に沿った直線的な 2 次クラックは認められなかった。引張速度の大きな 0.02 mm/sec. と 0.2 mm/sec. の Fig. 3-31 に示す範囲では拡散による水素の侵入がないと考えられる領域であるが、水素の影響を受けた破面が認められており、転位により水素が供給されたことで水素脆性破面となったと推察している。また、 0.2 mm/sec. では 2 次クラックがほとんど認められないが 0.02 mm/sec. では多数認められ水素の影響がより大きく現れている破面形態であった。この違いは供給される鋼中への水素量の違いによるものと考えられ、引張速度の大きな試験では転位の移動速度が速く水素が十分に追従できなかった

たことが推察される。一方、0.0002 mm/sec. と 0.002 mm/sec.でも拡散による水素侵入量が異なると思われるが、Fig. 3-29 で示される水素の影響はほとんど変わらず、転位による水素の輸送が支配的と考えられた。破面においても、粒界破面が認められた引張速度の小さな試験片含め全ての引張速度の試験片の破面で筋状の模様が認められており、塑性変形の影響を大きく受けた破面となることが示されている。

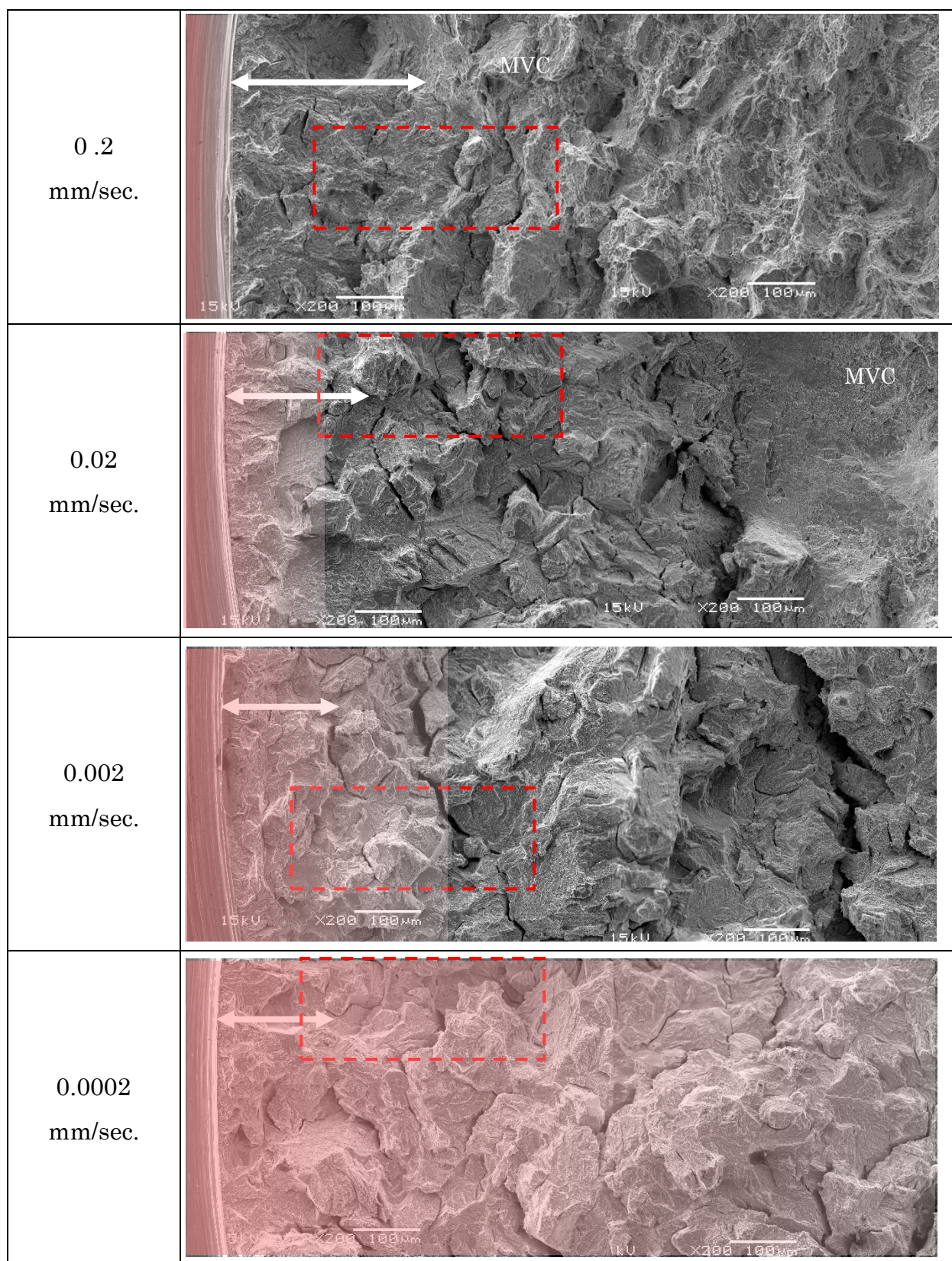


Fig.3-30 SEM fractographs from the notch root to the interior of 1050 MPa class specimen tested in hydrogen at different crosshead speeds.

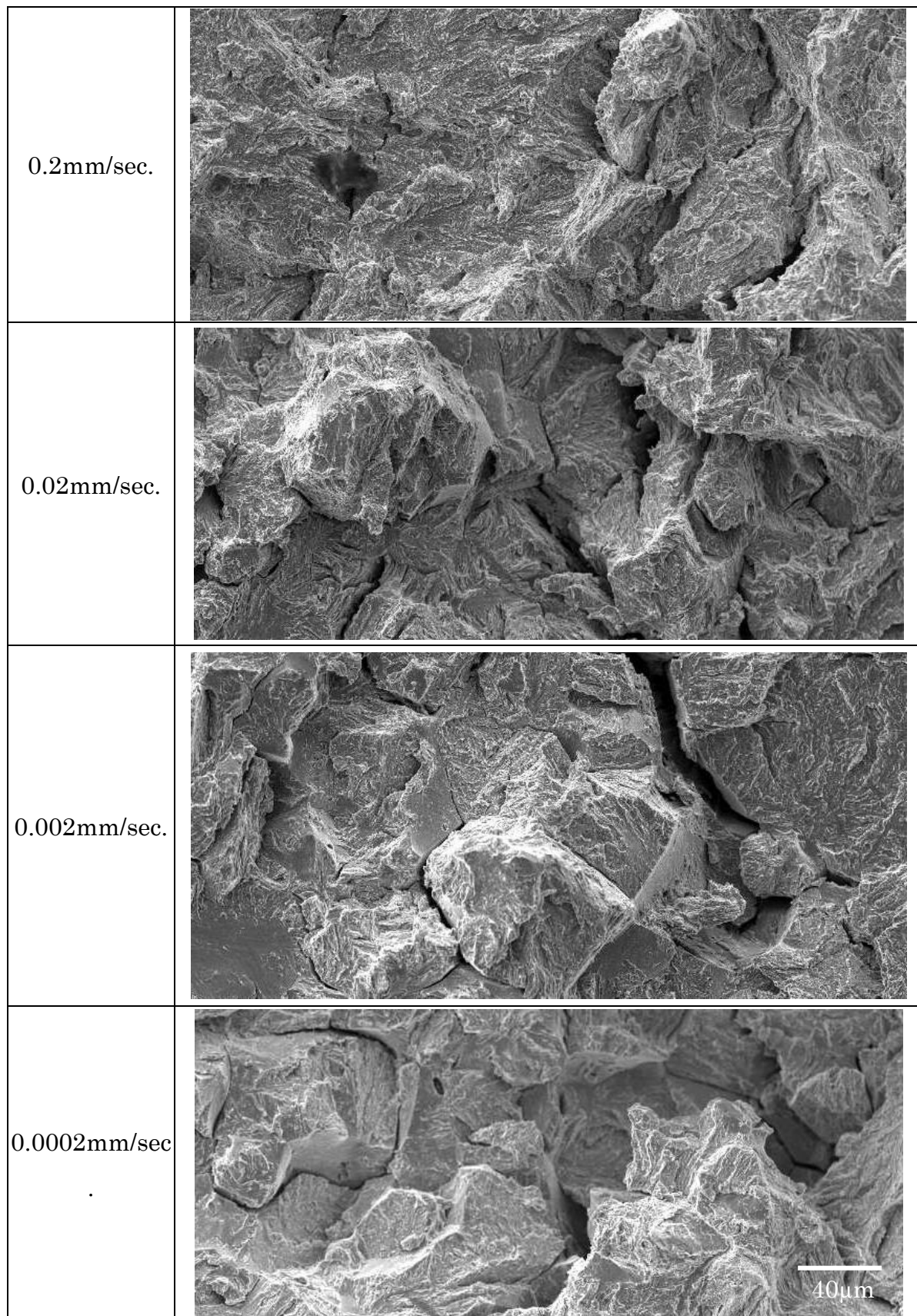


Fig.3-31 Difference in fracture surface tested in hydrogen at different crosshead speeds.

3.5.3 引張速度の影響に関する考察

同一引張強さ、同一切欠形状の素材を用いて引張速度を変えた切欠引張試験において、大気中の荷重－変位曲線は引張速度によらずほぼ同等の挙動を示したが、水素中においては引張速度の違いで切欠引張強さや破面形態で大きな違いが認められた。水素中の試験でのみ違いが表れたことから、変形に關与する塑性変形そのものの違いではなく、水素の影響の程度が異なっていると考えられる。破面観察の結果、引張速度が大きくなるに伴い塑性変形の影響大きく受けている擬へき開破面が支配的な破面となっており、大きな塑性変形を受けて破壊が進行したものと考えられ、引張速度が大きくなることで、水素の影響が小さくなっている。大気中の試験においては、引張速度の違いによる変化がほとんど認められないことから、水素の影響以外の破壊の過程において違いはないものと考えている。

試験前の鋼中には水素が含まれていないことから、鋼中への水素の侵入は、転位に伴って内部に侵入することと、拡散により内部に侵入することが考えられる。

Fig.3-32 に、拡散による切欠引張試験時の材料中の水素濃度分布を保守的な値で示す。引張試験開始後、荷重負荷初期段階の切欠底で塑性域ができたことで新生面が発生し水素が表面から内部に拡散により侵入し、破断荷重に達するまでに鋼中に拡散した場合を仮定した水素濃度分布を、試験片表面を 1 とした水素の割合で示す。材料中の水素の拡散速度については、析出物や格子欠陥等の影響を受けることなども考えられ様々な値の報告⁷⁾があるが、Fig.3-31 には、以下に示す式 3-1 のアレニウス式を用いて拡散係数 D を求め、鋼中の水素分布は差分法を用いて単位時間における水素の拡散を考慮して試験片内部の水素分圧を求め、水素濃度の変化を算出した。

$$D \text{ (m}^2\text{/s)} = 5.8 \times 10^{-8} \exp (-4.5 \text{ (kJ/mol)} / RT) \quad (3-1)$$

ここで、 R は気体定数であり、 T は 298 (K) とした。

式 3-1 は、格子欠陥等のトラップの影響を排除した室温鉄中の拡散係数を用いており、実際の試験片では拡散速度が遅いことが予想されるため、実際に試験に用いた試験片の水素分布は Fig.3-31 より更に限られた範囲に限定されると考えている。試験片に荷重が負荷され破断に至るまでに拡散で侵入する水素は、引張速度が 0.2 mm/sec. では試験時間が非常に短く拡散による内部への水素の侵

入はほとんど行われていないと考えられ、引張速度が 0.02 mm/sec. では切欠底から半径方向に 0.1 μm 程度、引張速度が 0.002 mm/sec. では切欠底から半径方向に 0.4 μm 程度、引張速度が 0.0002 mm/sec. ではほぼ軸心部に近い位置まで拡散していることがわかる。

引張速度が大きくなることで水素の影響範囲が小さくなる理由として、転位の移動速度に水素が追従できず鋼中への水素の供給が十分に行われなかったこと、または荷重負荷から破断までの時間が短く拡散による鋼中への水素供給が十分に行われなかったことが考えられる。Fig.3-30 で示された破面観察の結果では、最も引張速度の遅い 0.0002mm/sec. の試験を除き拡散により水素が侵入すると思われる範囲を大きく上回って水素の影響を受けている破面が広がっていることから、鋼中への水素の侵入は拡散による侵入より転位による水素の輸送の影響が大きいと考えられる。また、Fig.3-31 で示す引張速度 0.2 mm/sec. と 0.02 mm/sec. の破面はいずれも拡散による水素の供給が行われてない領域であるが、0.02 mm/sec. の破面は 2 次クラックの少ない比較的平坦な擬へき開破面であるのに対し、0.02 mm/sec. の破面には 2 次クラックが多数入り凹凸のある破面となっており、水素の影響として差が出ている。これは、転位の移動速度に水素が十分に追従できず、供給される水素の量に差が出たためと考えられた。Wang らによると、Fe において転位が水素雰囲気から離脱する臨界歪み速度は可動転位密度が 10^{13} m^{-2} の場合 $1.6 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ と計算される⁽⁸⁾としているが、本評価で行った試験の引張速度は、この値よりはるかに低い値であり、0.2 mm/sec. でも転位の移動により水素の影響が表れるが、移動速度が速く供給される水素量が少なかったため、塑性変形の影響をより大きく受けた 2 次クラックの少ない擬へき開破面になったと考えられた。

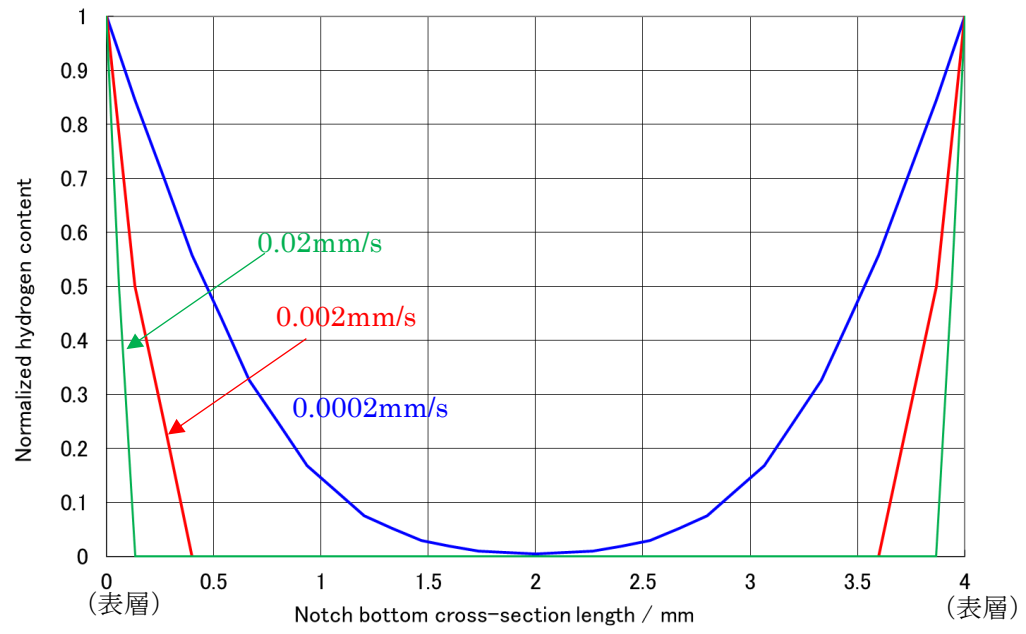


Fig.3-32 Hydrogen distribution at break point when tested at crosshead speed of 0.02mm/s, 0.002mm/s and 0.0002mm/s.

3.6 第3章のまとめ

SNCM439 鋼に対して、大気中および室温 20 MPa 高圧水素ガス中で切欠引張試験を実施し、高圧水素ガス環境下における材料への影響について調査した。本章では、800～1200 MPaに引張強さを变化させた試験片を用いて強度に対する水素の影響、切欠底半径を変えた試験片を用いて応力集中係数の違いに対する水素の影響、同一強度かつ同一形状試験片を用いて引張速度に対する水素の影響について、それぞれ評価した。大気中と水素中の切欠引張試験結果および引張試験後の破面観察や FEM 解析から水素の影響について検討した結果、以下の知見が得られた。

1. 水素中切欠き引張試験においては、大気中切欠き引張試験の荷重-変位曲線と同じ挙動を辿るが、大気中の破断荷重より低い値で最大荷重点に到達し破断した。また、水素中の最大荷重点は大気中の曲線上に位置し、最大荷重点到達後は急激に荷重低下し破断した。このことから、最大荷重点に到達したところで、き裂が発生し、破壊したものと考えられた。
2. 引張強さが 1000 MPa あたりから切欠引張強さの低下が認められ、急激に水素の影響が大きくなることがわかった。応力集中係数 (K_t) の小さな $K_t=1.8$ 試験片では塑性拘束が小さいため水素の影響も小さくなり、 K_t が大きくなるにつれ水素の影響も大きくなり、より小さな切欠引張強さで破断した。その傾向は、材料の引張強さが大きくなるほど顕著であった。
3. 引張強さが大きな材料ほど水素中における切欠引張強さの低下が大きく水素脆性が顕著に表れることがわかった。また、引張強さの大きな材料ほど最大荷重点到達後、急激に荷重低下しており、凹凸が大きく 2 次クラックのある粒界型破面が支配的な破面となっており、水素脆性の影響の大きさと、破面形態は密接に関係していることがわかった。
4. 荷重負荷の初期段階で切欠底が降伏するため、水素中試験では鋼中に水素が浸入すると考えられるが、すぐに破断には至らず、破断に至るにはより大きな荷重を必要であった。
5. 水素中試験後の切欠底の破面観察の結果、破断後の全ての試験片で、切欠底直下に塑性変形の影響を大きく受けた平坦でクラックの少ない擬へき開破面が認められた。FEM 解析の結果、擬へき開破面の幅は、最大荷重が負荷された時点（き裂が発生したと考えられた時点）におい

て切欠底に形成されている塑性域の範囲とほぼ同等であり、最大荷重点に達した時点で表面にき裂が入り破断に至ったと考えられた。

6. 切欠底直下に塑性変形の影響を大きく受けた擬へき開破面が認められたが、引張強さの大きな試験片ではその後に続く破面は粒界型破面であった。粒界型破面は、小さな応力拡大係数で形成される破面と考えられることから、切欠底でき裂が発生した時点より、き裂発生後の断面積が減少したき裂進展破面の荷重が小さいことを示しており、最大荷重点到達時にき裂が発生し、荷重が低下した中でき裂が進展して破壊に至ったものと考えられた。
7. 水素中においては、 K_I が大きくなるほど切欠引張強さは大きく低下したが、最大荷重における切欠底の局所的なひずみ値は K_I の大きさによらずほぼ一定の値であり、ある値に達することでき裂が入り、破断に至っていることが示された。その値は、平滑引張試験における最大荷重点での真ひずみを超えた値であり、材料中にボイドが生成し合体し始めた後で破断していると考えられた。
8. 引張速度を大きくすると特性に与える水素の影響は小さくなり、大気中の荷重-変位曲線に近づいた。破面観察の結果、引張速度の大きなものほど、ディンプル破面の領域が広く水素の影響を受けている破面の領域が狭くなっており、また水素の影響を受けた破面においても2次クラックの少ない破面であり、転位の移動速度に水素が追従できなかった結果と考えられた。
9. 引張速度を大きくした破面にも水素の影響が認められ、水素の影響を受けた破面の広がり、拡散によって水素が侵入する範囲よりはるかに広いことから、鋼中への水素の侵入は、拡散より転位の移動に追従して運ばれる影響が大きいと考えられた。

水素は塑性変形により材料の中に侵入するが、水素中の試験におけるき裂の発生は、水素と接する局所的な領域におけるひずみが、材料中にボイドが生成し合体し始めるひずみ値を超えた後のある一定値に達することで発生していることが示された。また、水素脆性は、拡散より転位に伴って運ばれる水素による影響が大きいと考えられたため、破壊に及ぼす塑性変形の影響をより詳細に検討するため、次章で破壊力学的な評価で水素の影響について検討を行った。

第 3 章の参考文献

- (1) R. E. Peterson: Stress Concentration Design Factors, John Wiley & Sons, New York, pp. 21-58.
- (2) K. Ohnishi, Y. Murakami, H. Kaga: Proc. Jpn. Soc. Fract. Strength Mater. (1982), p. 49
- (3) Y. Wada, R. Ishigaki, Y. Tanaka, T. Iwadate and K. Ohnishi: Proc. of ASME PVP 2007 (2007), PVP2007-26533. pp. 481-489. <https://doi.org/10.1115/PVP2007-26533>
- (4) R. Ishigaki, K. Takazawa, Y. Wada and Y. Tanaka: Proc. Jan. Petro. Energy Cent. (2007), p. 521
- (5) C.D. Beacham: Metall. Trans. 3 (1972), pp. 441-455.
- (6) K. Sakaki, T. Kawase, M. Hirato, M. Mizuno, H. Araki, Y. Shirai and M. Nagumo: Scr. Mater. 55 (2006), pp. 1031-1034. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2006.08.030>
- (7) A. McNabb and P. K. Foster: Trans. Metall. Soc. AIME, 227 (1963), 618-627
- (8) S. Wang, S. Ohnuki, N. Hashimoto and K. Chiba: Mater. Sci. Eng. A, 560 (2013) pp. 332-338.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.09.075>

第4章 き裂発生に及ぼす水素ガスの影響

4.1. 緒言

前章まで、引張試験における応力・ひずみと水素の影響について評価し、き裂発生状況について検討してきた。本章では、応力集中部の極限状態であるき裂先端における水素の影響について評価・検討を行う。鋼のき裂の発生・進展に関する評価手法は破壊力学として確立されており、水素の影響によるき裂の発生や進展の挙動についても多くの研究が行われ報告されている⁽¹⁻³⁾。Kayakabe らは、水素チャージした材料を用いて破壊靱性試験を行い、急激な破壊の前に亜臨界流成長が起こることを指摘している⁽⁴⁾。高圧水素ガス中における炭素鋼および低合金鋼のき裂発生挙動についてもいくつもの報告があり、Lam らは、水素ガス中における鋼の臨界応力拡大係数 (K_{IC}) などの各種機械的特性を調査し、ガス圧や純度などの因子が影響することを報告している⁽⁵⁾。Cialone らは、水素ガス、 H_2S ガス、海水中での上昇荷重試験を行い、様々な環境下における鋼材の下限応力拡大係数を求め、その値がガス圧や負荷速度に大きく影響されること、また、定量評価の試験条件が特に低降伏応力材料のこの値に影響を与えることを明らかにした⁽⁶⁾。Nibur らは、水素ガス中のき裂発生閾値を定変位法と荷重上昇法で評価し、環境暴露履歴に対するひずみ履歴の違いから後者がより保守的であることを明らかにしている⁽⁷⁾。松岡らは、水素中のき裂進展メカニズムは、すべりが狭い領域に局在する延性であり、小規模降伏条件では塑性変形はほとんど現れず、荷重-き裂開口変位 (COD) 曲線から水素による応力拡大係数 (K_{IH}) が得られると報告している^(8,9)。これらの先行研究の多くは、水素中の下限応力拡大係数を求めるために ASTM E399 や ASTM E1820 など、破壊靱性値を求める規格による試験方法が用いられ評価されている。しかし、これらの手法では、弾性変形の直線部の勾配に対し5%減のセカント線を用いた判定方法や荷重負荷と除荷を繰り返してコンプライアンス変化から値を求める手法がとられており、水素の影響が表れ始めるピンポイントの状況を必ずしも把握しているものではない。そこで本章では、疲労予き裂を導入したコンパクトテンション (CT) 試料を用いて大気中および水素ガス中で上昇荷重試験を行い、ある応力に達した段階で除荷した試験片を複数の応力で作製し、き裂が進展し始める応力拡大係数

(K) の値をもとめた。得られた試験結果について評価し、高圧水素ガス中における SNCM439 鋼のき裂発生および進展に及ぼす水素の影響について検討した結果を報告する。

4. 2. 実験方法

4. 2. 1 供試材

供試材の化学組成を Table 4-1 に示す。供試材は JIS G 4053 SNCM439 とし、50kg Vacuum Induction Melting (VIM) で溶製後、熱間鍛造により厚さ 20mm の板状に加工し、950°C で 3 時間の焼ならし処理を行った。その後、830°C で 1 時間 30 分加熱保持後油冷により焼入れし、550~650°C で 5 時間の加熱保持後空冷による焼戻し処理を行い、第 2 章、第 3 章で用いた引張試験とほぼ等々となるように試験片の引張強度を 800MPa~1050MPa に調整した。供試材として用いた熱処理後の試験片の引張特性を Fig. 4-1、Table 4-2 に示す。

4. 2. 2 ライジングロード試験

Fig. 4-2 にライジングロード試験の試験片形状を、Fig. 4-3 に予き裂導入後の試験片外観を示す。サイドグループ加工は、疲労予き裂を導入し確認後、実施した。ライジングロード試験は、1T-C(T) の Compact Tension Specimen を用い、き裂先端の塑性域が試験結果に影響を及ぼさないように、き裂先端の応力拡大係数が $12.5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 以下で終わるように、予き裂の導入時の荷重負荷条件を調整して導入した。予き裂導入後、室温で、大気中および 20 MPa 高純度水素ガス中の荷重漸増試験を行った。水素中の試験は、第 2 章で示した装置、置換条件で実施し、荷重負荷は、 $\dot{K}_I = 0.20 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}\cdot\text{s}^{-1}$ の応力拡大係数増加速度で実施した。水素中におけるき裂発生状況を確認するため、水素中の曲線が大気中から乖離し始めた荷重近くの任意の荷重を負荷した後に除荷し、破面開口して破面観察を行った。

4. 2. 3 荷重負荷速度を変えたライジングロード試験

4.2.2 に示す条件と同じ条件で試験片を作製し、荷重負荷を $\dot{K}_I = 0.020 \sim 20 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}\cdot\text{s}^{-1}$ の間の応力拡大係数増加速度で試験を実施した。水素の影響を最も大きく受ける 1050 MPa class 材は、荷重負荷速度を $\dot{K}_I = 0.020 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}\cdot\text{s}^{-1}$ 、 $0.20 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}\cdot\text{s}^{-1}$ 、 $2.0 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}\cdot\text{s}^{-1}$

¹、 $20 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}\cdot\text{s}^{-1}$ の 4 条件で試験を行い、その他の引張強さを有する試験片では、荷重負荷速度を $\dot{K}_I = 0.20 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}\cdot\text{s}^{-1}$ 、 $2.0 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}\cdot\text{s}$ の 2 条件で試験を行った。評価試験後に破面観察を行い、水素中での進展き裂の長さや破面形態の

4.2.4 破面観察

材料の予き裂先端に発生した塑性変形域から、新たなき裂発生過程までの臨界値について検討するため、ライジングロード法による最大荷重点を超え水素中のき裂が進展した荷重、並びに漸増中の各段階の荷重で除荷し、除荷後に試験片に疲労き裂を進展させることで破面形態を変えマーキングし、その後、試験片を液体窒素に付け冷却して破面を開口し SEM 観察を行った。破面観察においては、き裂発生時の塑性変形の影響を検討するため、予き裂前縁の塑性鈍化により形成されるストレッチゾーン (SZ) や水素によるき裂進展開始点に着目して観察した。破面観察は、日本電子製 JEM-6060 の走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて実施した。

Table 4-1 Chemical composition.

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
product	0.41	0.22	0.76	<0.003	<0.0012	1.72	0.82	0.20
Requirement	0.36~ 0.43	0.15~ 0.35	0.60~ 0.90	$\leq$ 0.030	$\leq$ 0.030	1.60~ 2.00	0.60~ 1.00	0.15~ 0.30

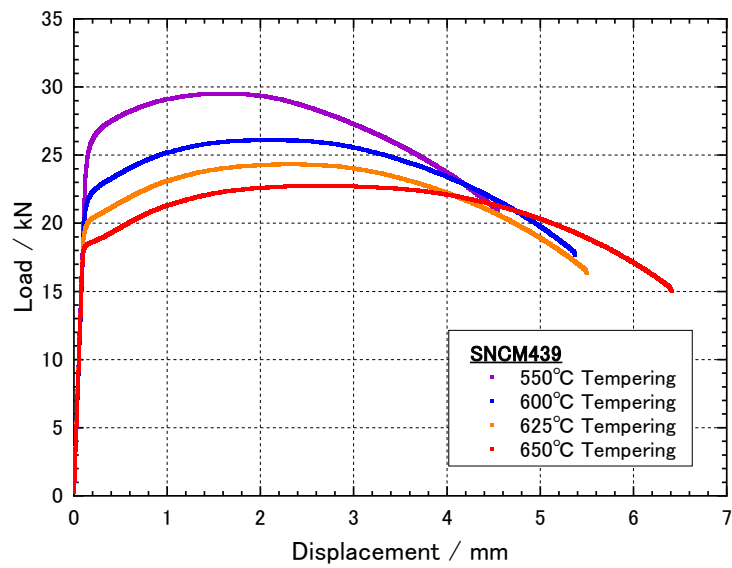
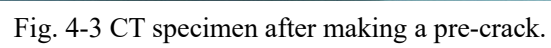
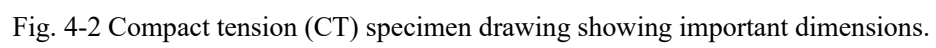


Fig. 4-1 Load-Displacement curves.

Table 4-2 Mechanical properties of test specimens.

Tempering Temperature (deg.)	550	600	625	650
Y.S. (MPa)	921	782	714	655
T.S. (MPa)	1045	925	861	805
E.L. (%)	15.3	18.3	19.0	21.0
R.A. (%)	57.2	62.4	63.2	65.3
Y.S./T.S.	0.88	0.85	0.83	0.81



4. 3. 実験結果

4. 3. 1. 大気中ライジングロード試験と破面観察結果

Fig.4-4 に 650°Cで焼戻した 800 MPa class 材の荷重－き裂先端開口変位曲線を示す。曲線上に示す丸印は、荷重負荷途中で除荷した位置を示し、Fig.4-5 に丸印の荷重で除荷した試験片の破面観察結果を示す。荷重の増加と共に、予き裂前縁でストレッチゾーン幅(SZW)が広がっていることが分かる。また、Fig.4-5(c)のライジングロード試験後は、ストレッチゾーン幅が限界値(SZW_C)に達し、安定き裂が発生していることが分かった。Fig.4-6 に 650°Cで焼戻した 930 MPa class 材の荷重－き裂先端開口変位曲線を示す。曲線上に示す丸印は、荷重負荷途中で除荷した位置を示し、Fig.4-7 に丸印の荷重で除荷した試験片の破面観察結果を示す。引張強さを大きくした試験片でも同様に、SZW の成長と SZW_Cが確認できた。SZW と SZW_C の測定は、引張強さの異なる全ての試験片において、試験片中央部付近の約 5mm の範囲で 20 箇所程の測定を行い、平均値を算出し試験片の SZW とした。Fig.4-8 に引張強さを変えた各試験片における SZW_C の代表的な観察箇所の SEM 写真を示す。写真で示す SZW_C の長さは約 0.45mm であるので、SZW の測定は Fig.4-8 に示す範囲の 10 倍以上の長さに渡って測定している。

各試験片で除荷した荷重における K_I の値を式 4-1 により求めた。

$$K_I = \{P/(BB_N W)^{1/2}\} \times \{(2+a/W)(0.886+4.64a/W-13.32a^2/W^2+14.72a^3/W^3-5.6a^4/W^4)/(1-a/w)^{3/2}\} \quad (4-1)$$

K_I と SZW の関係をプロットしたものを Fig. 4-9 に示す。材料の引張強さによらず安定破壊開始前の鈍化曲線は同一の線上に存在し、SZ が発生し始める K_I の値は引張強さに関係なく約 60 MPa・m^{1/2}・S⁻¹ であるが、安定き裂発生後に認められる SZW_C の大きさは、試験材の引張強さによって異なり、引張強さが大きくなるにつれ SZW は小さくなり、安定破壊が開始される限界の SZW の値は、材料の引張強さによって変化していることが分かる。引張強さの増加と共に SZW_C が減少し、それに伴い安定破壊が開始する K_I の値も減少する。SZW_C から求めた各引張強さにおける安定き裂開始の応力拡大係数 K_{II} を Table 4-3 に示す。いずれの材料も、 K_{II} は 100 MPa・m^{1/2} を超える高い値を示した。

Table 4-3 Mechanical properties of test specimens

Tensile strength level	800 MPa class	860 MPa class	930 MPa class	1050 MPa class
Y.S. (MPa)	655	714	782	921
T.S. (MPa)	805	861	925	1045
K_{II} (MPa・m ^{1/2})	184	170	159	127

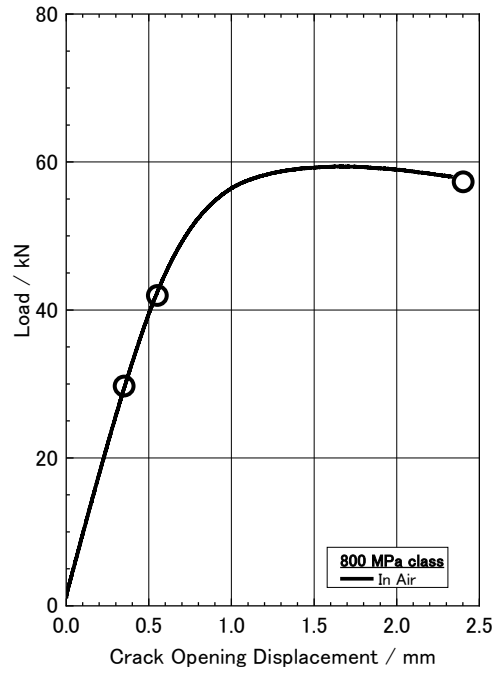
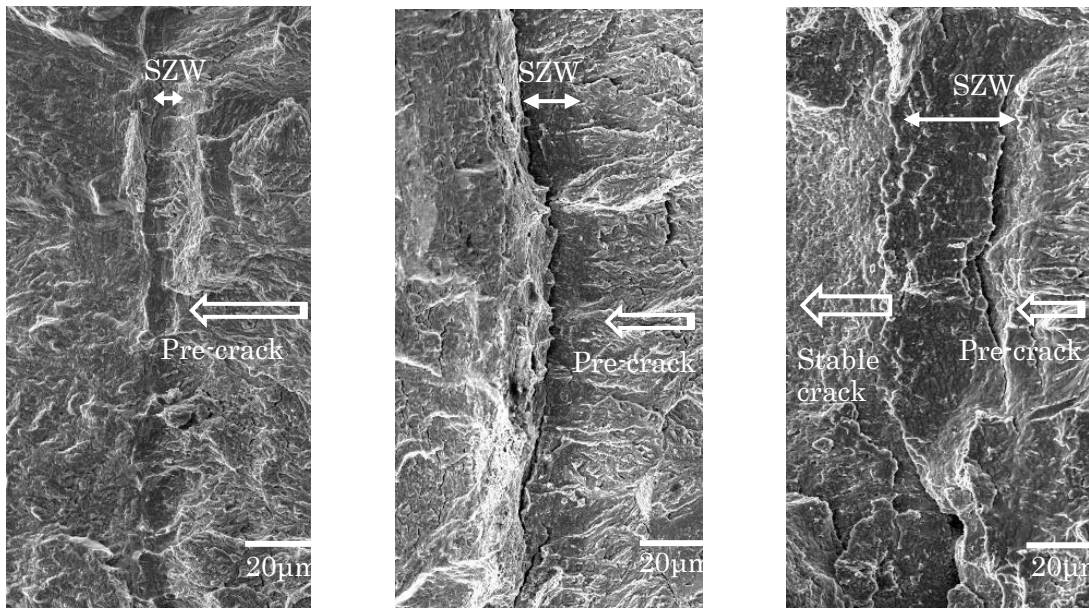


Fig. 4-4 Load – crack opening displacement curve for 800 MPa class specimen in air.
(The circle symbols on the curve represent the unloading positions.)



(a) unloaded at 20 kN

(b) unloaded at 42 kN

(c) After rising load testing.

Fig. 4-5 SEM images of fracture surface at 800 MPa class specimens in air.

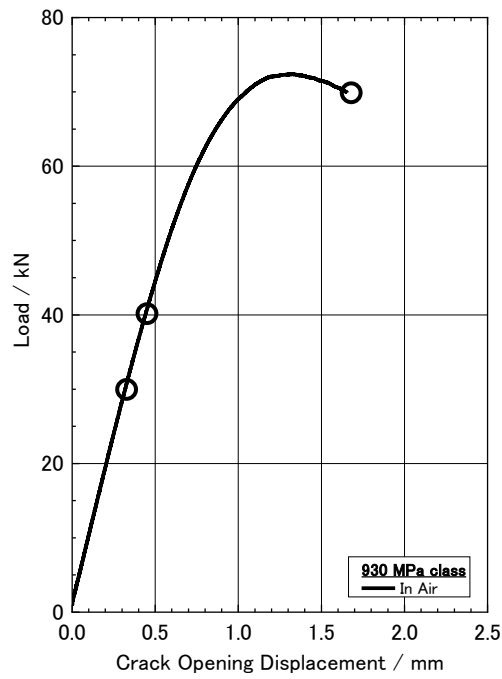
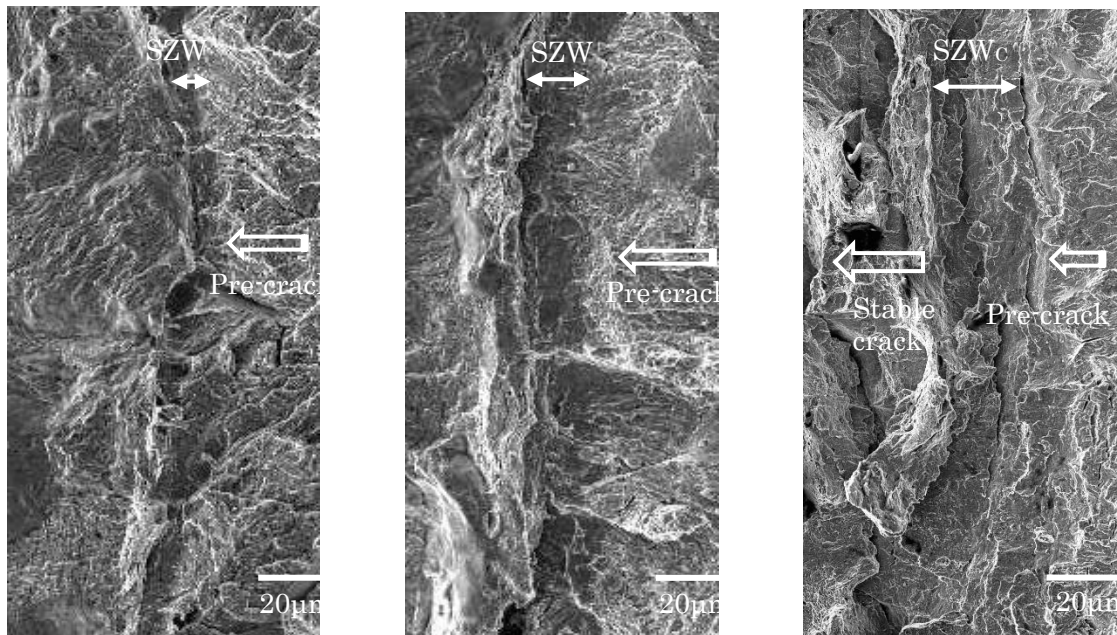


Fig. 4-6 Load – crack opening displacement curve for 930 MPa class specimen in air.
(The circle symbols on the curve represent the unloading positions.)



(a) unloaded at 30 kN

(b) unloaded at 40 kN

(c) After rising load testing.

Fig. 4-7 SEM images of fracture surface at 930 MPa class specimens in air.

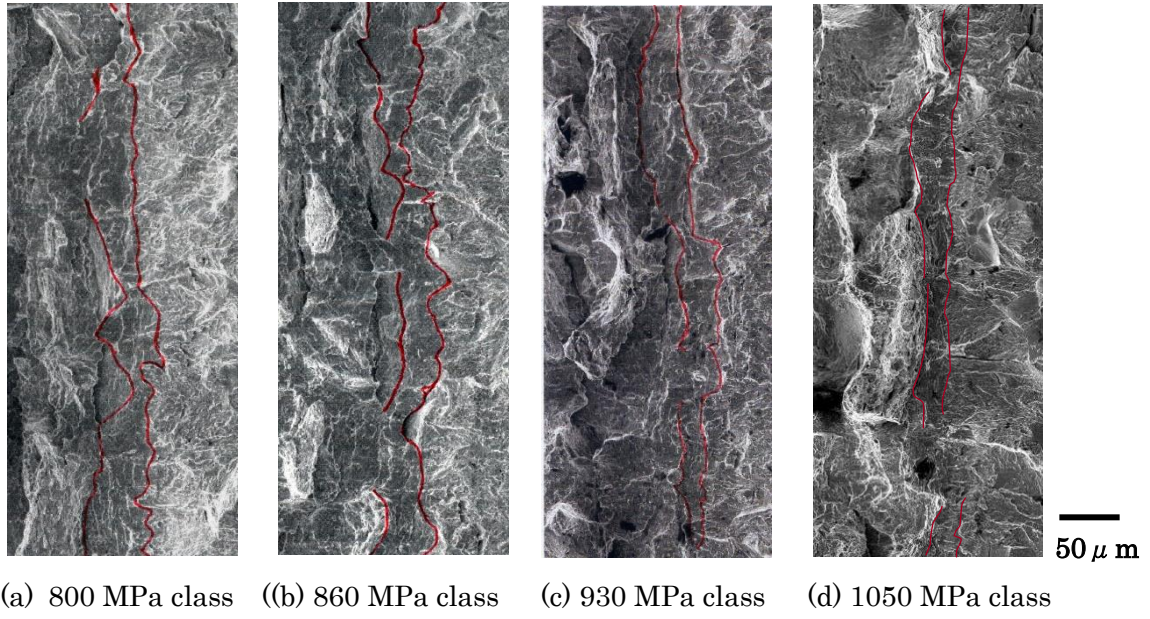


Fig. 4-8 SEM images of SZW in rising load testing in air.

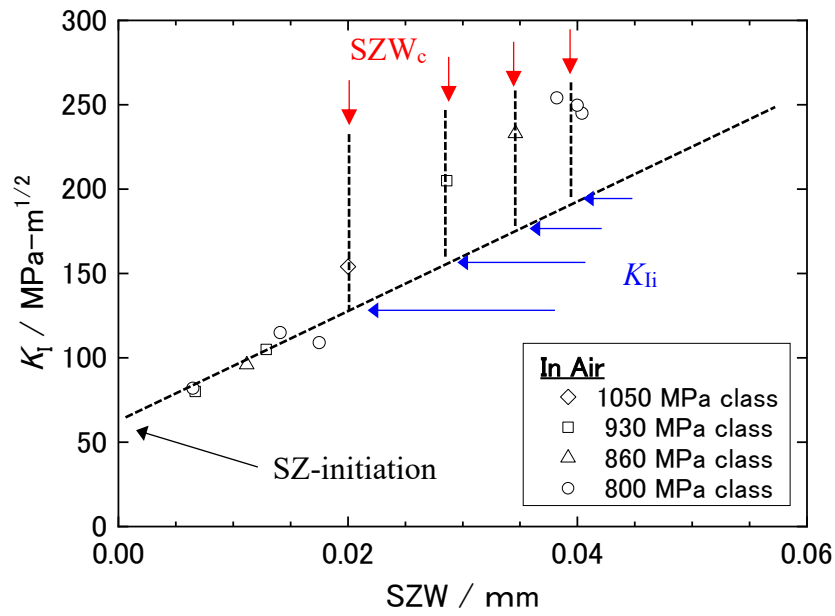


Fig. 4-9 Relationship between stretch zone width and stress intensity factor in air.

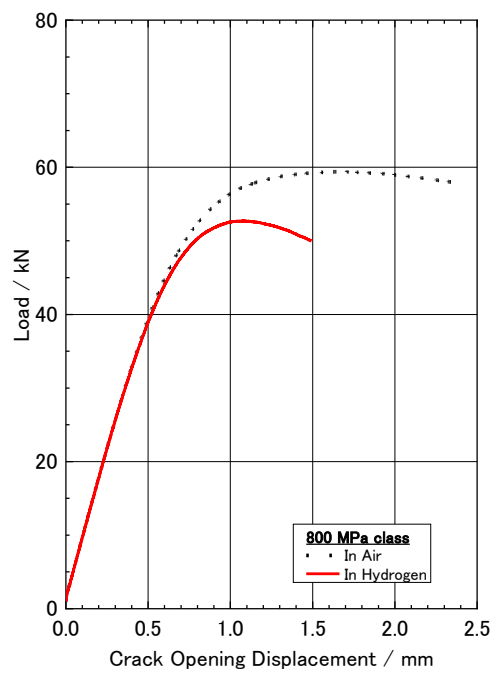
4.3.2. 水素中ライジングロード試験結果

Table 4-4 にライジングロード試験から得られた結果を表にまとめて示す。水素中の最大荷重は、大気中の最大荷重より小さく、引張強さが大きくなるにつれその差は大きくなっている。また、水素中の曲線が大気中の曲線から離れ始める荷重を **Deviation load** として示すが、最大荷重よりもかなり低い値で大気中の曲線から乖離し始めていることがわかる。**Deviation load** は、水素の影響により割れが発生しマクロ的な変化が認められた荷重と考えられることから、**Deviation load** の荷重における K_I の値を式 4-1 から算出し、水素助長割れ下限界応力拡大係数 K_{IH} とした。 K_{IH} の値は、Table 4-3 で示す大気中で安定き裂が発生する応力拡大係数 K_{II} の半分以下の値であり、1050 MPa class 材では 1/4 まで小さくなっていることが示された。

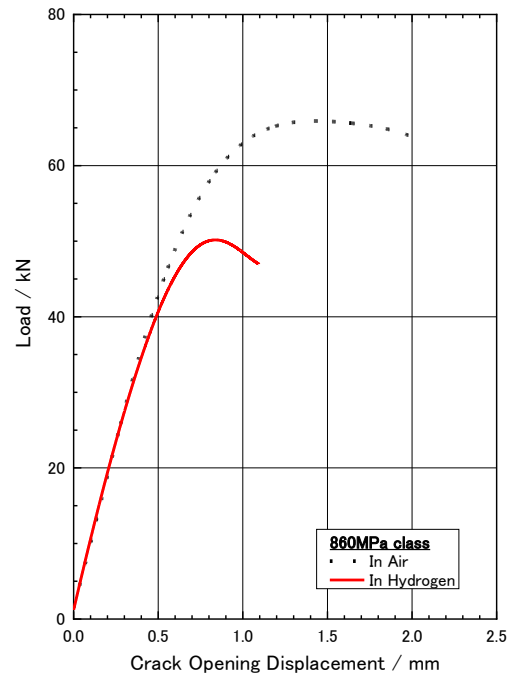
Table 4-4 Results of rising load testing.

Tensile strength level	800 MPa class	860 MPa class	930 MPa class	1050 MPa class
$P_{\max}$ (kN) / In air	59.4	66.0	72.4	70.0
$P_{\max}$ (kN) / In hydrogen	52.7	50.7	33.4	15.9
Deviation load (kN)	33	31	25	11
K_{IH} (MPa $\cdot$ m ^{1/2})	90	85	70	30

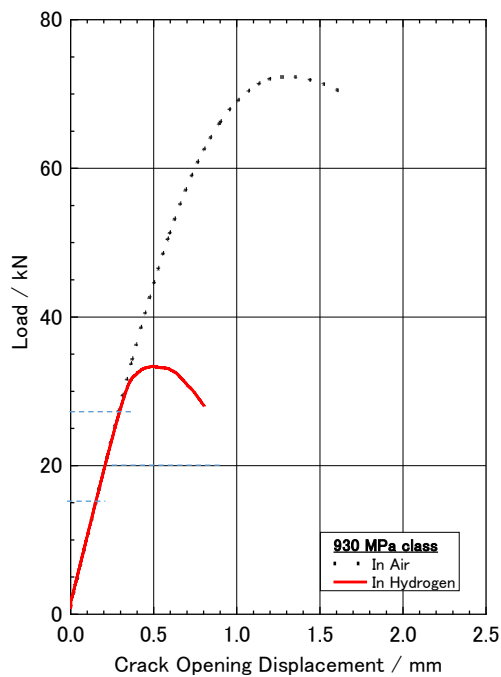
Fig. 4-10 に 800 MPa class、860 MPa class、930 MPa class、1,050 MPa class の試験片における大気中および水素ガス中の荷重-き裂開口変位 (COD) 曲線を示す。水素中では、大気中の荷重-COD 曲線が直線的に増加する領域の途中の低い荷重で乖離し、最大荷重点も大気中より低くなった。また、これらの値は材料の引張強さが増加するにつれて減少し、特に 930 MPa class、1050 MPa class と引張強さが大きな試験片では、値は大きく減少しており大気中と水素中の差は急激に広がった。図中に示す細い点線は水素中の試験で除荷した荷重を示し、800 MPa class では 25kN, 30kN, 42kN、860 MPa class では 30kN, 35kN、930 MPa class では 15kN, 20kN, 27kN、1050 MPa class では 7kN, 8kN, 10kN, 13kN とした。除荷した荷重は、大気中の曲線と重なって水素の影響は認められてない荷重と、大気中の曲線から僅かに離れ始めた荷重の間の値で行っている。



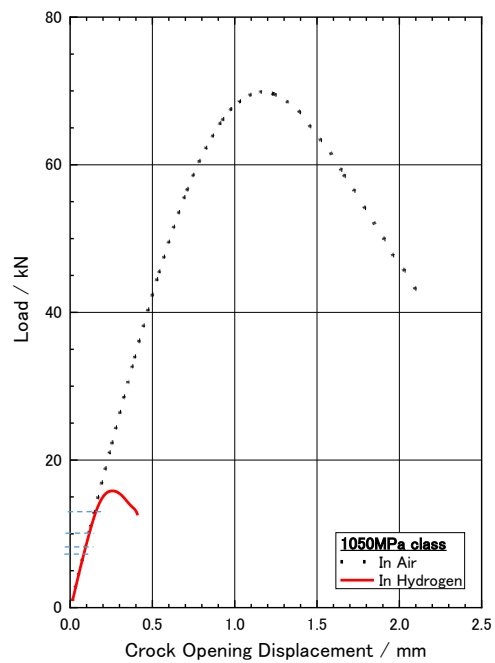
(a) 800 MPa class



(b) 860 MPa class



(c) 930 MPa class



(d) 1050 MPa class.

Fig. 4-10 Load – crack opening displacement curve in air and in Hydrogen gas.
(Thin dotted lines indicate a removed load.)

4.3.3. 水素中試験後の疲労予き裂前縁の破面観察結果

Fig.4-11 に 1050 MPa class 材の大気中および水素中ライジングロード試験後に破面開口した外観写真を示す。疲労予き裂、大気中および水素中における進展き裂、その後の開口破面と明確に区別でき、サイドグループを導入していることで進展き裂は板厚に対し直線的に進行していることが確認された。Fig.4-12 に水素中で試験した試験片の、疲労予き裂と水素誘起割れの境界部の SEM 写真を示す。水素誘起割れの破面は、多数のクラックが認められており、その境界部は明確であった。

Fig.4-13~16 に、800 MPa class 材のライジングロード試験後の予き裂前縁の SEM 観察結果を示す。25 kN で除荷した Fig.4-13 では、部分的に分断されているところはあるが、大きなき裂の間に小さなき裂の発生が認められた。30 kN で除荷した Fig.4-14 では、予き裂前縁にき裂が並んで発生している様子が認められ、42 kN で除荷した Fig.4-15、最大荷重を超えた後で除荷した Fig.4-16 では、き裂が進展した様子が認められた。いずれの試験片においても、水素中の試験の予き裂前縁では、大気中の試験で認められた引き延ばされた SZ の破面は明確には認められず、予き裂の破面形態に連続してき裂の発生が認められたが、高倍率での観察の結果、極一部の箇所でも部分的に無特徴な引き延ばされた破面が観察された。

Fig.4-17~18 に、860 MPa class 材のライジングロード試験後の予き裂前縁の SEM 観察結果を示す。30 kN で除荷した Fig.4-17、35 kN で除荷した Fig.4-18、共にき裂が発生し進展し始めている様子が認められたが、800 MPa class で部分的に認められた SZ の痕跡は認められなかった。

Fig.4-19~22 に、930 MPa class 材のライジングロード試験後の予き裂前縁の SEM 観察結果を示す。15 kN で除荷した Fig.4-19、20 kN で除荷した Fig.4-20 においては、局所的に非常に短いき裂が認められるが、き裂進展は認められなかった。23 kN で除荷した Fig.4-21、27 kN で除荷した Fig.4-22 においては、連続したき裂の発生と進展が認められたが、き裂前縁には、SZ の痕跡は認められず、荷重-COD が線形から外れた 27 kN の無負荷試験片では、き裂が大きく進展していることが確認された。

Fig.4-23~26 に、1050 MPa class 材のライジングロード試験後の予き裂前縁の SEM 観察結果を示す。7 kN で除荷した Fig.4-23 ではき裂の発生はほとんど認められなかったが、赤矢印で示したように極一部で旧 γ 粒界に沿ったと思われる短いき裂が認められた。8 kN で除荷した Fig.4-24 でも部分的に断続した短いき裂が認められ、その数は 7 kN で除荷した試験片

より多くなっていた。また、赤矢印で示すように旧 γ 粒界に沿ったと考えられるき裂と、黄矢印で示すようにいくつもの平行したき裂が認められた。10 kN で除荷した Fig.4-25 および 13 kN で除荷した Fig.4-26 では旧 γ 粒界に沿ったと考えられるき裂が連続して発生している様子が認められた。

これらの観察の結果、き裂の発生・進展は、水素中の荷重-COD 曲線が大気中の曲線から乖離した deviation load の値より低い値ですでに発生していることが確認され、deviation load の荷重ではき裂が進展していることが確認された。また、SEM 観察では、800 MPa class の破面の一部を除き、先端部のクラックの存在や SZ などの塑性鈍化の痕跡は認められず、水素によるクラックは予き裂先端から、塑性鈍化を伴わずに直接発生することが確認された。

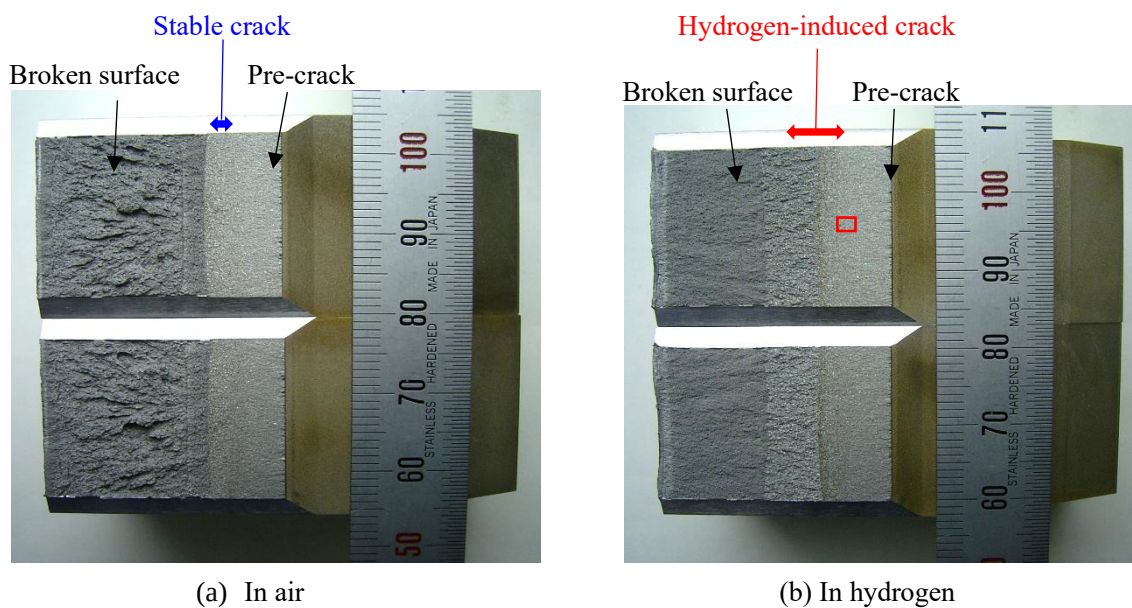


Fig. 4-11 Fracture surface of 1050 MPa class specimens after rising load testing in air and in hydrogen.

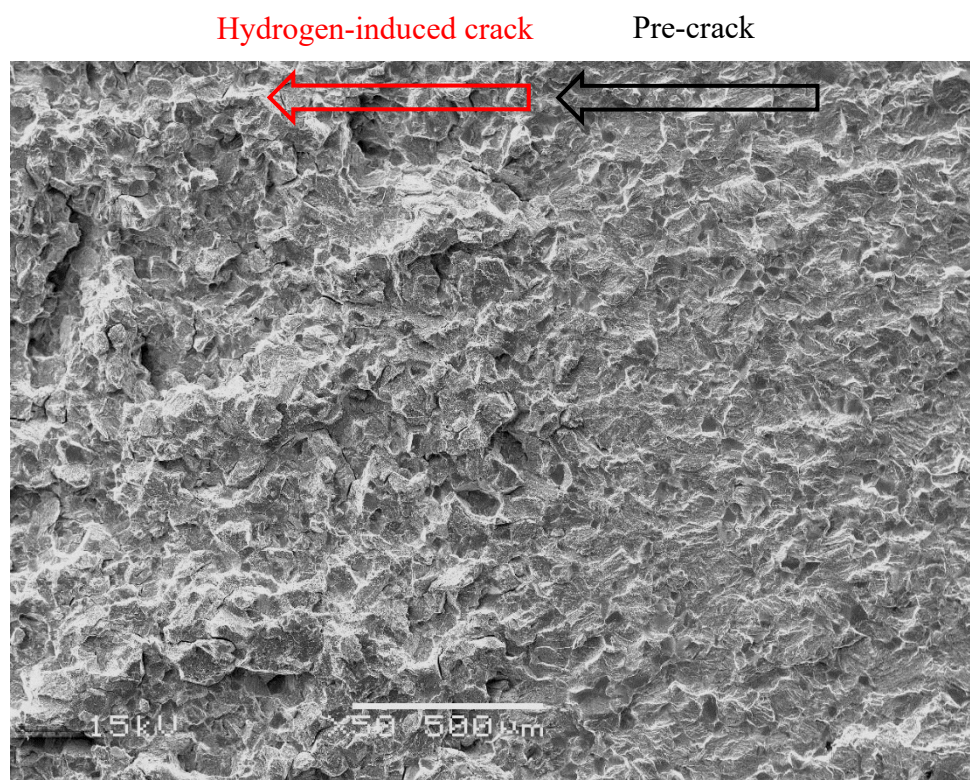


Fig. 4-12 Fracture surface of pre-crack tip of 1050 MPa class specimens in hydrogen.

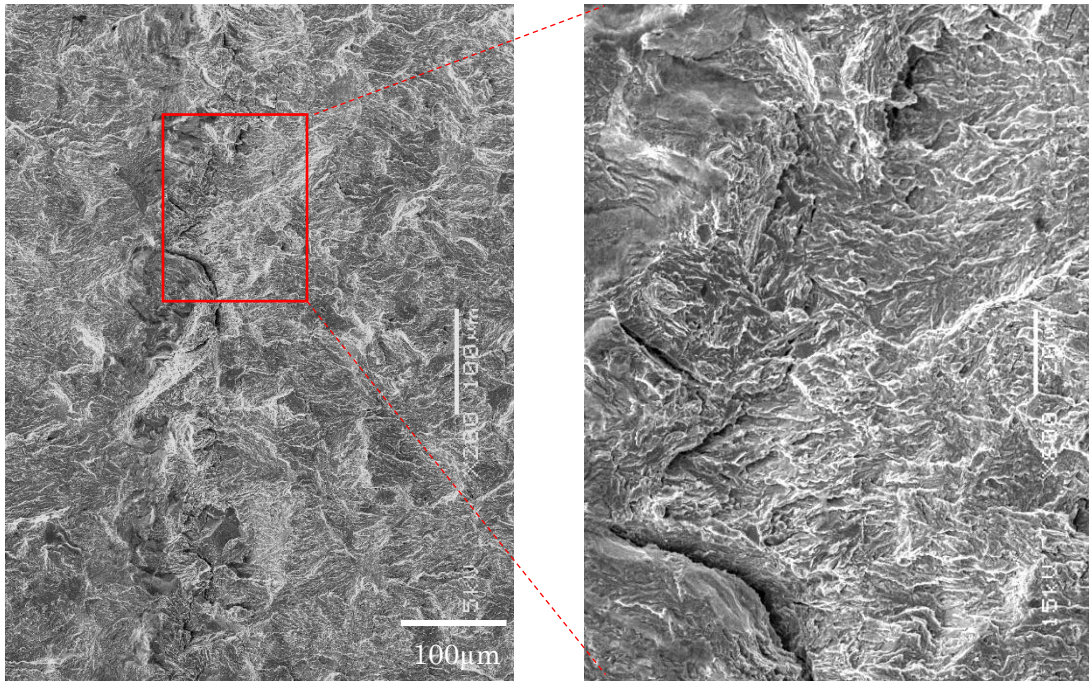


Fig. 4-13 Fracture surface of pre-crack tip of 800 MPa class specimen unloaded at 25 kN tested in hydrogen.

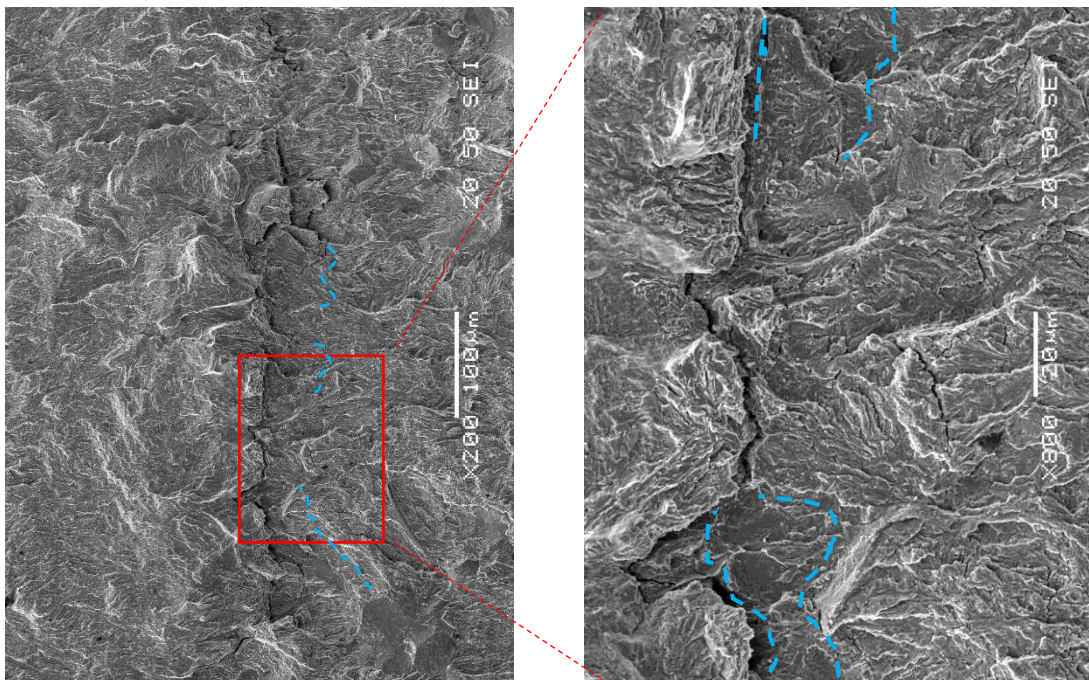


Fig. 4-14 Fracture surface of pre-crack tip of 800 MPa class specimen unloaded at 30 kN tested in hydrogen.

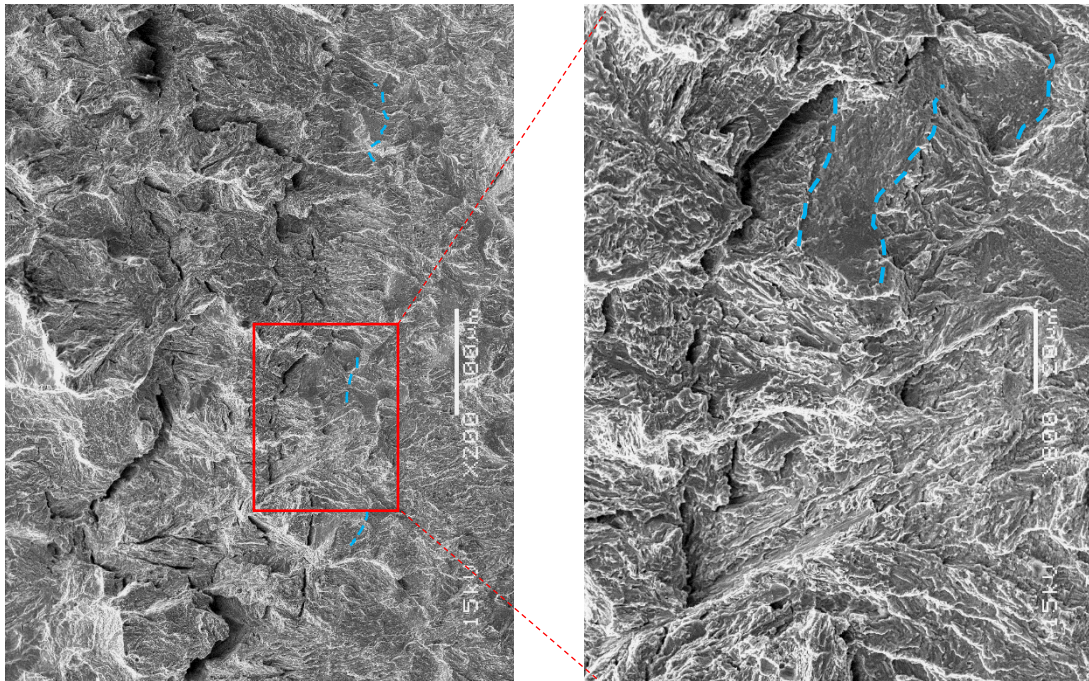


Fig. 4-15 Fracture surface of pre-crack tip of 800 MPa class specimen unloaded at 42 kN tested in hydrogen.

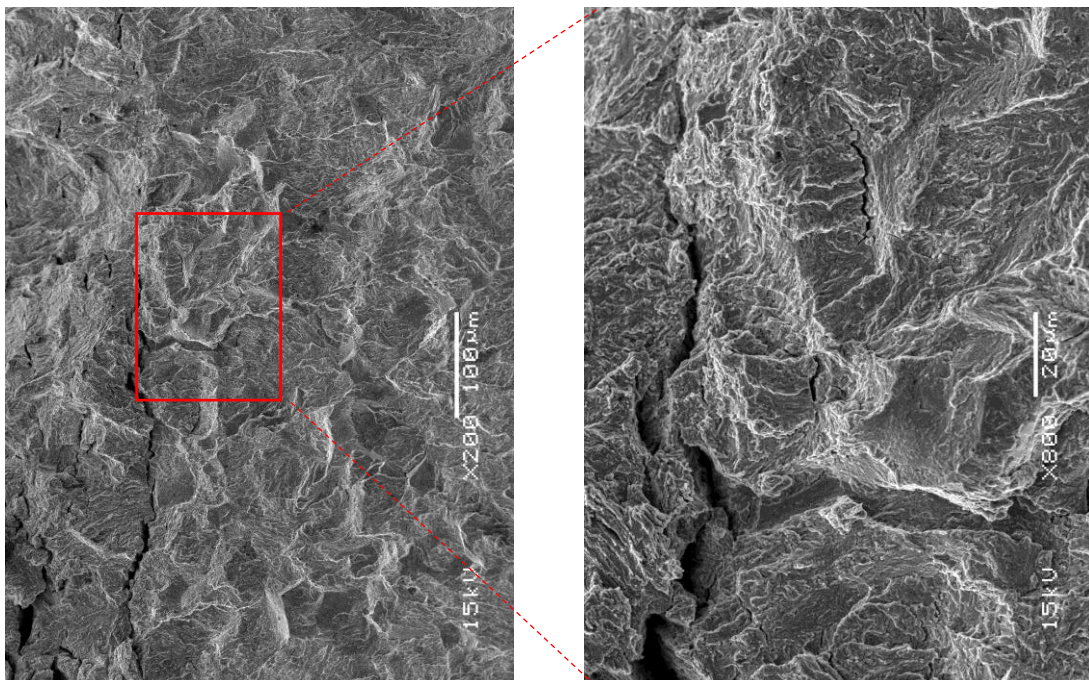


Fig. 4-16 Fracture surface of pre-crack tip of 800 MPa class specimen after exceeding the maximum load tested in hydrogen.

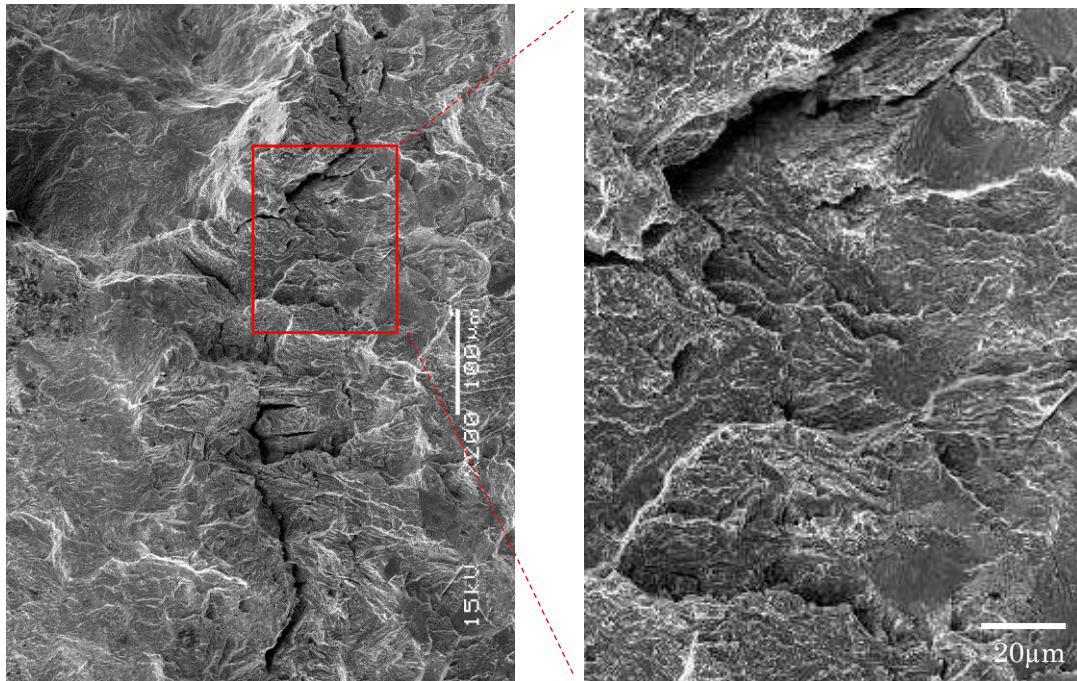


Fig. 4-17 Fracture surface of pre-crack tip of 860 MPa class specimen unloaded at 30 kN tested in hydrogen.

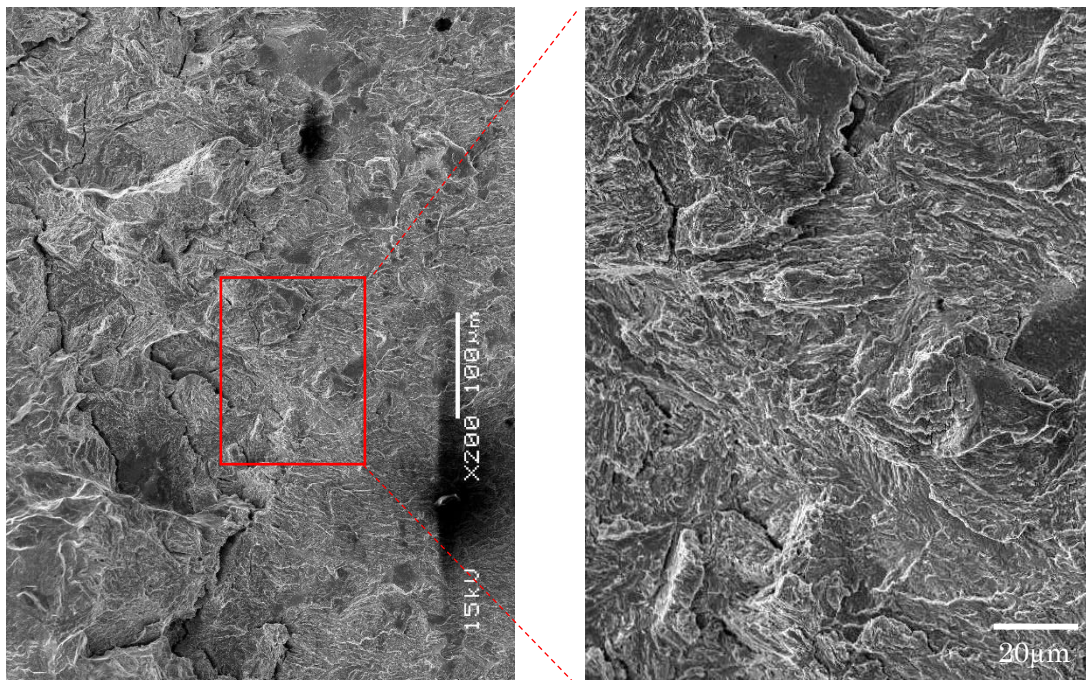


Fig. 4-18 Fracture surface of pre-crack tip of 860 MPa class specimen unloaded at 35 kN tested in hydrogen.

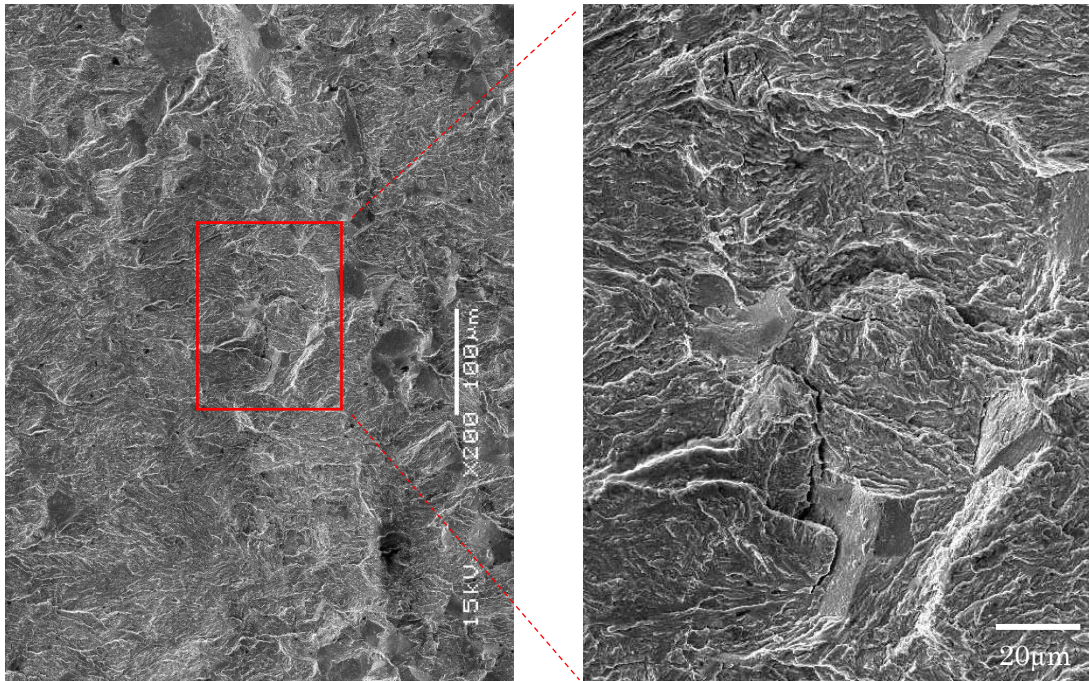


Fig. 4-19 Fracture surface of pre-crack tip of 930 MPa class specimen unloaded at 15 kN tested in hydrogen.

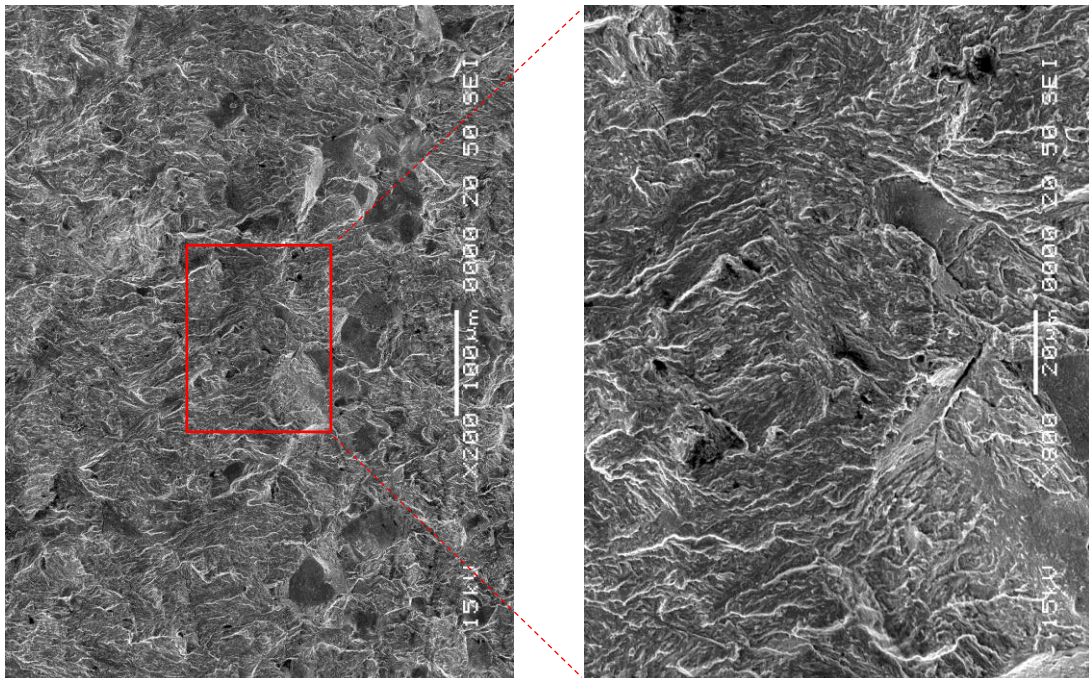


Fig. 4-20 Fracture surface of pre-crack tip of 930 MPa class specimen unloaded at 20 kN tested in hydrogen.

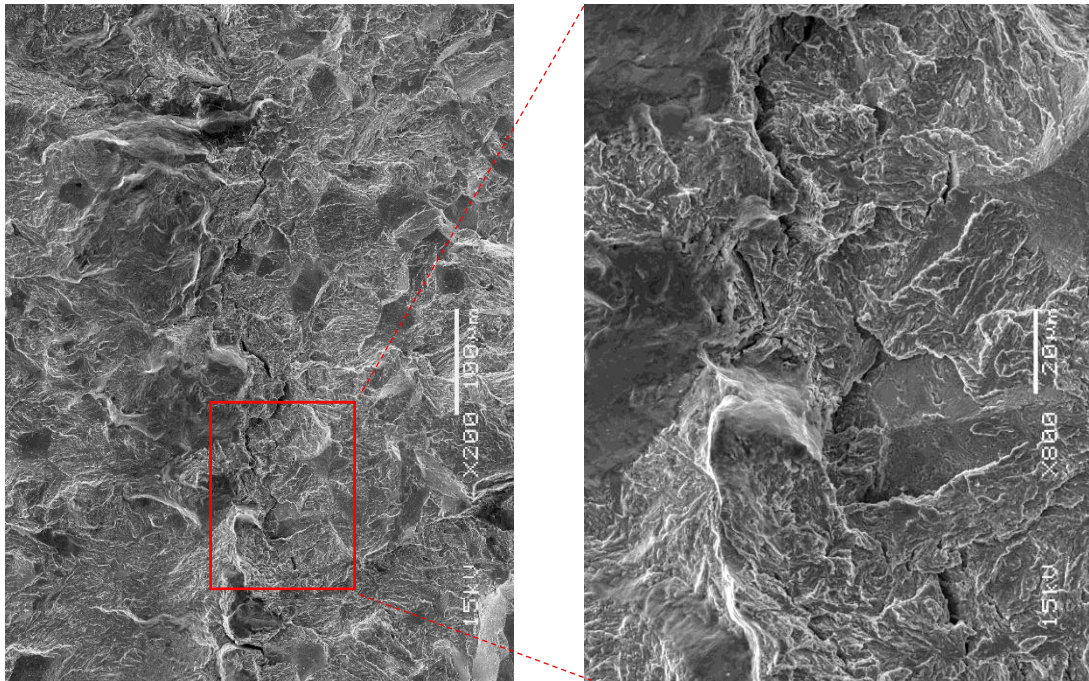


Fig. 4-21 Fracture surface of pre-crack tip of 930 MPa class specimen unloaded at 23 kN tested in hydrogen.

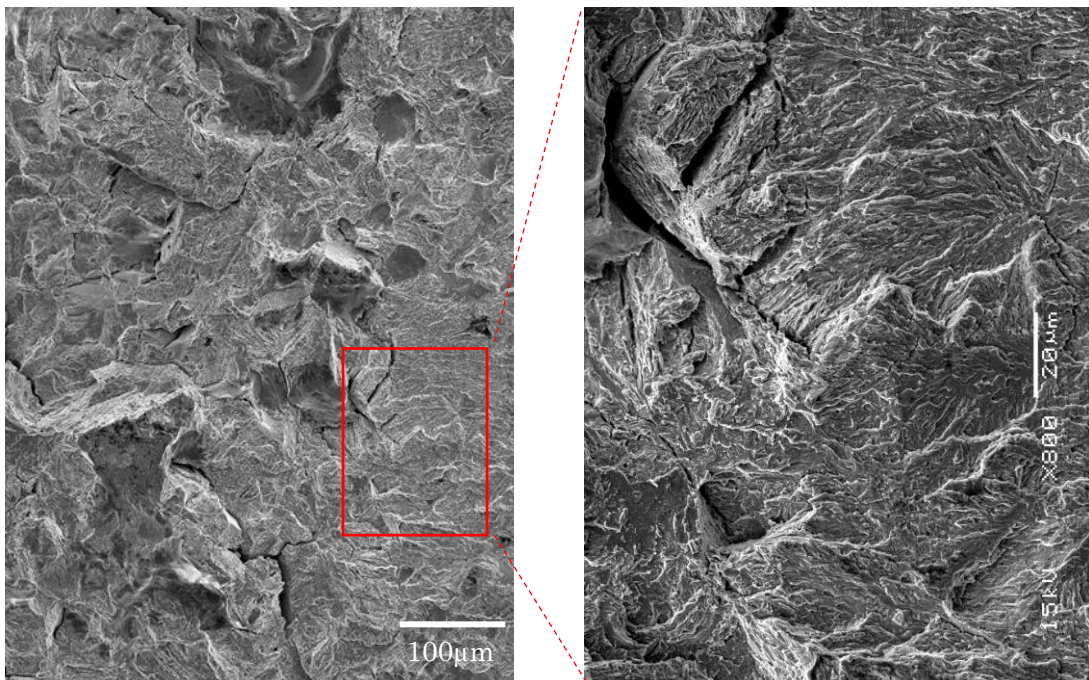


Fig. 4-22 Fracture surface of pre-crack tip of 930 MPa class specimen unloaded at 27 kN tested in hydrogen.

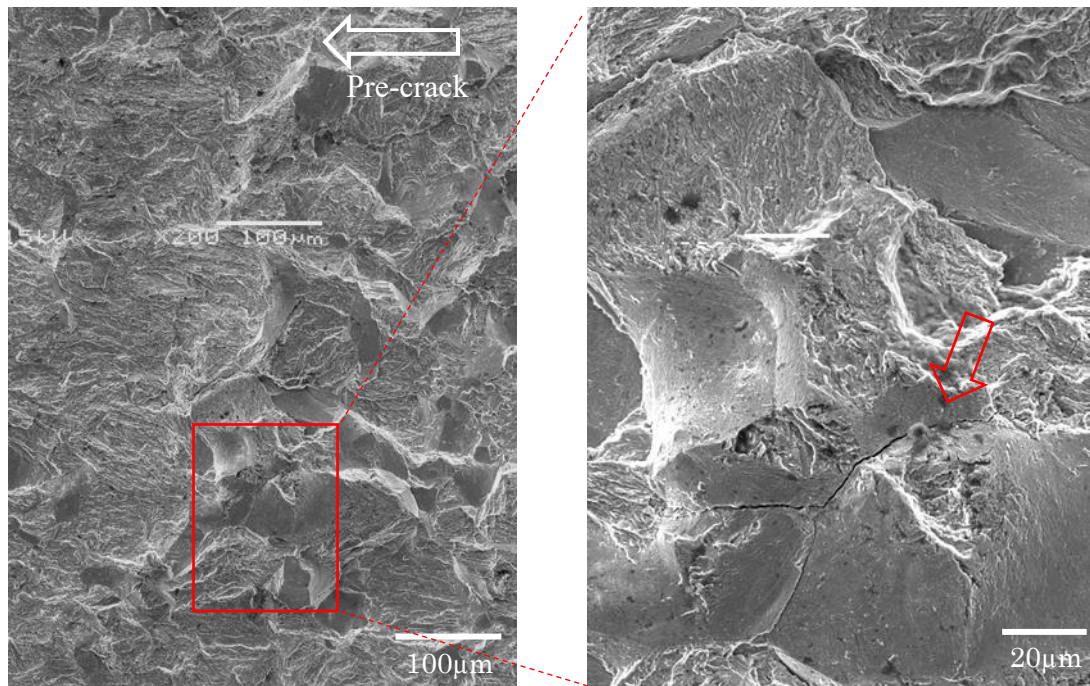


Fig. 4-23 Fracture surface of pre-crack tip of 1050 MPa class specimen unloaded at 7 kN tested in hydrogen.

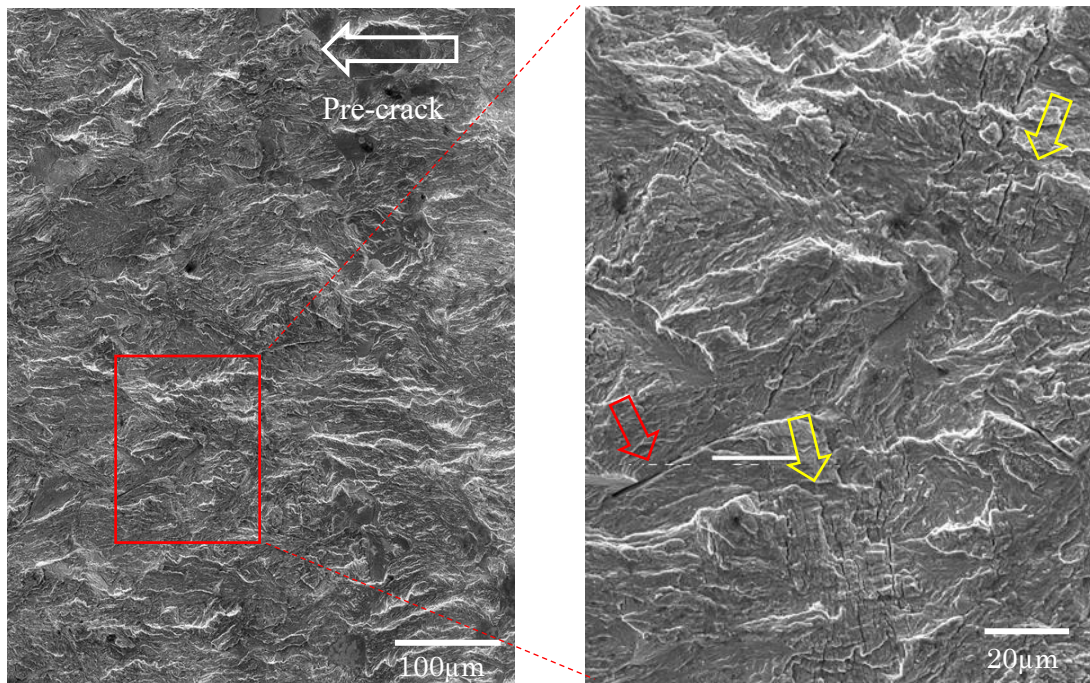


Fig. 4-24 Fracture surface of pre-crack tip of 1050 MPa class specimen unloaded at 8 kN tested in hydrogen.

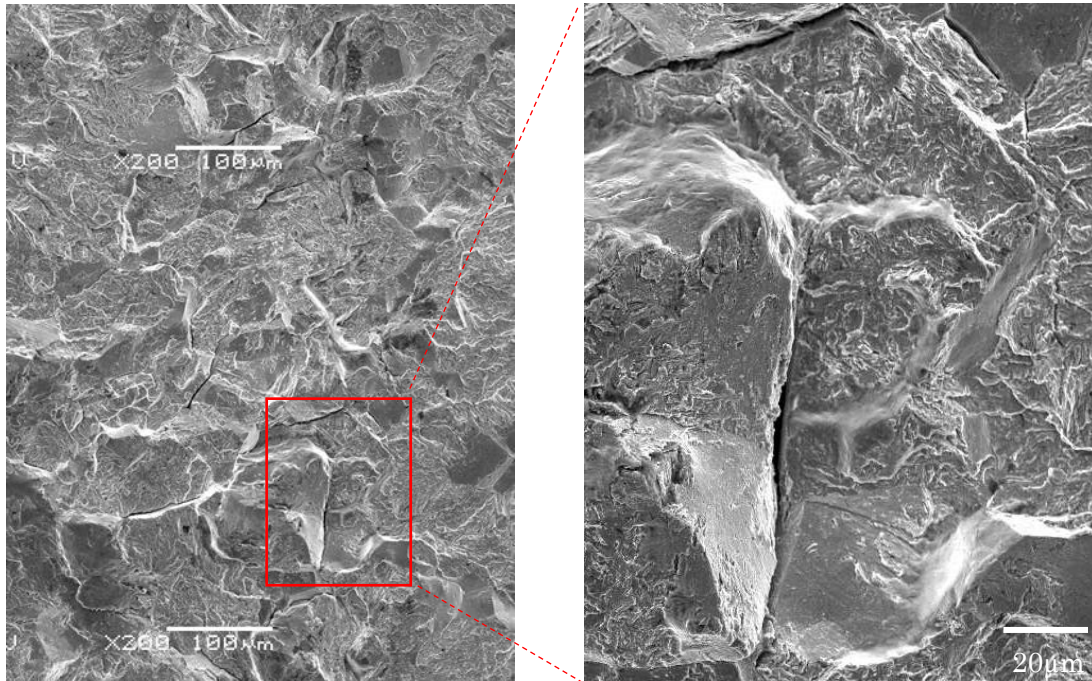


Fig. 4-25 Fracture surface of pre-crack tip of 1050 MPa class specimen unloaded at 10 kN tested in hydrogen.

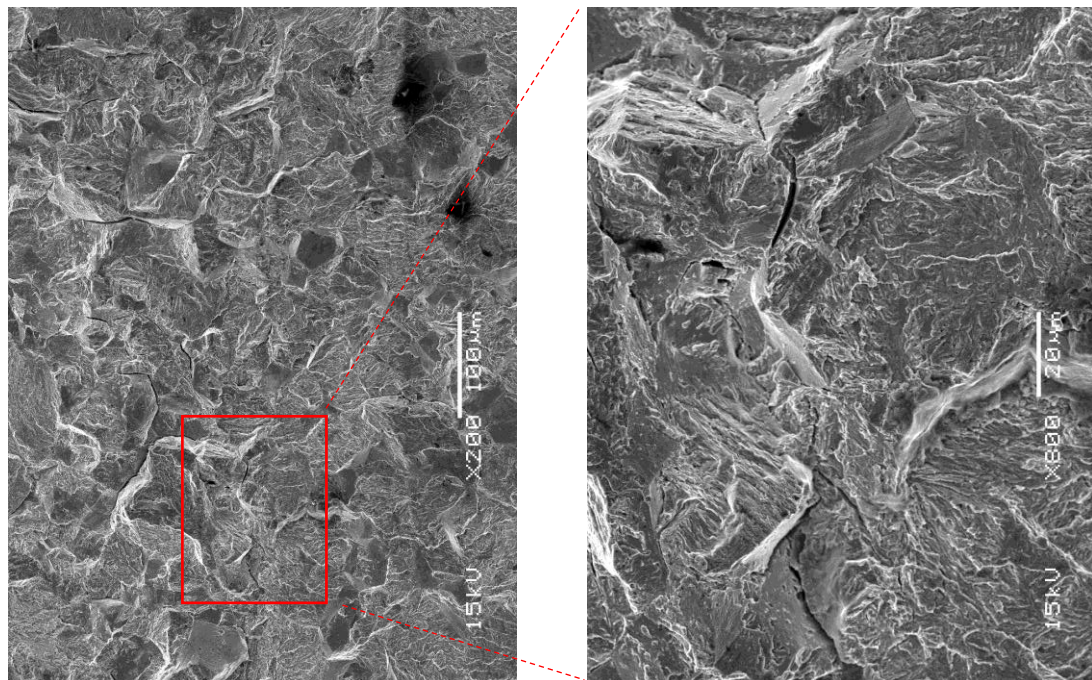


Fig. 4-26 Fracture surface of pre-crack tip of 1050 MPa class specimen unloaded at 13 kN tested in hydrogen.

4.3.4. き裂進展部の破面観察結果

Fig.4-27～28 に 800 MPa class 材の大気中および水素中ライジングロード試験後の、き裂発生に続くき裂進展部の破面観察結果を示す。大気中の破面は、ディンプル状の延性破面であった。一方、水素中では、破面は比較的平坦で表面に筋状の模様が入った水素の影響を受けた特徴的な擬へき開破面であり、破面に対し深さ方向にも多数のき裂の発生が認められた。これらの筋状の模様は、破面が脆性的に引き裂かれているのではなく、塑性変形の影響を受けて破断した模様と考えられる。また、破面に対し深さ方向に発生している多数のき裂は、折れ曲がりながら大きく開口していることも確認された。

Fig.4-29～30 に 860 MPa class 材の大気中および水素中ライジングロード試験後の、き裂発生に続くき裂進展部の破面観察結果を示す。800 MPa class 材と同様の傾向が認められている。

Fig.4-31～32 に 930 MPa class 材の大気中および水素中ライジングロード試験後の、き裂発生に続くき裂進展部の破面観察結果を示す。大気中の破面においては、ディンプル状の延性破面であるが、水素中の破面は粒界形状の凹凸が認められるようになっているが、表面には多数の筋状模様が認められている。

Fig.4-33～34 に 1050 MPa class 材の大気中および水素中ライジングロード試験後の、き裂発生に続くき裂進展部の破面観察結果を示す。大気中の破面においては、他の引張強さの試験材と同様にディンプル状の延性破面が認められているが、水素中の破面は粒界形状の凹凸が明確に認められるようになり、表面筋状模様も減少し滑らかな表面も認められるようになった。また、破面に対し深さ方向に発生するき裂も粒界に沿った幅の狭いものとなり数も減少した。

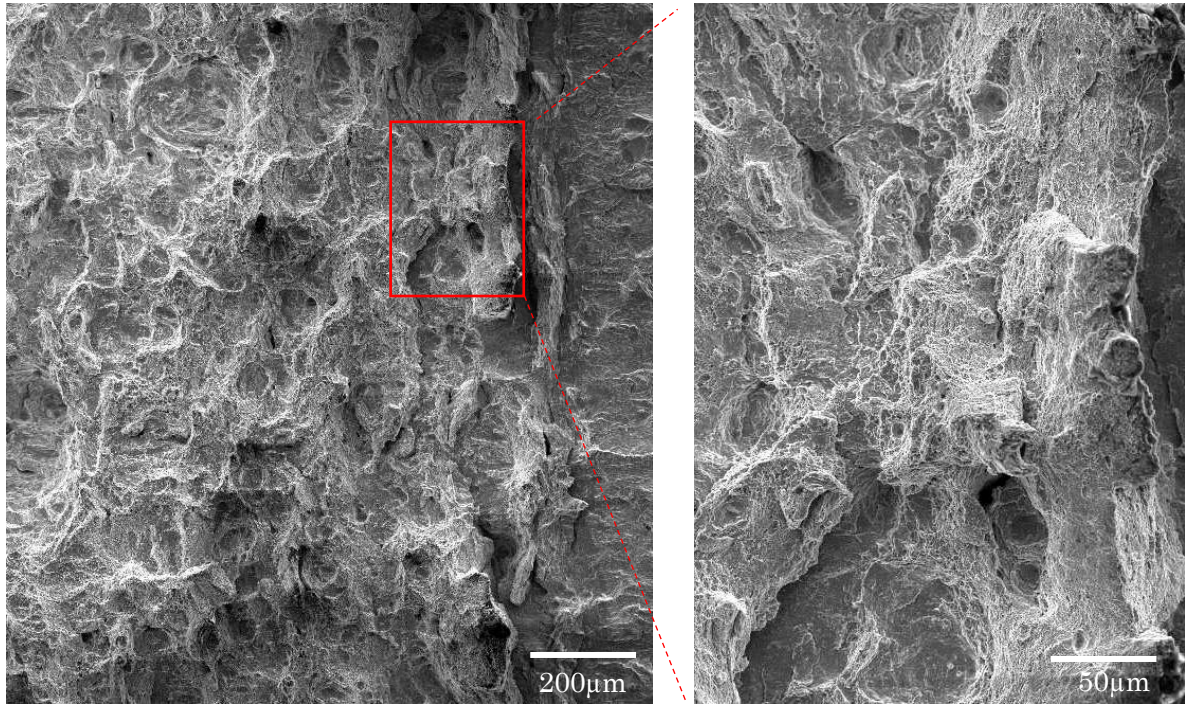


Fig. 4-27 Crack propagation fracture surface of 800 MPa class specimen tested in air.

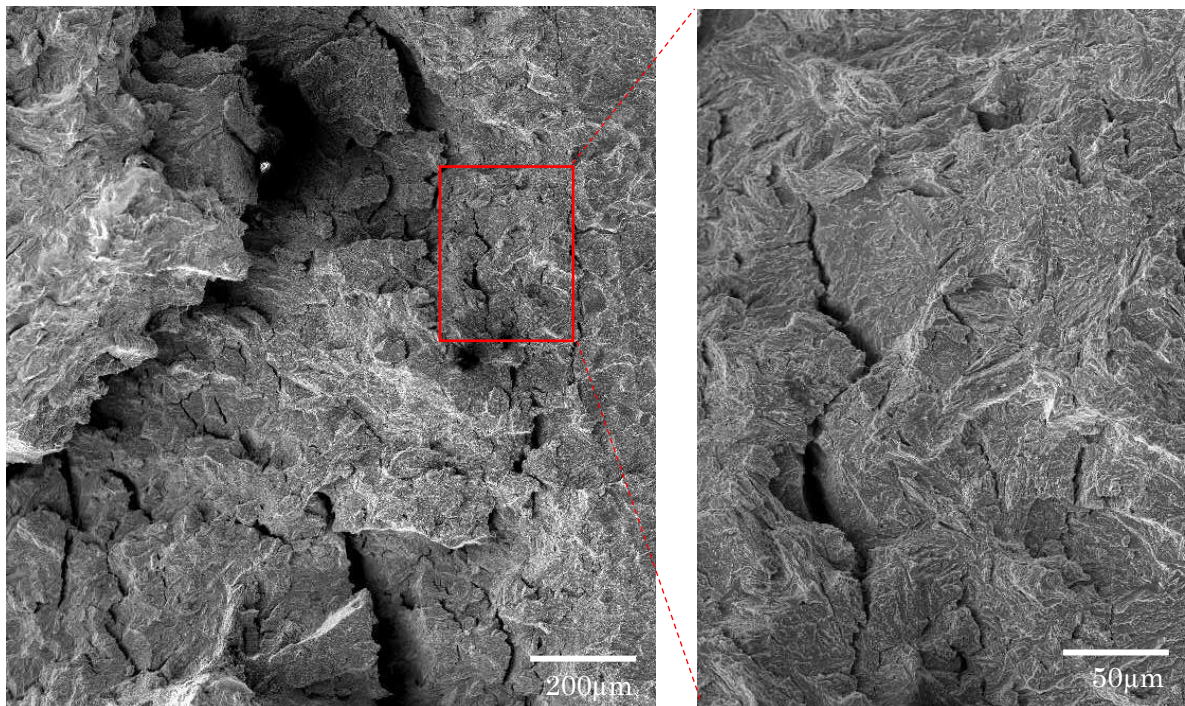


Fig. 4-28 Crack propagation fracture surface of 800 MPa class specimen tested in hydrogen.

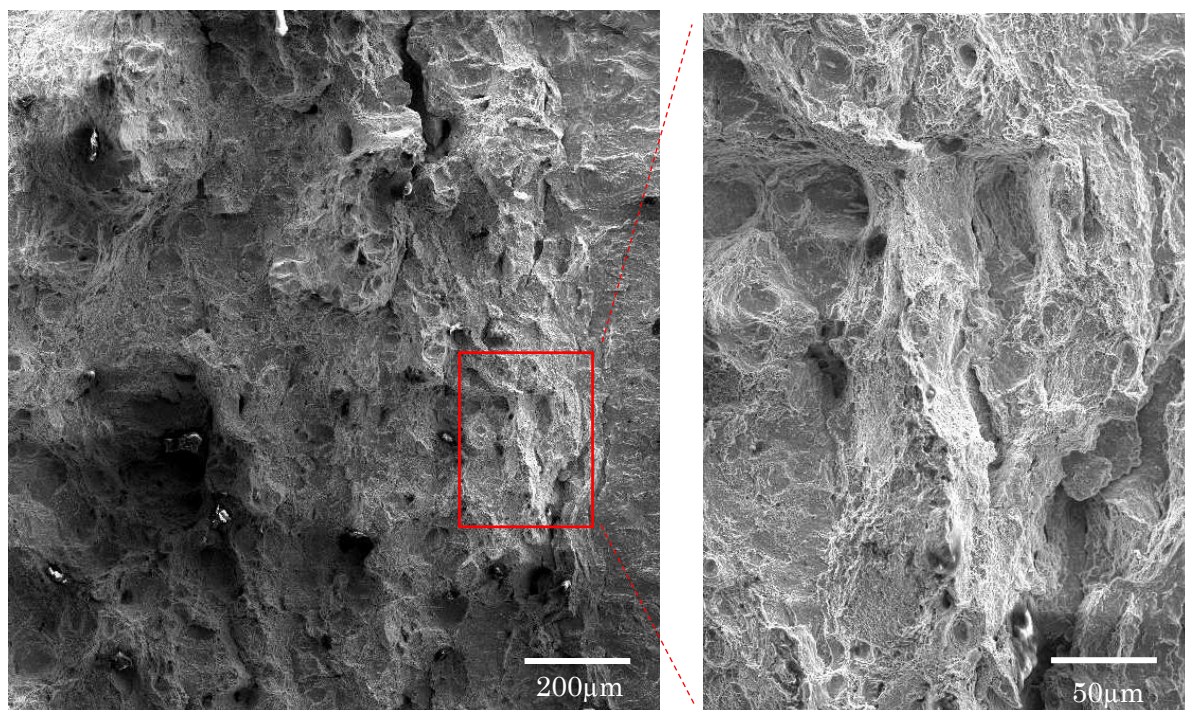


Fig. 4-29 Crack propagation fracture surface of 860 MPa class specimen tested in air.

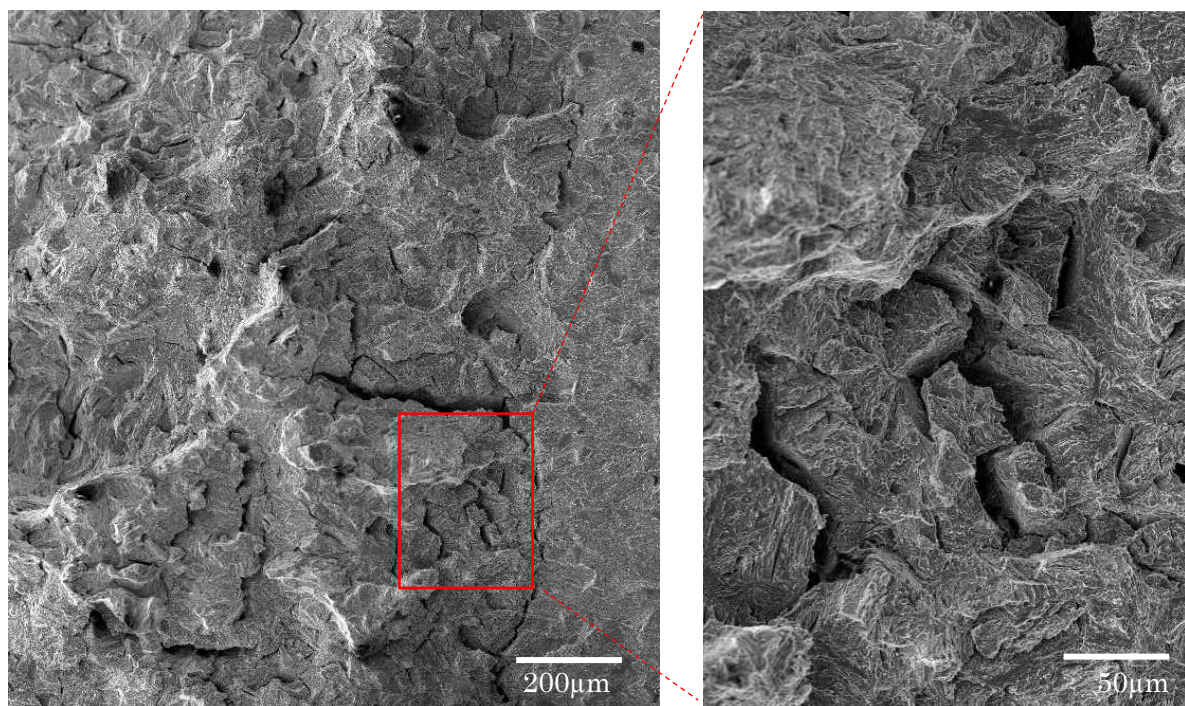


Fig. 4-30 Crack propagation fracture surface of 860 MPa class specimen tested in hydrogen.

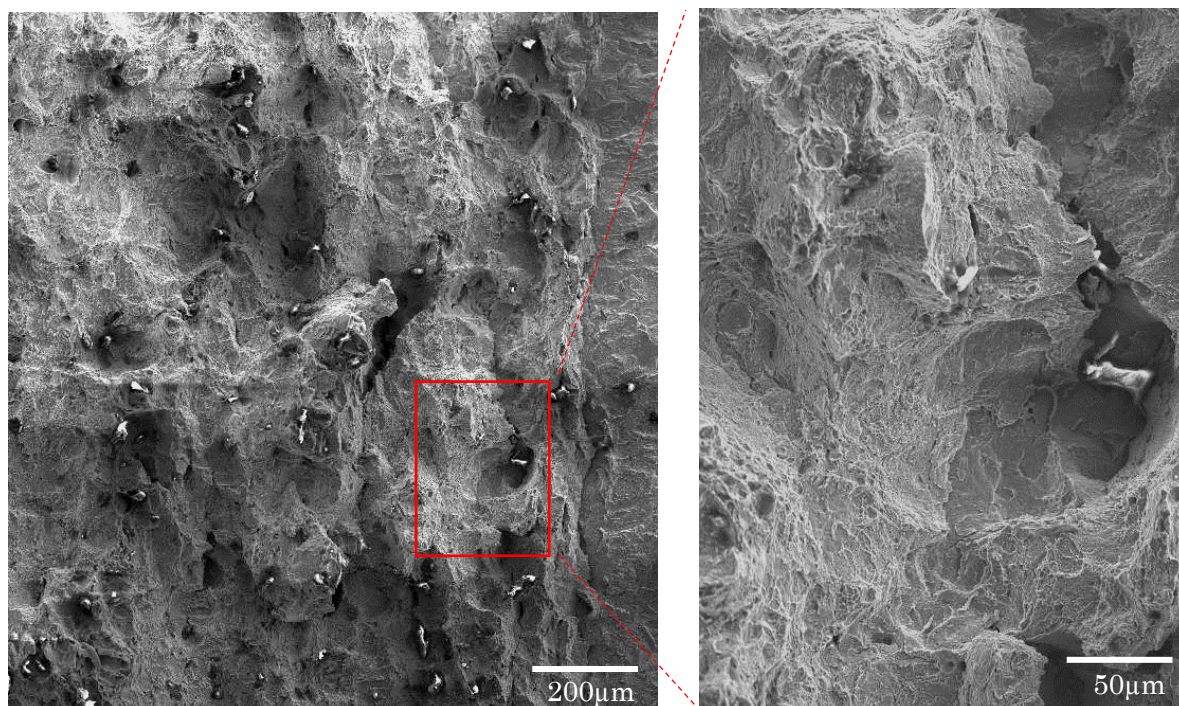


Fig. 4-31 Crack propagation fracture surface of 930 MPa class specimen tested in air.

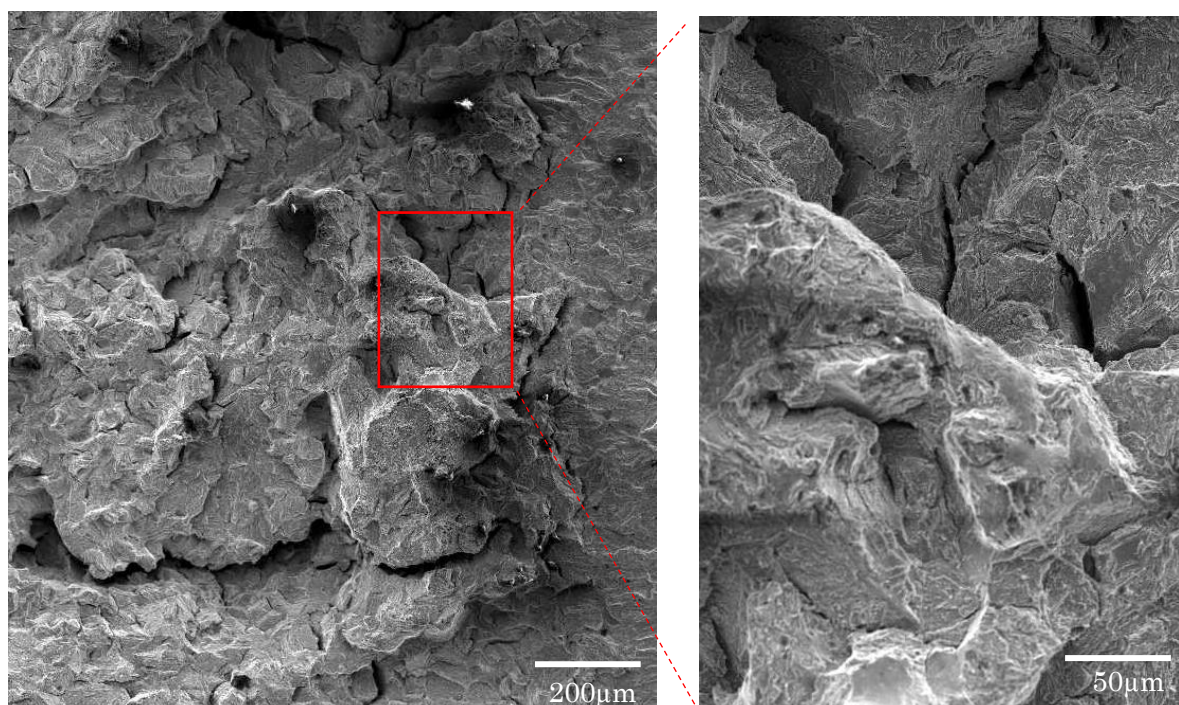


Fig. 4-32 Crack propagation fracture surface of 930 MPa class specimen tested in hydrogen.

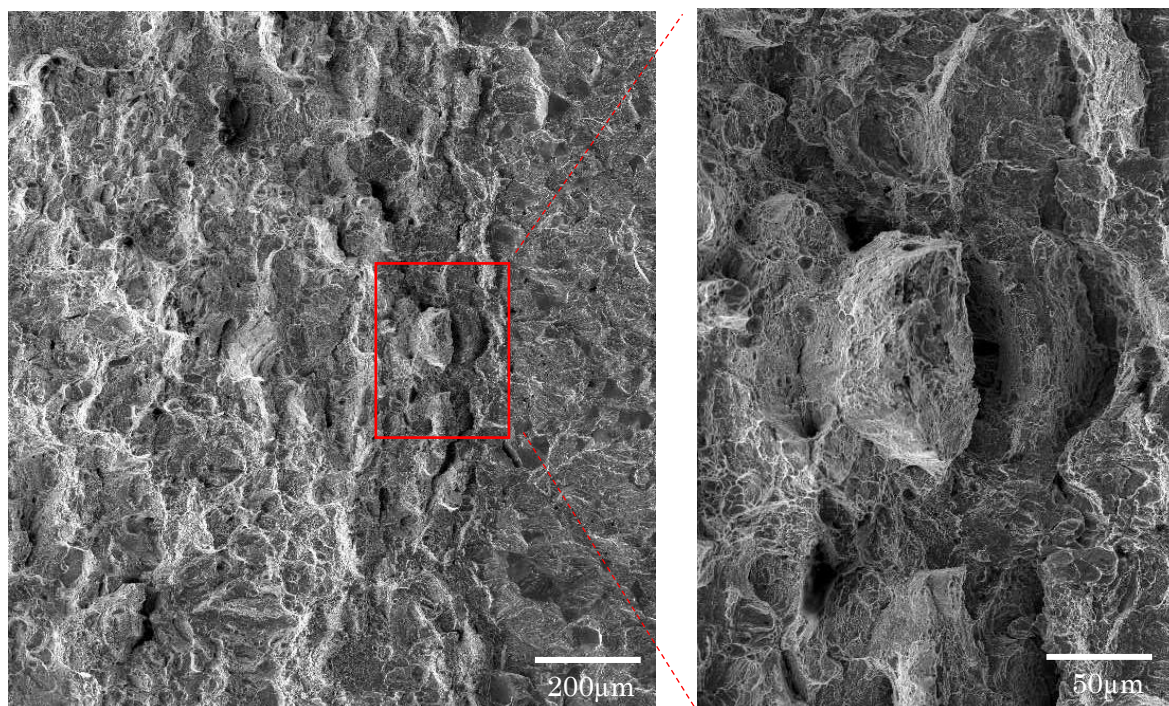


Fig. 4-33 Crack propagation fracture surface of 1050 MPa class specimen tested in air.

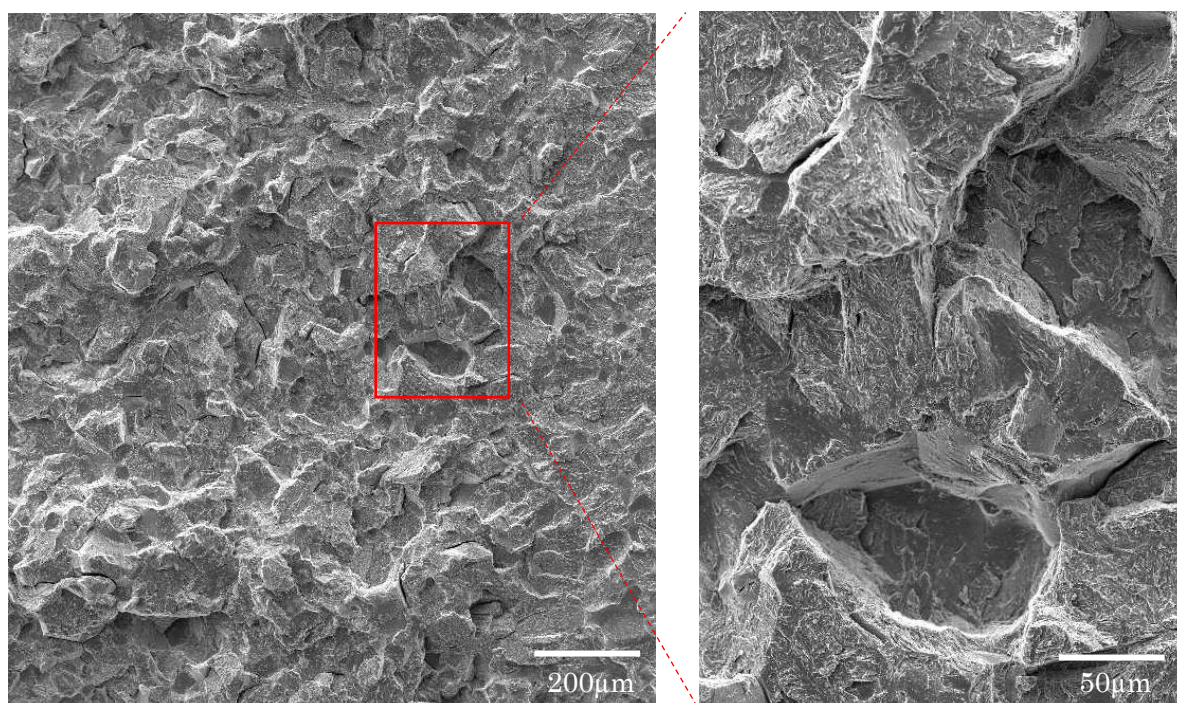


Fig. 4-34 Crack propagation fracture surface of 1050 MPa class specimen tested in hydrogen.

4.3.1. 荷重負荷速度の影響

Fig.4-35 に 1050 MPa class の試験片の水素ガス中での負荷速度を変えたときの荷重-COD 曲線を示す。大気中では負荷速度の違いによる曲線への影響や破面への影響はほとんど認められなかったことから、 $\dot{K}_I = 0.20 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}\cdot\text{s}^{-1}$ の結果を用いた。水素中では、負荷速度が大きくなるに伴い最大荷重も増加し、荷重-変位曲線の形状も大きく異なった。負荷速度が $\dot{K}_I = 0.020 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}\cdot\text{s}^{-1}$ の試験片は、deviate の荷重が最大荷重となり荷重低下しているが、負荷速度が大きくなるにつれ deviate の荷重と最大荷重の差が大きくなり、 $\dot{K}_I = 20 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}\cdot\text{s}^{-1}$ の試験片では、30 kN 以下で deviate しているが、最大荷重は 70 kN 近くにまで達し大気中の最大荷重とほぼ同等の値となった。

Fig.4-36 は、1050 MPa class 材を用いて負荷速度を変えたライジングロード試験の途中で除荷した後の予き裂先端の SEM 観察の結果である。 $\dot{K}_I = 20 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}\cdot\text{s}^{-1}$ の試験では 28kN で除荷した試験片の観察結果であり、 $\dot{K}_I = 2.0 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}\cdot\text{s}^{-1}$ より小さい負荷速度の試験では 13kN で除荷した試験片の観察結果を示している。すべての試験片において、水素の影響を受けたき裂進展破面が観察された。また、予き裂先端の境界には、負荷速度に係わらず SZ などの塑性鈍化の痕跡は観察されなかった。

Fig.4-37 に、負荷速度を変えた 1050 MPa class 材の水素中のき裂進展破面を示す。負荷速度の最も大きな(a)においても粒界形状が表れた破面であるが、破面表面の筋状模様の凹凸が大きいのに対し、負荷速度が小さくなるにつれ、粒界形状がより明確に表れた破面となり、破面表面の筋状模様の表面は滑らかであった。

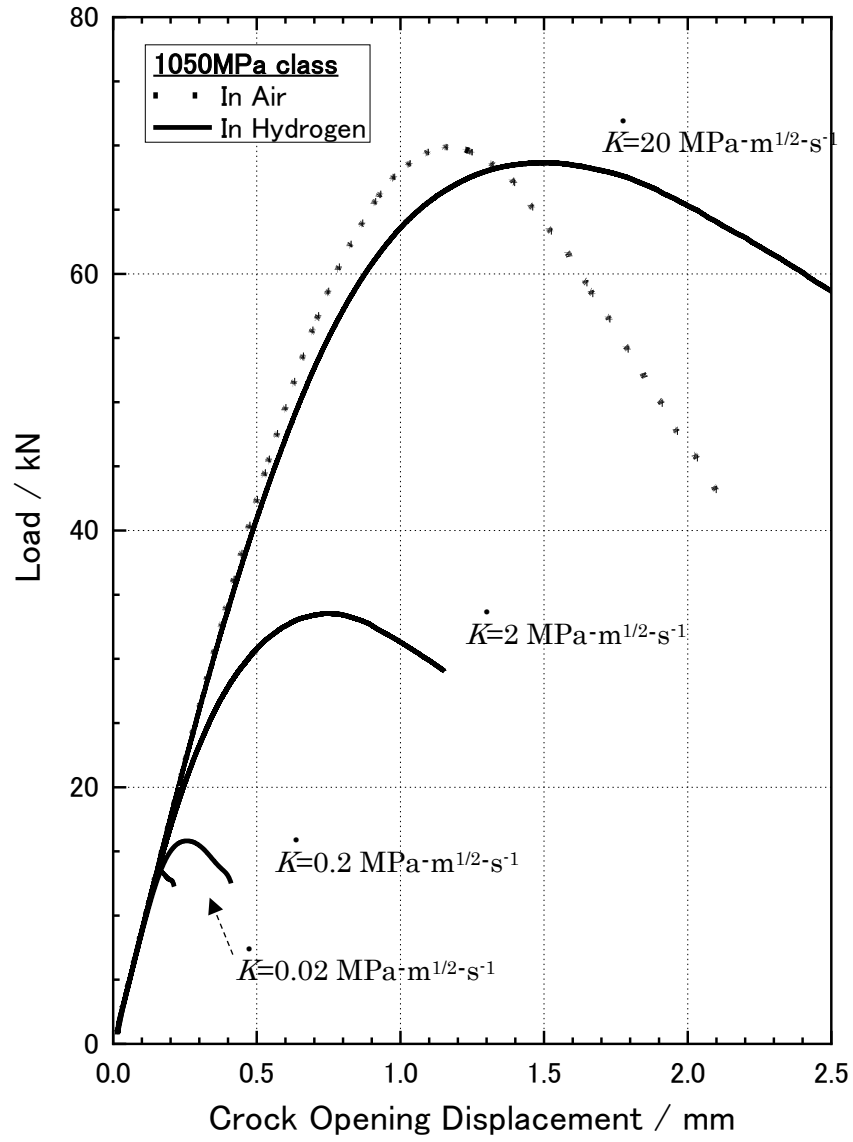
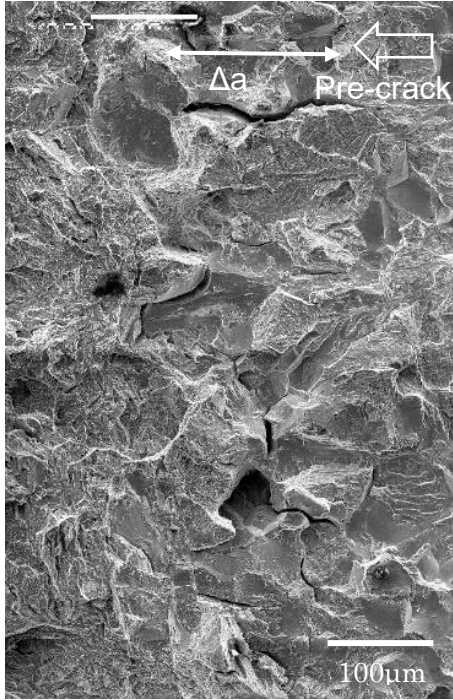
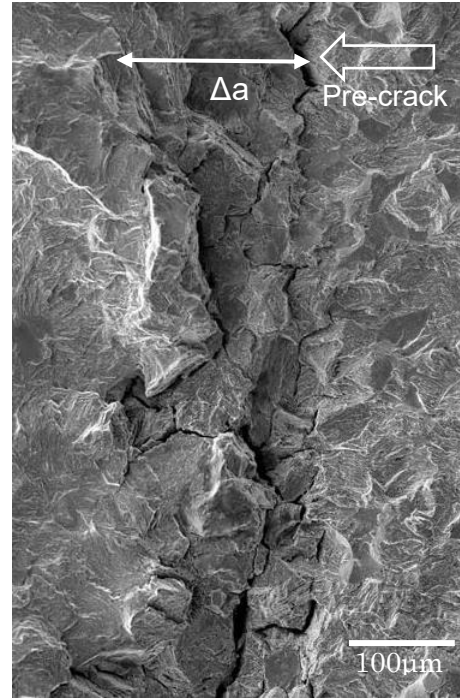


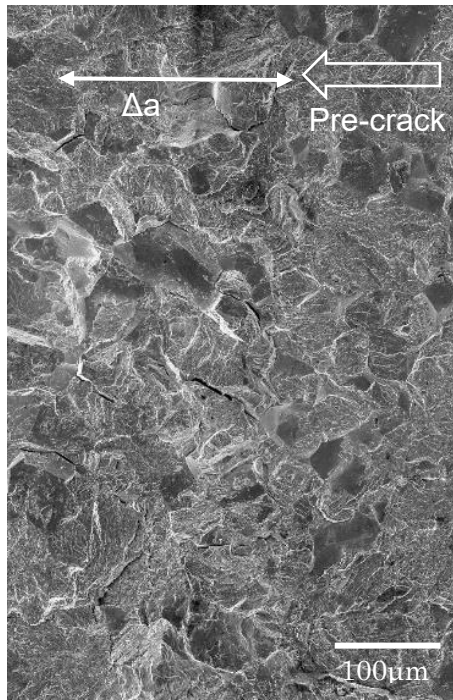
Fig. 4-35 Load - COD curve of 1050 MPa class with different loading rate in hydrogen.



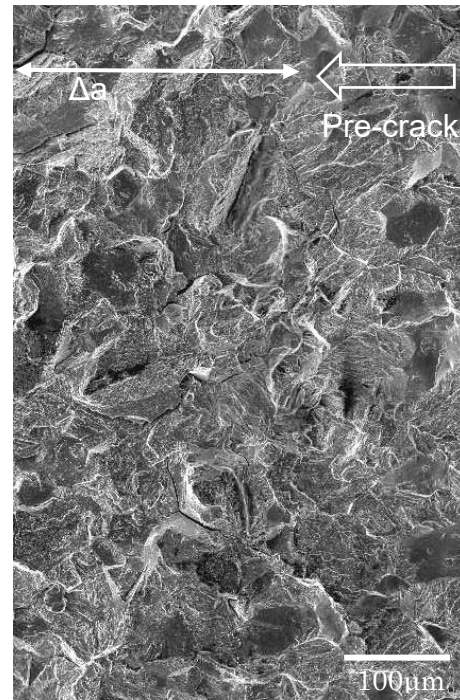
(d) $\dot{K}_I = 20 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}\cdot\text{s}^{-1}$, unloaded at 28kN



(c) $\dot{K}_I = 2.0 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}\cdot\text{s}^{-1}$, unloaded at 13kN

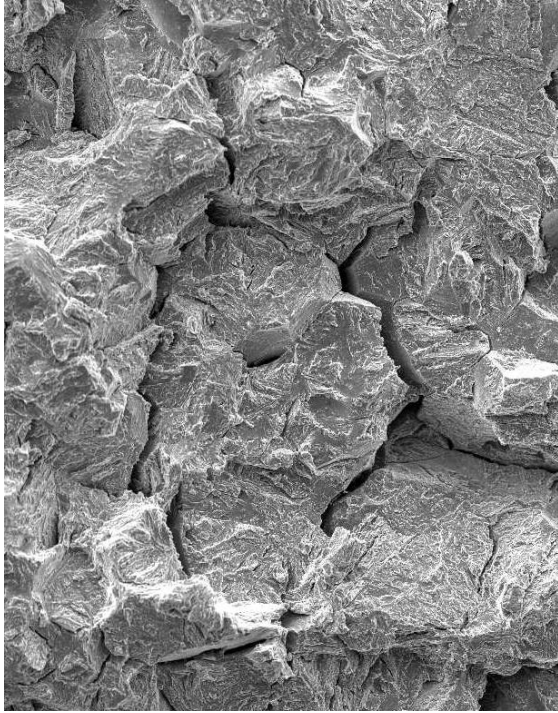


(a) $\dot{K}_I = 0.20 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}\cdot\text{s}^{-1}$, unloaded at 13kN

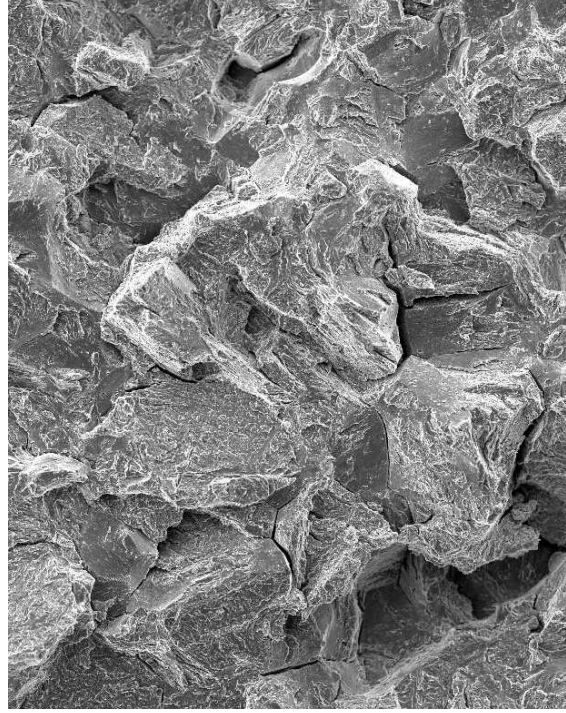


(b) $\dot{K}_I = 0.020 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}\cdot\text{s}^{-1}$, unloaded at 13kN

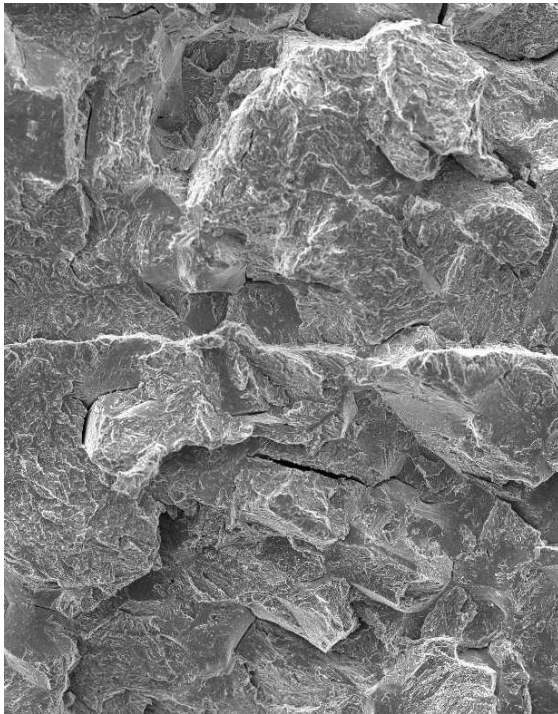
Fig. 4-36 Hydrogen induced cracking length of 1050 MPa class specimen.



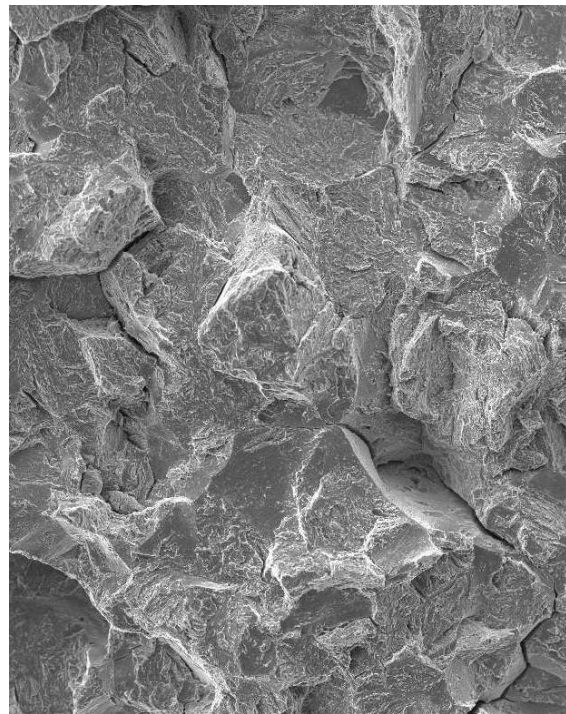
(a) $\dot{K}_I = 20 \text{ MPa-m}^{1/2}\text{-s}^{-1}$



(b) $\dot{K}_I = 2.0 \text{ MPa-m}^{1/2}\text{-s}^{-1}$,



(c) $\dot{K}_I = 0.20 \text{ MPa-m}^{1/2}\text{-s}^{-1}$



(d) $\dot{K}_I = 0.020 \text{ MPa-m}^{1/2}\text{-s}^{-1}$

Fig. 4-37 SEM images of hydrogen induced cracking of 1050 MPa class specimens tested at different loading rates.

4.4. 考察

4.4.1. 水素中のき裂の発生挙動

Fig. 4-38 に、水素中ライジングロード試験の荷重負荷の途中で除荷し、その時のき裂先端部の K_I の値と、水素の影響を受けたき裂の進展量 (Δa) の関係を、種々の荷重レベル、種々の引張強さで測定した結果を示す。 K_I の値の算出は、式 4-1 を用いた。き裂先端の応力拡大係数の増加、つまりライジングロード試験における荷重の増加と共にき裂は進展しており、グラフの縦軸との交点はき裂長さがゼロで、き裂が進展し始める応力拡大係数であることから、き裂発生に対する応力拡大係数 (K_{IH}) を表している。Table 4-4 で、グラフから読み取った水素の影響を受け始めた Deviation 荷重での K_{IH} を示しているが、その値は Fig. 4-38 で示された K_{IH} より大きく、ライジングロード試験で水素の影響が判別できる段階になった時点では、すでにき裂が進んだ後であると言える。また、引張強さが大きくなると、き裂発生応力拡大係数が減少し、水素の影響を大きく受け、早期にき裂発生に至っていることがわかる。

Fig. 4-39 に、大気中の安定き裂進展開始の応力拡大係数である K_{II} 値および水素中におけるき裂進展開始の応力拡大係数である K_{III} を引張強さとの関係で示す。また、図中には、Fig. 4-9 で求められた大気中における SZ 形成開始の応力拡大係数の値も破線で示す。水素中のき裂進展開始の K_{III} 値は、大気中の安定き裂進展開始の K_{II} 値よりもはるかに低い応力拡大係数の値となっており、引張強さの増加とともに、その値はさらに減少している。大気中では、引張強さが大きくなるに伴い安定き裂進展開始の応力拡大係数も線形で大きくなるが、水素中では、引張強さが 800 MPa class、860 MPa class でき裂進展開始の応力拡大係数は、大気中で SZ が形成され始めたときの値で飽和した。大気中の試験で SZ が形成され始める状態が水素中のき裂進展に大きな影響を与えていること、引張強さが大きな 930 MPa class、1050 MPa class の試験片では、SZ 形成の K_I 値より低い K_I 値でき裂進展が開始していることが示された。このことは、水素中試験後の破面検査結果を示した Fig. 13~26 において、800 MPa class の極一部で部分的に SZ の痕跡が認められたことを除き、SZ などの塑性鈍化の痕跡は破面に観察されず、水素誘起割れが疲労予き裂の先端から直接発生している結果とも一致する。

鋼中への水素の侵入は、変形と共に発生し⁽¹⁰⁾、塑性変形の開始とともに転位の移動に伴い加速していると考えられること⁽¹¹⁾から、 K_{III} に到達する前から水素は鋼中に運ばれてい

るものと推察され、水素侵入の結果として Fig.4-23, 24 で観察されたような、 K_{III} 以下での部分的なき裂の発生に結び付いていると推察している。しかし、部分的にき裂が発生してもき裂が連続的に発生し進展しなければマクロ的な挙動として観察されることはないため、更に多くの転位の移動が起こり、応力が高くなることでき裂進展が開始されると考えられる。引張強さが 800 MPa class、860 MPa class では、水素中でのき裂発生が SZ 発生の応力拡大係数で飽和していたことは、水素誘起割れは大きな塑性すべりを示す段階で塑性鈍化せず直接き裂が発生、またはすでに発生していた部分的なき裂が繋がることで、き裂の発生に至ったものと推定される。一方、引張強さが 930 MPa class、1050 MPa class と大きくなるにつれ K_{III} の値が徐々に低下し、水素誘起割れは大きな塑性すべりが起こる前に発生しており、塑性域が形成され転位の移動がまだ少ない段階で破壊に至っている。これら引張強さの大きな材料は焼戻し温度を低くすることで強度を高めていることから、転位の回復が十分進行せず転位密度が高く、粒界炭化物は球状化が進まずフィルム状に広く析出している。引張強さの大きな材料における微小き裂は、Fig.4-23, 24 で示されたように旧 γ 粒界や平行に並んだブロック界面もしくはラス界面などで発生していると考えられ、転位が動いてもフィルム状炭化物等にすぐに固着され局所的に転位が集積し水素濃度が高まることや、多数の転位が鋼中に存在するため水素の影響により移動する転位の数が多いことなどで早期にき裂発生に至っているものと推定している。

水素存在下での破壊について Shibata らは、炭素鋼を用いて破面の詳細な方位解析を行い、破面形態が粒界破壊であってもミクロなレベルでは $\{011\}$ 面に平行なファセットで破壊していること⁽¹²⁾や、ファセットは $\{011\}$ 面に平行なラスマルテンサイト構造のブロック境界やラス境界に伝播している様子が認められること⁽¹³⁾を報告し、水素の存在は BCC 構造のすべり面である $\{011\}$ 面の局所的なスリップを促進するとし、転位の移動が破壊に大きく関わり $\{011\}$ 面の結晶学的特徴そのものが水素関連破壊の重要な役割を担っていることを示している。更に、転位の移動が促進された結果、ボイド生成が促進され早期破壊に至っているとの報告⁽¹⁴⁻¹⁶⁾もあり、水素と転位の相互作用による説が有力である。

しかし、大きなすべりが発生する前にき裂が発生していることから、格子脆化による下限応力拡大係数の低下について検討を行った。Fig.4-40 に、Oriani らが定式化し水素による凝集力低下率を推定した結果⁽¹⁷⁾を示す。横軸に応力拡大係数を取り、縦軸に水素が関与しない場合の凝集力に対する水素中の凝集力を示す。彼らは、水素によって原子間結合力

が低下することでき裂が進展するとして、き裂進展開始の応力拡大係数の変化を、局所水素濃度増加による凝集力低下として評価している。評価した材料は粒界破壊が支配的な 1700 MPa class のかなり高強度な低合金鋼であり、実験データをフィッティングした応力拡大係数は $10 \sim 25 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ と低い値であった。フィッティング結果から、縦軸が 1 となる水素による凝集力の低下が発生しない応力拡大係数を外挿すると、約 $65 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ となった。これは、ストレッチゾーン生成開始の応力拡大係数とほぼ一致し、塑性鈍化が発生するような応力拡大係数の大きなものでは凝集力低下による破壊とならないことを示している。引張強さの大きな材料の粒界破面では、筋状の模様が入った部分と非常に滑らかな部分が存在しており、破面形成時に必要なエネルギーが部分毎に異なっていることが推察され、これらの結果から、引張強さの大きな材料における水素中のき裂発生は、水素があることで転位の局所化が進んだことによる破壊に加え、水素が転位や拡散によって界面に運ばれることにより界面での凝集力低下が発生したことも K_{IHI} の低下に補助的に影響している可能性が考えられる。Wang らも、水素が結晶粒界に存在することで特定の粒界で結合力が低下する可能性を示しているが、粒界破壊の発生には塑性変形の助けも必要であると報告⁽¹⁸⁾しており、高強度材で認められた水素中の粒界破壊においては HELP 理論と格子脆化理論の両方の影響で水素脆性の影響がより大きく表れたと考えている。

4.4.2. 水素中のき裂進展挙動

Fig. 4-38 のグラフの傾きは、き裂が進展するのに必要な応力拡大係数の増加率を表しており、引張強さが大きくなるにつれて減少している。水素の影響は負荷荷重が小さな段階から疲労き裂前縁にき裂となって表れるが、Fig.4-10 で示されたように、引張強さの小さな試験片では、大気中と水素中の最大荷重が近い値となり、水素の効果が見かけ上小さくなっている。これは、き裂が発生した後の水素中のき裂進展特性の影響を受けており、大気中に比べ水素中のき裂進展が加速するため水素中の荷重-COD 曲線の傾きが小さくなるが、き裂が進むにはより大きなエネルギーを必要とし、不安定破壊が開始されるまでに大きな荷重を必要としている。引張強さの大きな試験片も、負荷荷重が小さな段階でき裂の発生が認められ、その後大気中の荷重-COD 曲線と水素中の曲線が離れ始めるが、すぐに最大荷重点に到達し、不安定破壊へと移行する。大気中では引張強さの増加と共に最大荷重点も大きくなるのに対し、水素中では逆の動きとなり、き裂が進展するのに必要なエネルギー

は材料の引張強さが大きいほど水素中でのき裂進展に必要なエネルギーは小さく、わずかな荷重の増加でも大きくき裂が進展するということが実験から明らかになった。このことは破面形態からも明らかであり、800 MPa class や 860 MPa class におけるき裂進展破面は、擬へき開破面であり塑性変形の影響を大きく受けた破面であるが、1050 MPa class や 939 MPa class では粒界型の破面が主体であり、破面表面の筋状の模様も少なく、塑性変形の影響の小さな破面であったことから示されている。水素の影響として、転位の易動度が向上する^(19,20)ことで転位移動の障壁となる箇所が減り、分散していた転位が限られた場所に局所化して集積するが、引張強さの大きな材料では転位密度が高く炭化物がフィルム状に析出しているため、鋼中の転位自体が多いことに加え水素の影響で転位の易動度が向上してもすぐに固着するため、局所化が急速に進行し小さなエネルギーでき裂が進展し破壊を促進すると考えられる。また、水素の存在によって形成される筋状模様のある破面と筋模様の少ない滑らかな粒界破面の違いも認められていることから、転位の易動度向上や局所化に加え、水素が侵入し集積することによる結合エネルギーの低下など、格子脆化説の働きのもあり、よりき裂進展に必要なエネルギーが小さくなっていると推測された。

4.4.3. 水素中のき裂挙動におよぼす負荷速度の影響

Fig.4-41 に、引張強さの異なる試験片において負荷速度を変え、水素中のき裂進展長さとの関係をプロットした図を示す。1050 MPa class は 4 条件の負荷速度で試験を行っているが、それ以外は 2 条件の負荷速度で試験を行っている。一つの負荷速度で 2 つ以上の条件で除荷し、き裂の進展量の実測値から、水素中のき裂発生時の応力拡大係数を推定した。負荷速度が $0.2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}\cdot\text{s}^{-1}$ 以下では、水素中き裂発生時の応力拡大係数、き裂進展に対する抵抗は速度の影響をほとんど受けずほぼ一定であった。負荷速度が $2.0 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}\cdot\text{s}^{-1}$ に大きくなっても水素中き裂発生時の応力拡大係数の増加は認められないが、き裂進展の抵抗は大きくなっていた。負荷速度を更に大きくし $20 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}\cdot\text{s}^{-1}$ になると水素中き裂発生時の応力拡大係数の値も急激に増加することが示された。これは、水素が転位とともに試験片内部に輸送されることで水素の影響が表れると考えるが、負荷速度を上げると転位の移動速度に水素が追従できず⁽²¹⁾、転位に伴って鋼中に侵入する水素の量が少なくなった結果、材料に対する水素の寄与が減少していると考えている。疲労予き裂先端でのき裂発生は、き裂先端からの転位の射出によって引き起こされる現象であり、雰囲気中に大量

に水素が存在し降伏した時点から鋼中に水素が浸入することから、き裂発生には影響を及ぼさなかったものと考えられるが、き裂進展に関しては、転位の移動や塑性域の形成と同時進行で新生面の発生や水素の侵入が次々に行われるため、速度の影響が顕著に表れ水素の影響に違いが表れたと考えている。また、き裂発生の応力拡大係数は、負荷速度を高めても SZ 発生の応力拡大係数と同等であったことは、水素中においてはすべり発生による水素侵入がき裂発生に対して大きな影響を与えていると考えられる。

4.4.4. き裂発生および進展に及ぼす水素の影響

Fig. 4-42 は、大気中および水素中でき裂が発生し進展する過程を模式的に示した。荷重の増加に伴い疲労予き裂先端の塑性領域が拡大し、ある大きさに達すると大気中では塑性すべりが発生し、その程度に応じてストレッチゾーン(SZ)と呼ばれる鈍化領域が幅を持って形成され、その後、ストレッチゾーン幅(SZW)が飽和すると、このゾーンの先にディンプル型の安定したき裂が形成される。一方、水素中では、塑性変形が生じ転位とともに水素が鋼中に侵入すると、転位の移動が活性化し転位集積の局所化が促進され、ストレッチゾーンが発生するような大きなすべりの発生により水素侵入と転位の移動や集積が急激に大きくなり、水素誘起割れが発生し、その後、この割れが伝播して拡大していくことで破壊が進展していると考えられる。つまり、水素中の脆化挙動は、水素による転位の易動度向上でき裂先端からの転位の射出が加速したこと、転位間の抵抗が減少し導入された転位の局所化が進んだこと、塑性域発生段階から水素が鋼中に導入され微小な割れが早期に発生しそれらのき裂が繋がることで容易にき裂の進展が可能となることなどから、小さな応力でき裂が進展することは十分に考えられることである。

また、炭化物がフィルム状で界面に析出している高強度鋼においては、水素中試験でストレッチゾーンが生成し始める応力拡大係数より小さな応力拡大係数で割れが発生するため、水素による転位移動の促進効果で転位が増殖しき裂先端からの転位の射出が促進されることで⁽²²⁾き裂の生成が加速し早期に破壊に至った可能性だけでなく、転位等により水素が鋼中に運ばれることで凝集力の低下など格子脆化説で提唱されている影響⁽¹⁷⁾により非常に小さな応力でき裂の発生に至った可能性など、いくつかのメカニズムが複合的に影響を及ぼし割れに至る可能性も考えられ、その支配的な要因を解明するためには、更に詳細な研究が必要である。

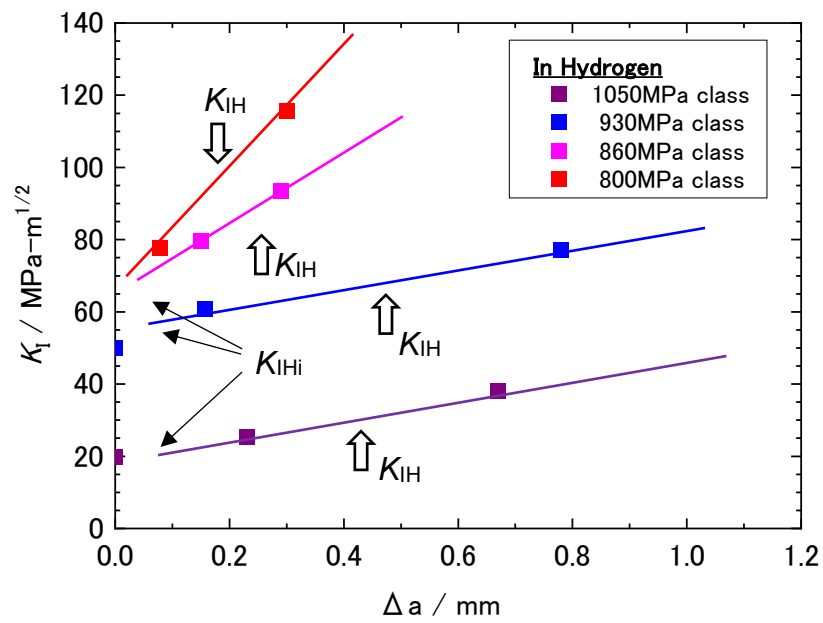


Fig.4-38 Crack initiation and crack growth resistance in hydrogen.

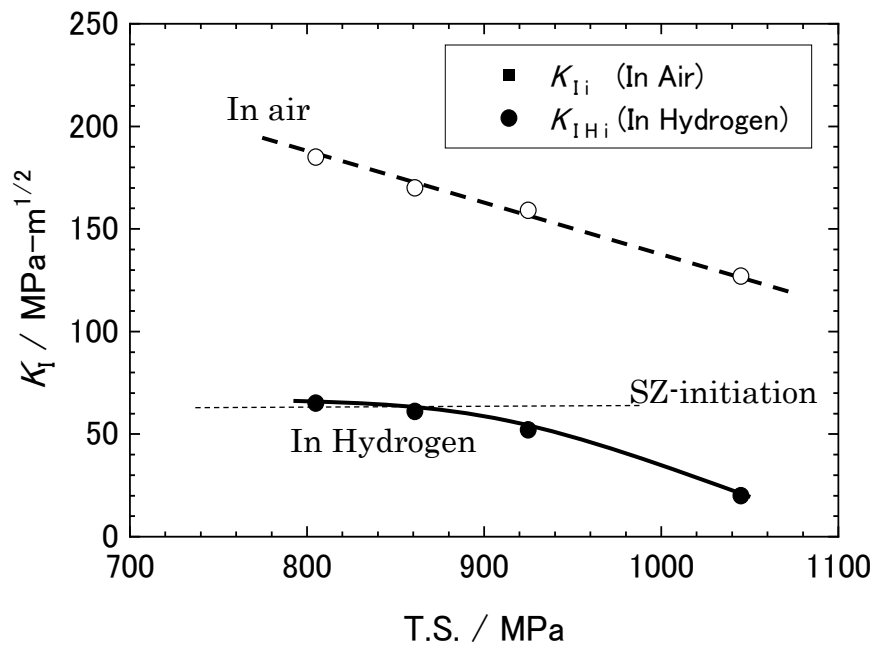


Fig. 4-39 Relationship between stress intensity factor at crack initiation and tensile strength in air and in hydrogen.

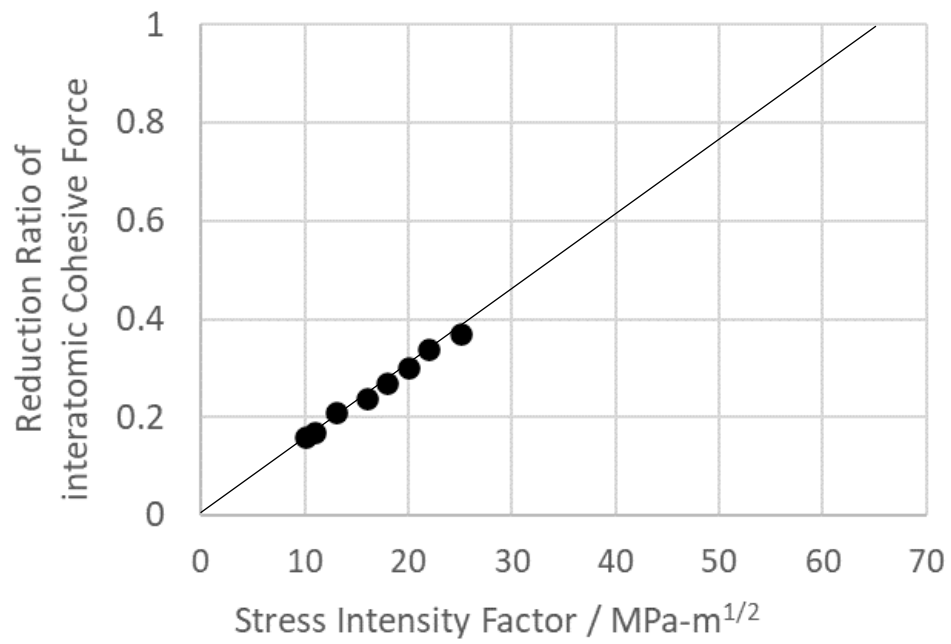


Fig.4-40 Relationship between stress intensity factor and ratio of lattice decohesion.

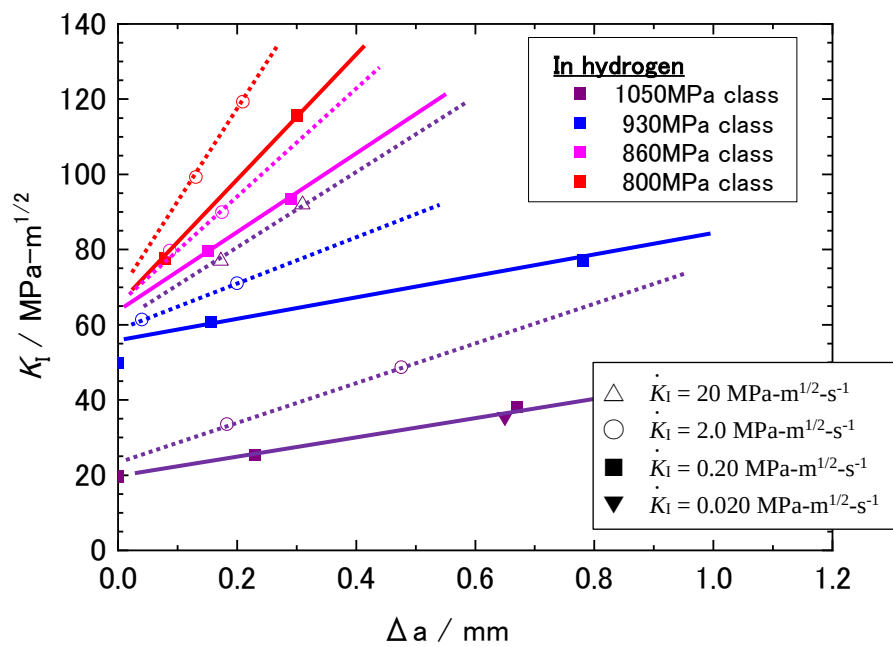


Fig.4-41 Crack initiation and crack growth resistance with different loading rates in hydrogen.

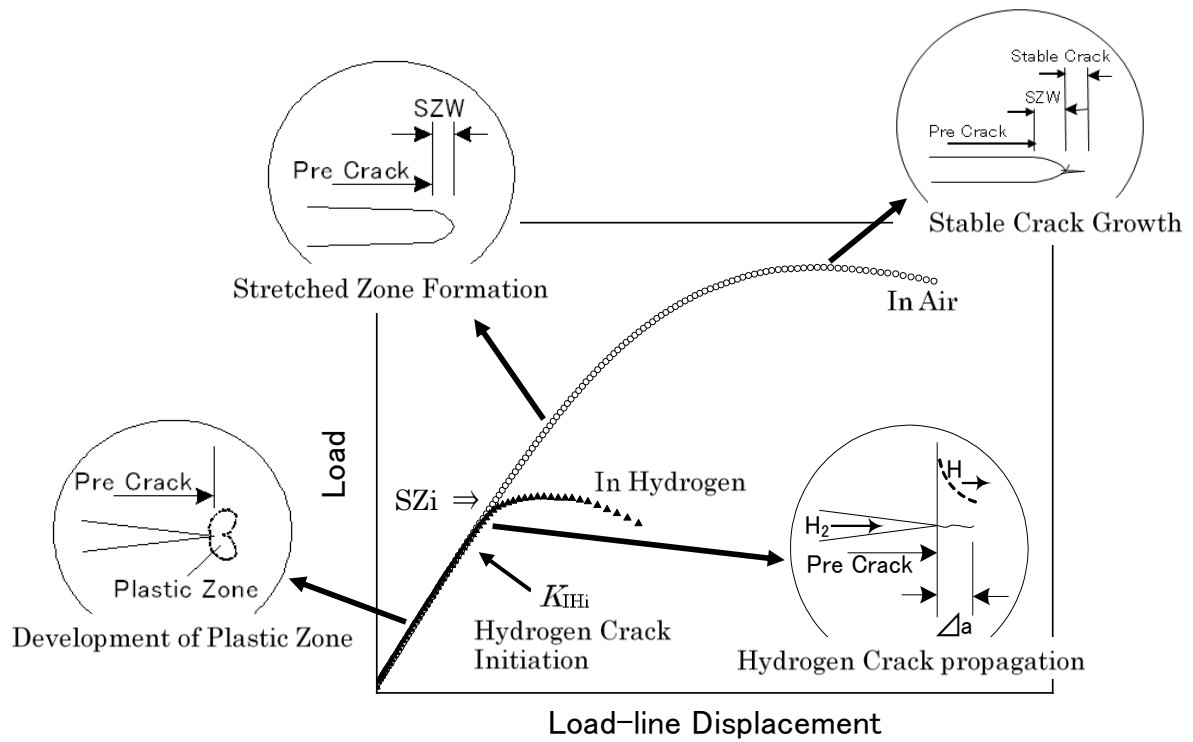


Fig. 4-42 Schematic diagram of crack initiation process.

(SZ_i; Stretch zone initiation)

4.5. 第4章のまとめ

水素中の破壊は、表面き裂発生後に急激に影響が顕著になることが分かったことから、CT試験片による破壊力学的な手法を用いて、水素中のき裂発生および進展に関する調査を行った。評価試験は、大気中および水素中においてライジングロード試験を行い、荷重負荷中の任意の荷重に達したところで除荷し、疲労き裂前縁における水素性のき裂発生および進展状態について、電子顕微鏡を用いて評価した。得られた結果を、以下にまとめる。

1. 水素中の荷重-COD 曲線は、大気中において直線的に増加している領域の途中から離れ始め、大気中より低い荷重で最大荷重点に到達し、不安定破壊に移行した。
2. 水素中の荷重-COD 曲線が大気中の線図から離れ始める荷重に達した時点で、予き裂前縁で水素の影響によるき裂がすでに連続的に発生していることが観察され、曲線上でマクロ的に変化が認められる値より低い荷重において水素の影響を受けたき裂が部分的に発生し、それらのき裂が結びついて連続的に繋がった時点でマクロ的な変化として表れていると考えられた。
3. 水素性き裂の発生領域近傍（水素中試験における疲労予き裂前縁）においてはストレッチゾーンの痕跡は認められず、水素中では予き裂前縁から塑性鈍化せずに直接き裂の発生が観察された。
4. 水素の影響によってき裂の発生する応力拡大係数 K_{III} 値より低い値においても部分的に予き裂前縁にき裂の発生が認められ、塑性域が発達している段階ですでにき裂が発生しているものと考えられ、降伏した時点で水素が侵入しているものと考えられた。
5. 水素中でのき裂進展開始点の K_{III} 値は大気中の試験でストレッチゾーンが観察され始めた K 値と同等以下の値であり、大きな塑性すべりが発生し転位の射出が増えると同時に水素の侵入や転位の局所化が加速し、予き裂前縁でき裂発生につながったものと考えられた。また、引張強さが大きくなると、その K_{III} 値はストレッチゾーン生成の K 値より大きく低下した。
6. 引張強さの大きな材料では、水素の影響として、転位の易動度向上や局所化による影響に加え、水素が鋼中に侵入することによる凝集力の低下など、格子脆化説の働きの

ども複合的に影響を及ぼし割れに至っている可能性が、 K 値の変化や破面観察結果などから推察された。

7. 引張強さが大きくなり粒界破面が支配的になるほど、水素中のき裂進展量に対する応力変化の傾きは小さく、き裂進展に対する抵抗が小さくなることが示された。これは、鋼中の転位密度や粒界炭化物の状態など微細組織の影響を受け、水素侵入による局所的な転位の集積や凝集力低下の影響で、わずかな荷重増加でき裂が大きく進展したことがわかった。
8. 負荷速度を大きくすると水素中のき裂発生 of 応力拡大係数は変わらないが、き裂進展の抵抗は大きくなった。これは、き裂発生が荷重負荷初期段階でき裂先端が降伏し水素が浸入しているのに対し、き裂進展はき裂発生後の転位移動により水素浸入すると考えられ、負荷速度の大きい条件では転位の移動速度に水素が追従できず、侵入する水素量が減少し水素の影響が低下したためと考えられた。

第 4 章の参考文献

- (1) H. H. Johnson, J. G. Morlet and A. R. Troiano: *Trans. Met. Soc. AIME*, **212**(1958), 528.
- (2) W. G. Clark, Jr. and J. D. Landes: *Stress Corrosion—New Approaches* (ASTM 1975), H. L. Craig, ASTM International, West Conshohocken, PA, USA, (1976), 108.
- (3) T. Matsumoto, M. Kubota, S. Matsuoka, P. Ginet, J. Furtado and F. Barbier: *Int. J. Hydrogen Energy*. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.124>
- (4) H. Kayakabe, H. Kobayashi, K. Hirano and H. Nakazawa: *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng., A*, **46**(1980), 1360. <https://doi.org/10.1299/kikaia.46.1360>
- (5) P. S. Lam, R. L. Sindelar, A. J. Duncan and T. M. Adams: *J. Pressure Vessel Technol.*, **131**(2009), 041408. <https://doi.org/10.1115/1.3141435>
- (6) H. J. Cialone and J. H. Holbrook: *Hydrogen Embrittlement: Prevention and Control*, Vol. STP962, ed. by L. Raymond, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, (1988), 134. <https://doi.org/10.1520/STP45297S>

- (7) K. A. Nibur, B. P. Somerday, C. S. Marchi, J. W. Foulk, III, M. Dadfarnia and P. Sofronis: *Metall. Mater. Trans. A*, **44**(2013), 248. <https://doi.org/10.1007/s11661-012-1400-5>
- (8) S. Matsuoka, H. Matsunaga, J. Yamabe, S. Hamada and T. Iijima: *Trans. JSME*, **83**(2017), 17-00264 (in Japanese). <https://doi.org/10.1299/transjsme.17-00264>
- (9) S. Matsuoka, O. Takakuwa, S. Okazaki, S. Yoshida, J. Yamabe and H. Matsunaga: *Trans. JSME*, **86**(2020), 20-00172 (in Japanese). <https://doi.org/10.1299/transjsme.20-00172>
- (10) K. Takasawa, R. Ishigaki, Y. Wada and R. Kayano: *Tetsu-to-Hagane*, 97 (2011), 288-294. <https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.97.288>
- (11) T. Tabata and H.K. Birnbaum: *Scr. Metall.*, 18 (1984), 231-236. [https://doi.org/10.1016/0036-9748\(84\)90513-1](https://doi.org/10.1016/0036-9748(84)90513-1)
- (12) A. Shibata, Y. Momotani, T. Murata, T. Matsuoka, M. Tsuboi and N. Tsuji: *Mater. Sci. Technol.*, 33 (2017), 1524-1532. <https://doi.org/10.1080/02670836.2017.1312210>
- (13) A. Shibata, H. Takahashi and N. Tsuji: *ISIJ International*, 52 (2012), 208-212. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.52.208>
- (14) T. Hiroi, Y. Fukai and K. Mori: *J. Alloys Compd.* 404-406 (2005), 252-255. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.02.076>
- (15) T. Omura, K. Tomatsu, Y. Sakiyama, K. Sugita, M. Mizuno, H. Araki and Y. Shirai: *Tetsu-to-Hagane*, 104 (2018), 655-663. <https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.TETSU-2018-031>
- (16) 南雲道彦、宮本勝良: *日本金属学会誌*, 45 (1981), 1309-1317. https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.45.12_1309
- (17) R.A. Oriani and P.H. Josephic: *Acta Metal*, 22 (1974), 1065-1074. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(74\)90061-3](https://doi.org/10.1016/0001-6160(74)90061-3)
- (18) S. Wang, M.L. Mattin, I.M. Robertson and P. Sofronis: *Acta. Mater.* 107 (2016), 279-288. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.01.067>
- (19) H.K. Birnbaum and: *Mater. Sci. Eng. A*, 176 (1994), 191-202. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(94\)90975-X](https://doi.org/10.1016/0921-5093(94)90975-X)
- (20) P. Sofronis and H.K. Birnbaum: *J. Mech. Phys. Solids*, 43 (1995), 49-90. [https://doi.org/10.1016/0022-5096\(94\)00056-B](https://doi.org/10.1016/0022-5096(94)00056-B)
- (21) S. Wang, N. Hashimoto, Y. Wang and S. Ohnuki: *Acta Mater.*, 61 (2013), 4734-4742.

<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.05.007>

(22) I.M. Robertson and H.K. Birnbaum: *Acta Metall.*, 34 (1986), 353-366.

[https://doi.org/10.1016/0001-6160\(86\)90071-4](https://doi.org/10.1016/0001-6160(86)90071-4)

第5章 市販材に対する水素の影響評価

5.1. 緒言

低合金鋼は、水素社会の中で様々な機器に使用される可能性はあるが、市販されている材料を水素ガス中で使用することに対し、十分な安全性評価試験データが揃っていない。これまで評価されてきた材料は、水素脆性の影響を明確にすることを目的に、純度を高め、組織を整えるなど余計な因子を排除した材料が使われることも多く⁽¹⁻³⁾、一般に使用される可能性のある材料に対する水素ガス環境の影響を明らかにすることが重要となってくる。水素ガスの影響は、引張試験における最大荷重点を超えた後で顕著となり、引張強さは大気中とほぼ同等の値を示すことが報告されている^(4,5)が、どのような材料でも引張強さが等しくなるかは判っていない。本試験では、市場で購入可能な4種類の SNCM439 を用いて、大気中および水素中の SSRT 特性を調査した。特に、安価な材料で大きな違いが表れると考えられる非金属介在物に着目し、水素中 SSRT 特性について調査し、非金属介在物の影響について検討した。

5.2. 実験方法

5.2.1 供試材

供試材の化学成分を Table 5-1 に示す。供試材として、市場で購入可能な JIS G 4053 SNCM439 を4種類用意して試験を実施した。Heat A は 50 kg VIM により試験用素材として溶製し熱間鍛造により板状に加工した小型の鍛造板材、Heat B は外径約 450 mm の大型鍛造丸棒、Heat C と D は外径約 300 mm の大型圧延丸棒である。いずれの素材も成分規格の範囲内であるが、素材 C は他の素材に比べ硫黄 (S) が多い傾向であった。また、規格成分ではないが、Heat B は酸素量 (O) が多く含まれていることが分かった。熱処理は、各素材から板厚 30 mm の試験板を採取し、850 °C から油焼入れを行い、焼き戻しはほぼ同等の引張強さが得られるように 630~650 °C の間で調整して実施した。

Table 5-1 Chemical composition of SNCM439 steel

(mass%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	O
Requirements	0.36 – 0.43	0.15 – 0.35	0.60 – 0.90	≤ 0.030	≤ 0.030	1.60 – 2.00	0.60 – 1.00	0.15 – 0.30	—
A	0.42	0.22	0.81	0.017	0.002	1.81	0.85	0.26	0.0006
B	0.40	0.26	0.80	0.005	0.004	1.90	0.84	0.25	0.0035
C	0.40	0.27	0.80	0.012	0.014	1.74	0.74	0.23	0.0012
D	0.41	0.26	0.82	0.022	0.010	1.60	0.79	0.15	0.0015

5.2.2 非金属介在物の測定

非金属介在物の種類と形態について、ASTM E45 Method A 法と極値統計法⁽⁶⁾を用いて引張方向に沿った面と直行する面で測定した。極値統計法では、各供試材の非金属介在物の大きさについて 4 mm × 5 mm の領域を 60 視野観察し、各視野で最も大きな非金属介在物について、介在物形状を楕円近似した時の $\sqrt{area}_{\max}$ を式 (5-1) から求め評価した。

$$\sqrt{area}_{\max} = \sqrt{\pi ab} \quad (5-1)$$

ここで、 $\sqrt{area}_{\max}$ は各視野における最大介在物寸法、 a は長半径、 b は短半径である。

介在物が近接している場合には、近接した介在物を一つの介在物として測定した。本測定において近接介在物として扱われるのは主に硫化物系介在物であるが、試験片採取方向（観察方向）によって硫化物系介在物の寸法は大きく異なる。破壊力学評価においては、近接欠陥を一体化する条件として欠陥寸法を目安としている。軸方向試験片における硫化物系介在物は、個々の短軸寸法が 5 μm 程度のものが多いことから、近接介在物の判定条件として、中心線間距離 $\leq 5 \mu\text{m}$ 、粒子間隔 $\leq 5 \mu\text{m}$ の場合を同一の介在物と見なした。周方向試験片では、軸方向よりも介在物サイズが大きいことから、近接介在物の判定条件を軸方向より大きく取り、ASTM E45 Method A 法に規定されている判定基準、中心線間距離 $\leq 15 \mu\text{m}$ 、粒子間隔 $\leq 40 \mu\text{m}$ の場合を同一の介在物と見なした。

5.2.3 SSRT 試験

試験片は JIS Z 2201(2008), 14A 試験片とし、その形状を Fig. 5-1 に示す。試験片は、各部材の鍛造や圧延の伸延方向とその直行方向からそれぞれ採取した。高圧水素ガス中の引張試験片の平行部は#800 のエメリー紙で長手方向磨き仕上げとし、表面粗さを $Ra \leq 0.1 \mu\text{m}$ とした。低ひずみ速度引張試験 (SSRT 試験) は大気中及び 90 MPa 水素中で、引張速度 0.0028 mm/s (歪速度で約 1×10^{-4} /s) で実施した。大気中試験片は試験後に伸び・絞りを測定し、水素中試験片は破面観察後に、破断試験片をつき合せて絞りを測定した。引張試験終了後の破面は、日本電子製 JEM-6060 の走査型電子顕微鏡を用いて観察した。

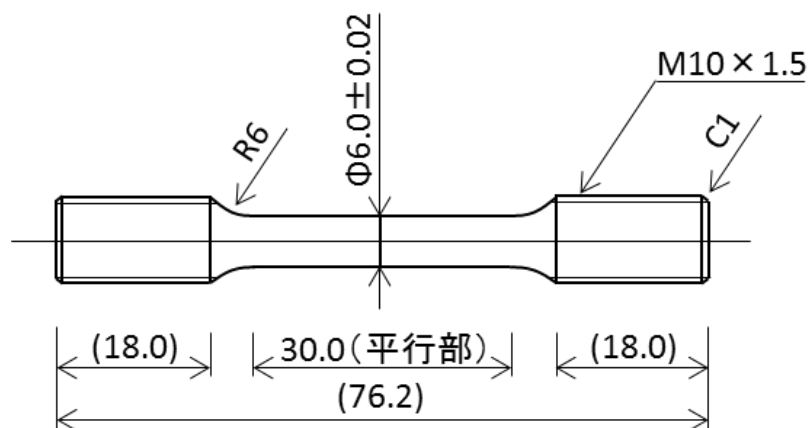


Fig. 5-1 Shape and dimension of the SSRT test specimens.

5.3. 実験結果

5.3.1 非金属介在物の測定結果

ASTM E45 Method A 法で非金属介在物を測定した結果を Table 5-2 に示す。表より、Heat A の非金属介在物は Heavy はほとんどなく、Thin がわずかに存在していた。一方、Heat B の非金属介在物は Type B の Heavy が数多く存在し、Heat C では Type A の Heavy が多く存在していた。Heat D では Thin と Heavy の介在物が観察されているが、数は少なかった。

Fig. 5-2 に 60 視野の観察により測定した軸方向断面および周方向断面の非金属介在物寸法を極値統計グラフに整理した結果を示す。累積分布関数 $F=10\sim90\%$ の点を直線状に近似し、危険体積における最大介在物寸法を見積もった。ただし、Heat B の周方向では累積分布に顕著な折れ曲がりが見られたことから、折れ曲がりに合わせて直線近似した。危険体積における累積分布関数は式 (5-2) により算出した。

$$\begin{aligned} V_0 &= h \cdot S_0 \\ T &= (V + V_0) / V_0 \\ F &= (T - 1) / T \times 100 \end{aligned} \tag{5-2}$$

ここで、 n は測定数 (60 視野)、 h は仮想厚さ (0.01mm)、 S_0 は検査基準面積 (1 視野の面積 20mm^2)、 V_0 は検査基準体積 (mm^3)、 V は危険体積 (疲労試験片平行部表層 0.1mm の体積 74mm^2)、 T は再帰期間である。非金属介在物の仮想厚さは鋼種・観察方向により異なるが、観察された中の最も大きな介在物寸法に合わせた。

Heat A 及び Heat D では、軸方向断面、周方向断面共に介在物寸法が比較的小さいが、Heat B および Heat C では、周方向断面において介在物が伸長して粗大になっていることが分かった。Fig. 5-2 に示す危険体積は、Fig. 5-1 で示す試験片の体積を想定した。推定される最大介在物寸法 $\sqrt{\text{area}_{\text{max}}}$ は $19\ \mu\text{m} \sim 118\ \mu\text{m}$ であり、Heat B の周方向が最も大きな値であった。

Table 5-2 Measurement results for the size of non-metallic inclusion in steels using ASTM E45 Method A.

	Heat	Type A		Type B		Type C		Type D	
		Thin	Heavy	Thin	Heavy	Thin	Heavy	Thin	Heavy
Longitudinal Cross Section	A	0.5	0.0	0.0	0.5	0.0	0.0	1.0	0.0
	B	0.0	0.5	0.5	2.5	0.5	0.0	1.0	0.5
	C	0.5	2.0	0.0	0.5	0.5	0.5	1.5	0.5
	D	0.5	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.5	1.0
Transverse Cross Section	A	0.5	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0	0.5	0.0
	B	1.0	1.0	1.0	2.0	0.5	1.0	1.5	0.5
	C	2.0	1.5	1.0	0.5	0.5	0.5	1.0	0.5
	D	0.5	1.0	0.0	1.0	0.0	0.0	1.5	0.5

Type A: sulphides, Type B: aluminates, Type C:silicates, Type D:globular oxides

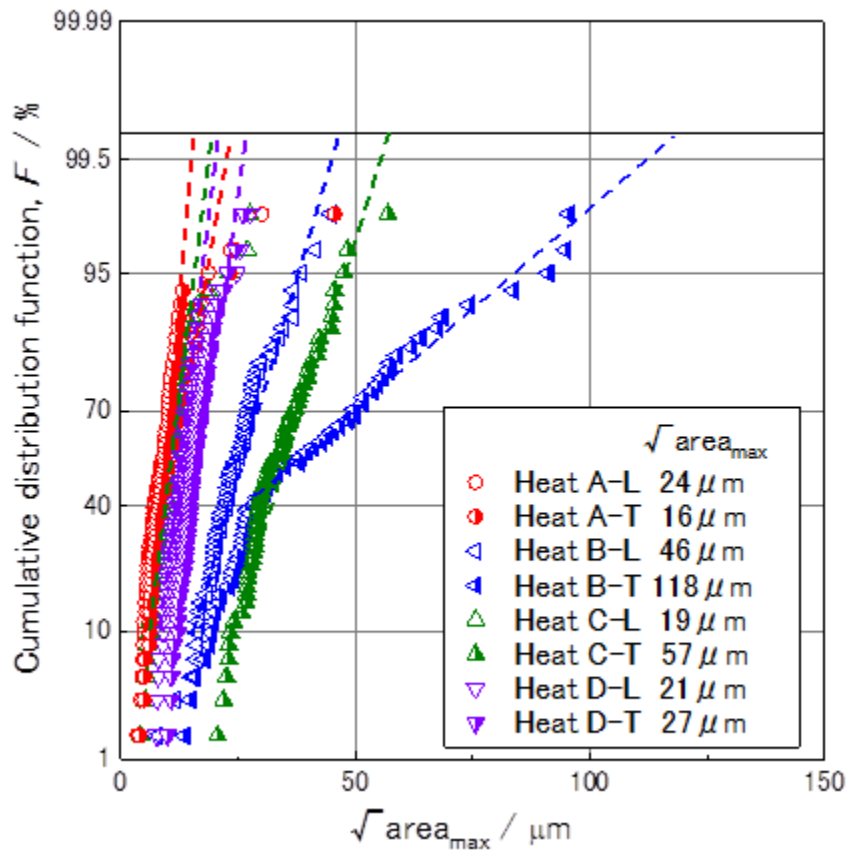


Fig. 5-2 Statistics of extremes distribution of nonmetallic inclusions.

5.3.2 SSRT 試験結果

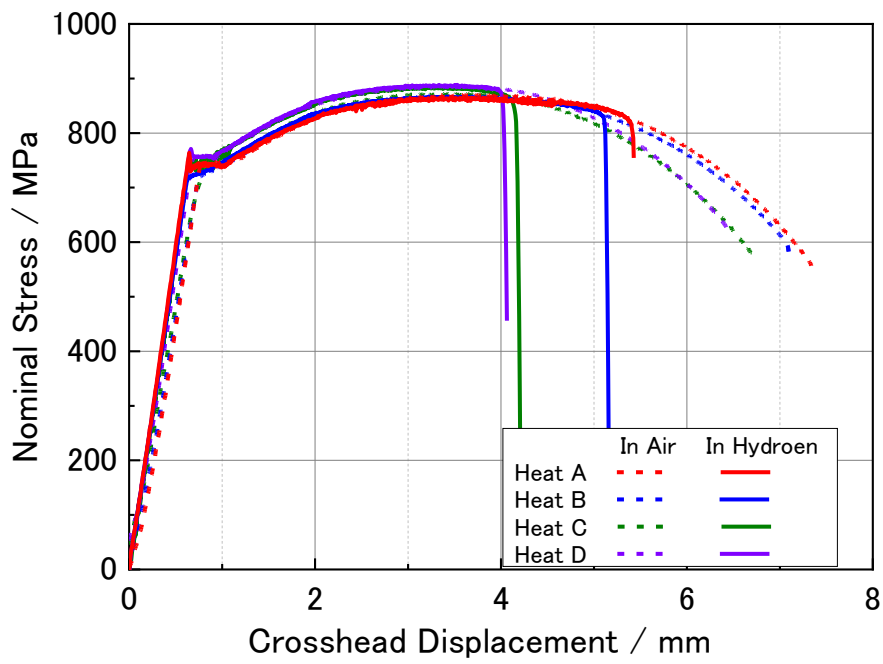
大気中及び水素中の SSRT 試験結果を Table 5-3 及び Fig. 5-3 に示す。水素中の試験においては、水素中では大気中に比べて伸びと絞りの低下が認められるが、引張強さは大気中とほぼ同等の値であった。しかし、Heat B および Heat C の周方向の試験片においては最大荷重点に到達する前に破断し、水素中において引張強さが低下した。大気中に対する水素中の面積減少率（RRA）は、いずれの試験片も大きく低下しているが、Heat A および Heat D では軸方向と周方向の試験片でほぼ同じであるのに対し、Heat B および Heat C では軸方向の試験片に比べて周方向の試験片で大幅に減少していた。

Table 5-3 Mechanical properties in air and in 90MPa Hydrogen gas.

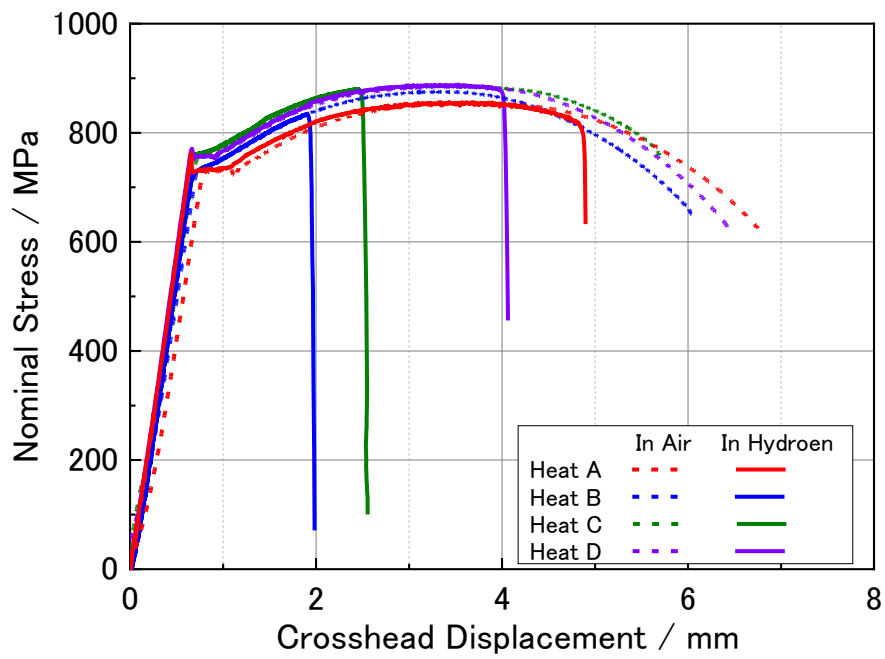
	Heat	Test Environment	Tensile Strength (MPa)	Elongation (%)	Reduction of Area (%)	RTS	RRA
Longitudinal	A	Air	871	24	64	0.99	0.39
		Hydrogen Gas	865	—	25		
	B	Air	868	24	63	1.00	0.35
		Hydrogen Gas	867	—	22		
	C	Air	873	23	63	1.01	0.35
		Hydrogen Gas	884	—	22		
	D	Air	885	22	59	1.00	0.27
		Hydrogen Gas	889	—	16		
Transverse	A	Air	855	23	58	1.00	0.40
		Hydrogen Gas	856	—	23		
	B	Air	877	22	55	0.95	0.24
		Hydrogen Gas	834	—	13		
	C	Air	887	20	39	0.99	0.26
		Hydrogen Gas	880	—	10		
	D	Air	894	23	52	1.00	0.31
		Hydrogen Gas	896	—	16		

RTS (Relative tensile strength in Hydrogen gas to in air)

RRA (Relative Reduction of Area in Hydrogen gas to in air)



(a) Longitudinal

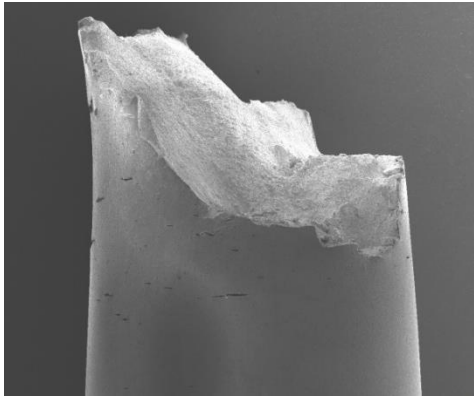
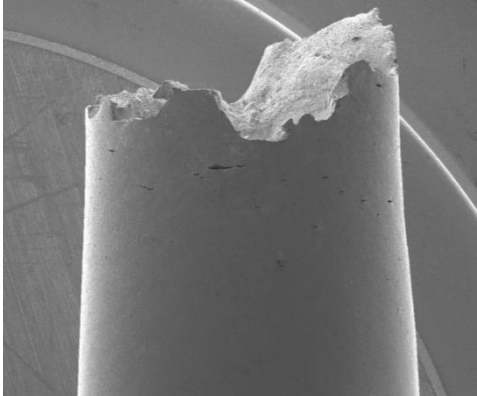
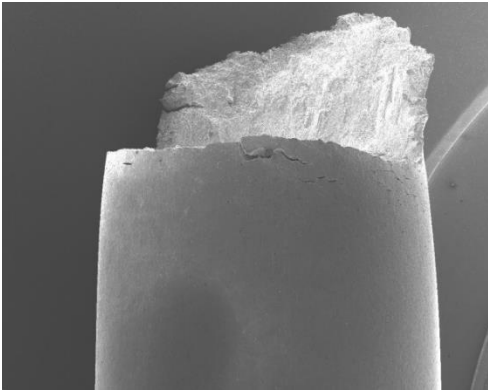
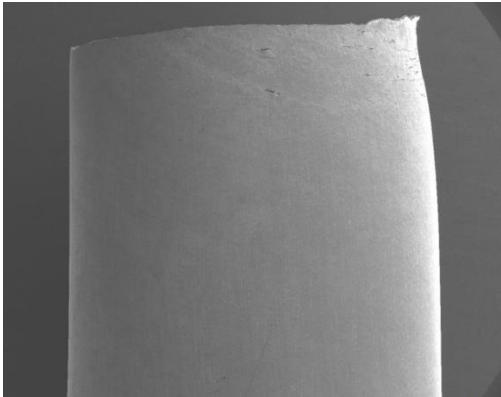
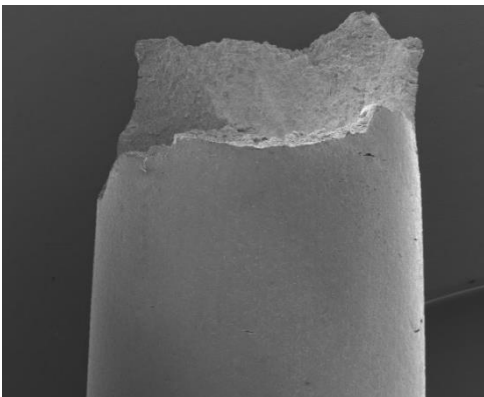
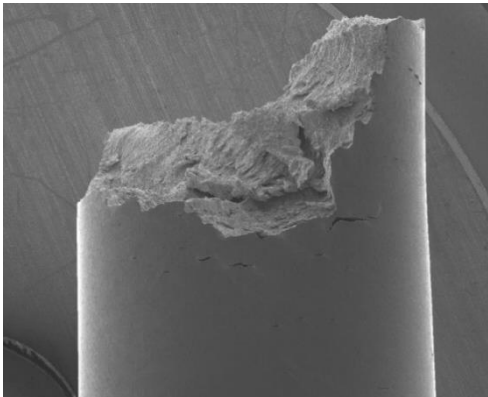
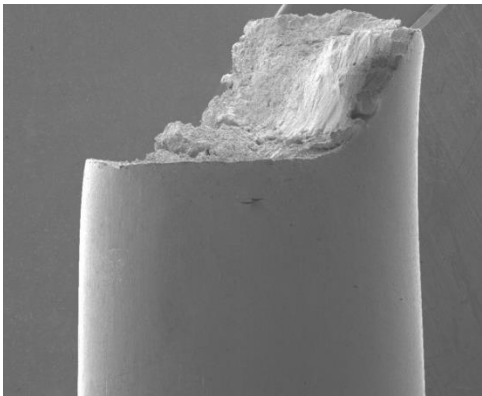
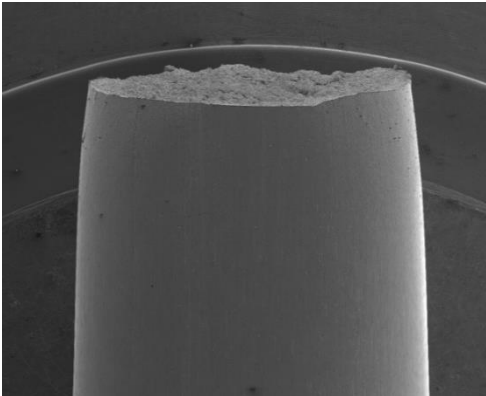


(b) Transverse

Fig. 5-3 Stress-displacement curves of SSRT tests condition.

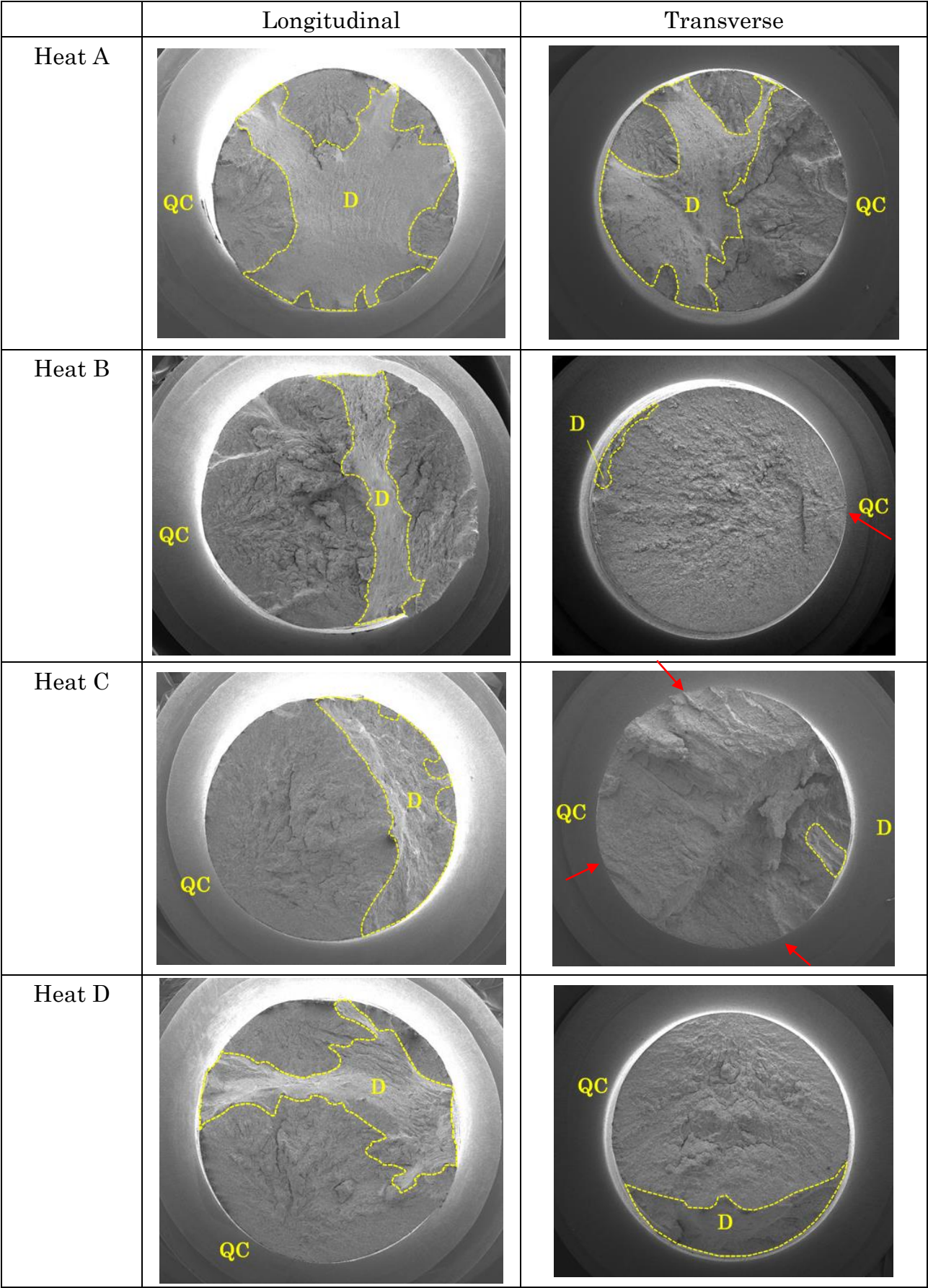
5.3.3 破面観察結果

水素中で破断した試験片の側面からの観察結果を Fig. 5-4 に示す。Fig. 5-3 において伸びの小さかった、Heat B の周方向および Heat C、Heat D においては、Heat C の周方向を除きき裂の発生が少なかった。破面の全体の観察結果を Fig. 5-5 に、起点部近傍を拡大した観察結果を Fig. 5-6 に示す。いずれの試験片も試験片表面が起点となり、水素の影響を受けたき裂進展領域である擬へき開破面 (QC) と、最終破断領域と考えられる水素の影響が認められないディンプル破面 (D) が観察された。最大荷重点に到達しなかった Heat B および Heat C の周方向の試験片においては、ほぼ全面で水素の影響を受けた破面が認められ、ディンプル破面はほとんど存在しなかった。また、これらの試験片の起点部を図中に矢印で示すが、これらの起点部にはき裂進展方向に延びた粗大な非金属介在物が観察された。起点部における非金属介在物は、Heat A の周方向および Heat B の軸方向の試験片でも認められているが、いずれも粒状でき裂進展方向への広がりには認められなかった。また、Heat A および Heat B の軸方向の試験片は、SSRT 試験における伸びが評価した試験片の中で優れていた。認められた非金属介在物について EDS 分析したところ、粒状のものは Al_2O_3 、 SiO_2 、 CaO の複合酸化物であり、長く延びたものは MnS を主体とする介在物であった。

	Longitudinal	Transverse
Heat A		
Heat B		
Heat C		
Heat D		

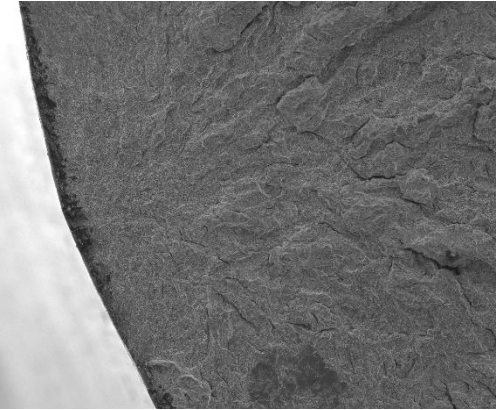
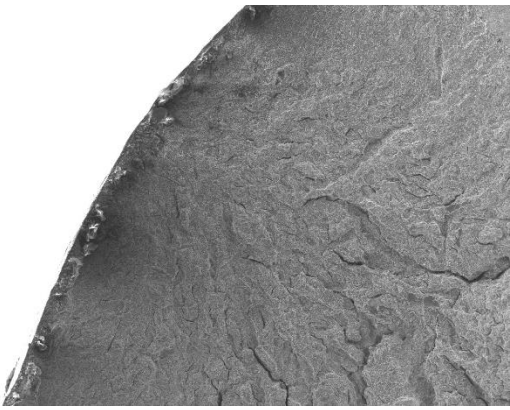
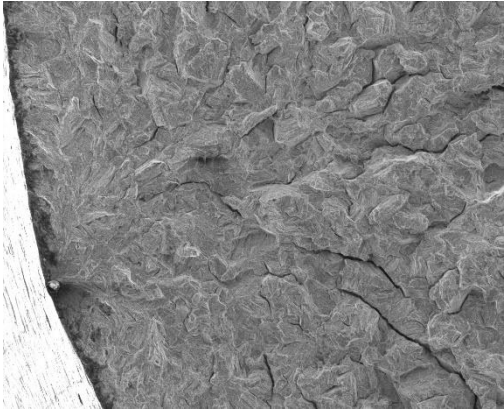
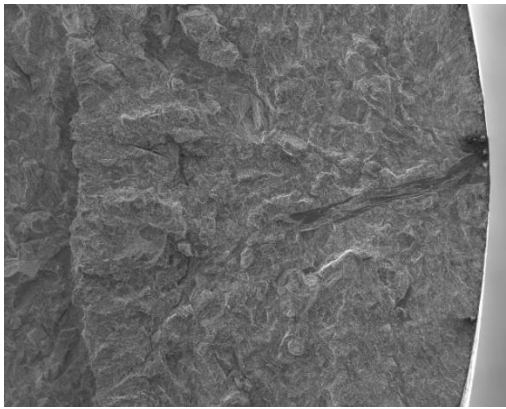
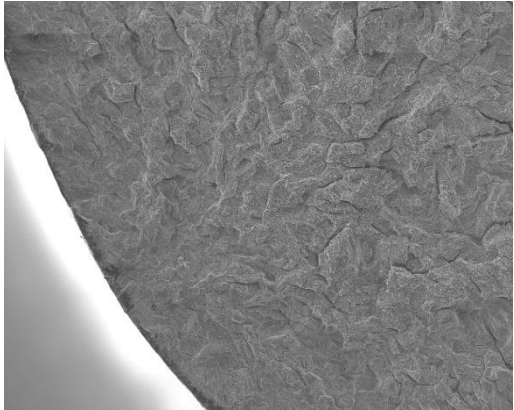
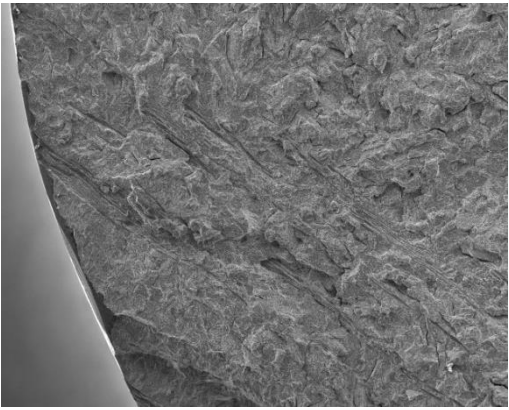
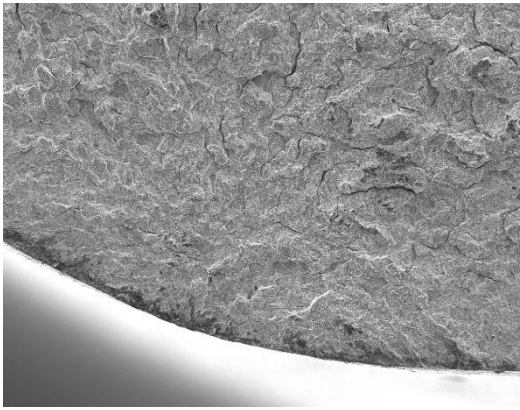
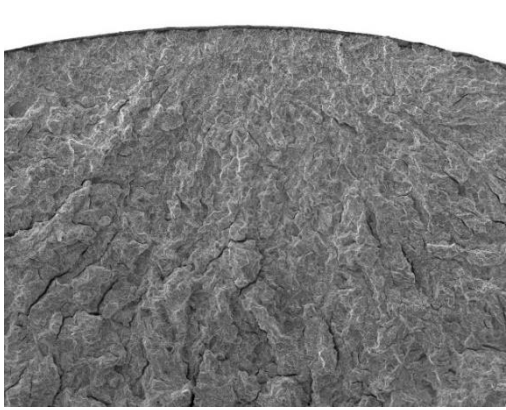
1 mm

Fig. 5-4 Side view after SSRT tests



1 mm

Fig. 5-5 Fracture surface after SSRT tests in hydrogen.

	Longitudinal	Transverse
Heat A		
Heat B		
Heat C		
Heat D		

100 μ m

Fig. 5-6 SEM images at initiation point of fracture.

5.4. 考察

ASTM E45 Method A 法では、Heat B および Heat C の軸方向において最も Heavy の数値が大きくなっていたが、SSRT 特性で水素の影響を大きく受けたのは、Heat B および Heat C の周方向であった。一方、極値統計法によって推定された最大介在物寸法の結果は、SSRT 特性における水素の影響と一致する傾向にあった。

水素中の SSRT 試験においては、試験片表面からき裂が進展していく破壊形態となるが、最大荷重点に到達しなかった Heat B 及び Heat C の周方向試験片の起点部には、表面から中心部に向けて延びた粗大な非金属介在物が観察されており、初期に大きなき裂が発生したことで、き裂進展が加速し破壊したと考えられた。Fig. 5-2 で示した極値統計の値は楕円近似して求めているため、破面で認められた非金属介在物の寸法と絶対値は一致しないが、評価結果と破壊に対する傾向は一致していた。

鋼中の介在物については、基地組織と介在物のヤング率の違いなどによって最大応力の発生する場所が異なる⁽⁷⁾など、その影響を正確に検討するのは非常に複雑であるが、簡易的に表面に存在する介在物がき裂として存在していると仮定した場合を考えると、介在物先端の応力拡大係数は式 (5-3)によって近似的に把握することが出来る。

$$K_I = \sigma_0 \sqrt{\pi a} F \quad (5-3)$$

ここで、 σ_0 は引張負荷応力、 a はき裂長さ、 F は補正係数で、き裂の形状や有限境界等に依存する値である。板厚を W とすると、 F は、

$$F(a/W) = 1.12 - 0.231(a/W) + 10.55(a/W)^2 - 21.72(a/W)^3 + 30.39(a/W)^4 \quad (5-4)$$

となり、板厚に対し、き裂長さの割合が大きくなると、 F の値も大きくなる。

Fig. 5-6 の Heat B の周方向において観察された非金属介在物が $450 \mu\text{m}$ 程度の長さを有しており、破断時の真応力から概算すると $K_I = 37 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 程度となり、第 4 章の結果から考えると若干低い値であるが、き裂進展してもおかしくない値と考えられる。一方、Heat B の軸方向で認められた粒状の介在物サイズは $20 \mu\text{m}$ 程度であり、最大荷重点での真応力を考えても $K_I = 10 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以下であり、介在物起点でき裂が発生しても最大荷重点までの間でき裂進展はなかったものと考えることが出来る。水素中においても、破壊に影響を及ぼさない表面き裂長さがあることについては、松永らの報告⁽⁸⁾でも示されている。彼らは、水素中

の SSRT 試験中に発生する表面き裂について詳細に観察し、ある長さを超えるまで破壊に至らない結果を示している。

このように、試験片表面近傍に粗大な非金属介在物が存在すると、周辺で大きな応力集中が発生し、介在物を起点としてき裂が発生することで早期に破断に至る。水素ガス中で、応力集中が発生し、水素ガスと接する試験片表面でき裂が発生することで破壊が急速に進行することは、前章までに得られた結果とも一致している。高強度低合金鋼を水素中で利用する上では、応力集中部となる介在物の大きさを制限し、き裂の発生の起点となる部位をなくすることが重要である。

5.5. 結言

4 種類の市販材 SNCM439 鋼を用いて、90MPa 水素中 SSRT 特性を調査した結果は以下の通りである。

1. 極値統計法による非金属介在物寸法の調査結果が水素中 SSRT 特性における水素の影響の大きさと一致する傾向にあり、水素の影響を表すのに適した方法と考えられた。
2. 水素中の SSRT 試験では、Heat B および Heat C の周方向試験片で、最大荷重点到達前に介在物起点で破断し、軸方向に比べて延性が大きく低下した。これらの試験片の破壊起点には粗大な非金属介在物 (MnS) が認められ、鋼中の非金属介在物の存在は初期き裂の発生に影響を与え、水素中で初期き裂が発生したことで、一気に破壊が進行し破断に至ったと考えられた。
3. 大きな非金属介在物を起点としてき裂が発生すると、発生直後から大きなき裂が表面に存在することになるため、き裂先端の応力拡大係数が大きくなり水素の影響が顕著となることで、早期破断につながっている。しかし、表面に非金属介在物が存在することが必ずしも水素中での特性を低下させるわけではなく、サイズが小さければ非金属介在物の影響は認められないことから、水素中においてもき裂進展し破断に至る閾値が存在すると考えられた。

第5章の参考文献

- (1) S. Wang, M. L. Martin, P. Sofronis, S. Ohnuki, N. Hashimoto and I. M. Robertson: *Acta Mater.*, 69 (2014), 275-282. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.01.060>
- (2) S. Matsuoka, H. Matsunaga, J. Yamabe, S. Hamada and T. Iijima: *日本機械学会論文集*, 83 (2017), 17-00264. <https://doi.org/10.1299/transjsme.17-00264>
- (3) H. Arashima, S. Masada, H. Ito and K. Ohnishi: *鉄と鋼*, 96 (2010), 76-83.
<https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.96.76>
- (4) K. Yokogawa, S. Fukuyama and K. Kudo: *日本金属学会誌*, 44 (1980), 864-869.
https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.44.8_864
- (5) S. Matsuoka, N. Homma, H. Tanaka, Y. Fukushima and Y. Murakami: *日本金属学会誌*, 70 (2006), 1002-1011. <https://doi.org/10.2320/jinstmet.70.1002>
- (6) Y. Murakami : “金属疲労 微小欠陥と介在物の影響”, (1986), 養賢堂
- (7) Y. Murakami : “応力集中の考え方”, (2005), 養賢堂
- (8) H. Matsunaga, M. Yoshikawa, R. Kondo, H. Itoga, J. Yamabe and S. Matsuoka: *Proceedings of PVP2015 Pressure Vessels and Piping Division Conference*, PVP2015-45742 (2015)
<https://doi.org/10.1115/PVP2015-45742>

第6章 総括

水素のエネルギー利用は、気候変動対策としての脱炭素社会におけるエネルギーの長距離輸送や長期安定保存、再生可能エネルギーからの製造などの点において注目を集め、水素社会に向けた動きが加速している。更に、ロシアのウクライナ侵攻に伴い欧州での脱ロシアエネルギー依存の点からも、水素利用に向けた動きが更に加速している。水素社会においては、用途に応じて様々な金属材料の利用が必要不可欠であるが、金属材料には中に水素が浸入することによって機械的特性を低下させる水素脆性の問題が存在する。安心して水素社会を迎えるには、金属材料における水素脆性挙動を明らかにし、そのメカニズムを理解することが非常に重要である。

そこで本論文では、水素社会で使用される可能性の高い金属材料の一つであり、水素脆性の影響が認められる高強度低合金鋼 JIS G 4053 SNCM439 を対象に、低ひずみ速度引張試験（SSRT 試験）やライジングロード試験を高圧水素ガス環境下で行い、き裂発生および進展挙動におよぼす水素の影響について、電子顕微鏡観察等を用いて、そのメカニズムの評価、検討を行った。以下に、本研究で得られた結論を総括する。

第2章では、室温、20 MPa の高圧水素ガス環境下で SSRT 試験を行い、引張特性に及ぼす水素の影響を評価し、電子顕微鏡による破面観察により高圧水素ガス中の破壊の特徴について検討を行った。本章で得られた主な結果を以下に示す。

1. 水素中では、最大荷重点までの均一伸びの範囲では大気中と水素中で同等の挙動を示したが、局部収縮の範囲で急激に伸びや絞りの低下が認められた。また、低下の程度は引張強さの大きな材料ほど大きく、局部収縮段階で大きな塑性変形が加わることで水素の影響が顕著に現れることが明らかになった。
2. 引張強さの小さな 800 MPa class 材、950 MPa class 材においては、大気中に比べ水素中で降伏強さが低下し、明らかな軟化挙動を示した。これは、十分な水素が存在する外表面において転位運動が促進され大気中より低い応力で転位の移動が開始したこ

とと、転位運動により内部に水素が運ばれたことで水素による転位の弾性シールド効果が減少し内部においても転位の移動度が向上したことが要因と考えられた。一方、1050 MPa class や 1200 MPa class においては軟化挙動が認められなかった。これは、高強度材においては転位密度が高く転位が移動してもすぐに固着されることや水素によるエネルギー低減効果以上に絡み合った転位の障壁エネルギーが大きく転位の移動が十分に行われず内部への水素の供給が小さかったためと考えられた。

3. 水素中で試験した破面の観察結果から、水素の影響を受け外表面でき裂が発生し、内部へ進展し破断に至っていた。引張強さの大きな 1200 MPa class 材においては 1 箇所を起点として内部に向かって粒界型 (IG) 破面が大きく拡がり一気にき裂進展したのに対し、引張強さが小さくなるにつれ外周部の起点の数が増え、800 MPa class 材においては 7 箇所から擬へき開 (QC) 破面が内部へ向かって拡がり、き裂発生後の進展抵抗が大きいことがわかった。
4. 実測した荷重－変位曲線の降伏後から最大荷重点までの値を用いた Hollomon のひずみ硬化式で真応力－真ひずみ曲線を算出し、転位の移動に伴う加工硬化の影響を求めた。その結果、水素中においても加工硬化を伴って変形し、破断に至っていることが示された。また、水素中の加工硬化指数は大気中より大きく、水素中ではより多くの転位移動を伴って加工硬化が進行し、塑性不安定開始の限界真ひずみは大気中より水素中の方が大きくなっていることがわかった。
5. 破面の断面積と破断荷重から求めた破断時の真応力の値は、大気中では Hollomon の式の延長線上より大きな応力で破断しているのに対し、水素中では Hollomon の式の延長線上で破断に至っていることから、水素中では塑性変形の限界に達した時点で水素ガスと接する外表面にき裂が発生し破断に至っていることが推察された。

第 3 章では、塑性変形部を固定し水素の影響がより明確に表れるようにするため、平滑引張試験片と同じ素材、同じ水素環境で、切欠引張試験を行い評価、検討を行った。試験は、引張強さ、切欠底半径、引張速度を変更し、応力集中に対する水素の影響について、引張試験後の破面観察や FEM 解析から水素の影響について検討を行った。本章で得られた主な結

果を以下に示す。

1. 水素中切欠き引張試験においては、最大荷重点まで大気中切欠き引張試験の荷重-変位曲線と同じ挙動を辿り、最大荷重点に到達後、急激に荷重低下し破断した。切欠底が降伏すると共に鋼中に水素が浸入するが、切欠底が降伏する荷重は最大荷重よりはるかに小さく、水素が侵入することで直ちに破断するわけではないことが示された。
2. 引張強さが 1000 MPa 超えると急激に水素の影響が大きくなり、切欠引張強さの低下が認められた。水素の影響が急激に大きくなり切欠引張強さの低下が大きくなるほど粒界破面の割合も大きくなり、水素脆性の影響の大きさと、破面形態は密接に関係していることがわかった。
3. 水素中試験後、材料の引張強さに係わらず全ての試験片で切欠底直下にクラックが少なく塑性変形の影響を大きく受けた平坦な擬へき開破面が認められた。解析の結果、この擬へき開破面はき裂発生前に降伏していた範囲と考えられ、その幅から最大荷重点到達時にき裂が発生し、進展したものと考えられた。
4. 水素中においては、 K_I が大きくなるほど切欠引張強さは大きく低下したが、最大荷重における切欠底の局所的なひずみ値は K_I の大きさによらずほぼ一定の値であり、ひずみがある値に達することでき裂が入り、破断に至っていることが示された。
5. 同一素材であっても引張速度を大きくすると水素の影響は小さくなり、破面においては塑性変形の影響をより強く受けた破面となった。これは、転位の移動速度に水素が追従できず、鋼中に運ばれる水素量が少なくなった結果と考えられた。破面観察の結果、拡散によって水素が侵入する範囲より広い範囲で水素の影響を受けた破面が拡がり、鋼中への水素の侵入は、拡散より転位の移動に追従して運ばれる影響が大きいことが推察された。

第4章では、CT試験片を用いた大気中および水素中のライジングロード試験を行い、疲労き裂前縁における水素性なき裂発生および進展状態について、電子顕微鏡を用いて評価した。破壊力学的な評価を用いることで、水素中におけるなき裂の発生・進展に関して更に詳細な検討を行った。本章で得られた主な結果を以下に示す。

1. 水素中の荷重－COD 曲線は、大気中において直線的に増加している領域の途中から離れ始め、大気中より低い荷重で最大荷重点に到達し、不安定破壊に移行した。曲線上でマクロ的に変化が認められる値より低い荷重においてすでに水素の影響を受けたなき裂が部分的に発生しており、それらのなき裂が結びついて連続的に繋がった時点でマクロ的な変化として表れていると考えられた。
2. 水素中でき裂進展した破面においては、疲労予き裂前縁でストレッチゾーンの痕跡は認められず、水素中では塑性鈍化せずに直接なき裂の発生していることがわかった。水素中でのなき裂進展開始点の K_{III} 値は大気中の試験でストレッチゾーンが観察され始めた K 値と同等以下の値であり、大きな塑性すべりが発生し転位の射出が増えると同時に水素の侵入や転位の局所化が加速し、予き裂前縁でき裂発生につながったものと考えられた。
3. 水素中でき裂が発生する応力拡大係数 K_{III} 値より低い値において、部分的に予き裂前縁になき裂の発生が認められ、塑性域が発達している段階ですでに鋼中に水素が浸入し、局所的になき裂発生していることがわかった。
4. 粒界破壊が認められた引張強さの大きな材料では、 K_{III} 値はストレッチゾーン生成の K 値より小さく、水素の影響として、転位の易動度向上や局所化による影響に加え、水素が鋼中に侵入することによる凝集力の低下など、格子脆化説の働きなども複合的に影響を及ぼし割れに至っている可能性が、 K 値の変化や破面観察結果などから推察された。

5. 負荷速度が大きくなっても水素中のき裂発生応力拡大係数は変わらないが、き裂進展の抵抗は大きくなった。これは、き裂発生が荷重負荷初期段階でき裂先端が降伏し水素が浸入しているのに対し、き裂進展はき裂発生後の転位移動により水素浸入すると考えられ、負荷速度の大きい条件では転位の移動速度に水素が追従できず、侵入する水素量が減少し水素の影響が低下したためと推察された。

第5章では、前章までに評価、検討して得られた水素脆性のメカニズムが、市販されている鋼材に対する評価にも適用でき、安全な材料選定の判断基準となるかを評価するため、市場で購入可能な4種類の素材を用いて、大気中および水素中のSSRT特性を評価した。本章で得られた主な結果を以下に示す。

1. 極値統計法による非金属介在物寸法の調査結果が水素中SSRT特性における水素の影響の大きさと一致する傾向にあり、水素の影響を表すのに適した方法と考えられた。
2. 水素中のSSRT試験では、極値統計法による非金属介在物寸法の大きな試験片（極値統計法による評価で、最大介在物寸法が $56\mu\text{m}$ 以上）で、最大荷重点に到達する前に介在物起点で破断し延性が大きく低下した。これらの試験片の破壊起点には粗大な非金属介在物（MnS）が認められ、鋼中の非金属介在物の存在は初期き裂の発生起点となり、水素中で大きなき裂が導入されたことで、一気に破壊が進行し破断に至ったと考えられた。
3. 大きな非金属介在物を起点としてき裂が発生すると、発生直後から大きなき裂が表面に存在することになるため、き裂先端の応力拡大係数が大きくなり水素の影響が顕著となることで、早期破断につながった。しかし、表面に非金属介在物が存在することが必ずしも水素中での特性を低下させるわけではなく、水素中においても特性を低下させないサイズの閾値が存在すると考えられた。閾値の一つの目安として、材料の引張強さと介在物をき裂と考えたときの K_{th} 値が考えられる。

以上、低合金鋼における高圧水素ガス中の水素脆性について、機械的特性評価と破面観察を中心に評価、検討を進めた結果、水素脆性のメカニズムとして以下のような破壊形態であることが推察された。水素中では、材料が降伏すると共に鋼中に水素が浸入し、水素ガスと

の接触により転位の易動度が高くなりひずみの局所化が進むことで、部分的に割れが早期に発生する。その後、更に負荷が大きくなり、大きなすべり変形が発生する応力状態になった時点で、き裂が急激に増加し、破壊に至る。基本的には、水素の存在により転位の移動が促進され、転位の局所化が進み破壊に至る HELP 理論に基づく延性破壊であるが、粒界破壊が表れる高強度材においては水素中の特徴的な破面形態から、必ずしも転位の集積だけで破壊するのではなく、水素が存在することによって凝集力を低下させるなどの格子脆化との複合的な要因が合わさって水素脆性が起きているものと推察された。ただし、この考えを証明できる直接的な証拠は確認されておらず、今後より多くの試験や計算、解析を行い、データを蓄積し、妥当性について検討、検証を行う必要がある。

謝辞

本研究の全般にわたりご指導、ご助言をいただきました、北海道大学大学院工学研究院／材料科学部門／機能材料学研究室の橋本直幸教授に心より厚く御礼申し上げます。至らないところが多々ありましたが、最後までサポートしていただき、論文を完成させることが出来ました。また、同研究室の磯部繁人准教授、岡弘助教におきましても、Web ミーティング等で貴重なご助言をいただき、深く感謝申し上げます。各種手続き等をスムーズに進めていただきました同研究室秘書の小林薫氏にも深く感謝申し上げます。更に、北海道大学大学院工学研究院／材料科学部門の三浦誠司教授、林重成教授におきましても、論文の仕上げに向け、適切なるご助言をいただき、より充実した内容になりましたこと、心より御礼申し上げます。

本研究は株式会社日本製鋼所の設備を用いて行われましたが、研究成果の発表やまとめる機会に対し格別のご配慮を賜りました同社役員の柴田尚博士、本社人事教育部ならびに室蘭労務 Gr の方々に深甚なる謝意を表します。

本研究の着手と遂行にあたり、研究方針や結果に対する考え方など、多大なるご助言をいただきました、元同社研究開発本部長の小野信市博士、元同社研究開発副本部長の伊藤秀明博士、実際の実験を実施するにあたりご協力いただきました政田悟氏に厚く御礼申し上げます。また、水素脆性に関する種々の知見や実際の仕事の面との係わりなどについて教えていただきました同社新事業推進本部の茅野林造博士、和田洋流博士に感謝の意を表します。

最後に、元同社名誉顧問の故大西敬三博士には、本研究の遂行するにあたり実験デザインから考察や発表のまとめ方まで、幅広くご指導いただきましたことに感謝し、ご冥福をお祈り申し上げます。

尚、本論文第5章のデータは、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合研究開発機構（NEDO）の水素利用技術研究開発事業（JPNP13002）において株式会社日本製鋼所で実施し、成果報告書で公開済みのデータを引用させていただきました。本事業に関係する皆様に心より感謝申し上げます。