高強度鋼の水素割れ感受性評価における Weibull 形状パラメータの決定方法

高木 周作^{1,*} 井上 忠信¹ 津崎 兼彰¹ 南 二三吉²

¹物質・材料研究機構材料研究所

²大阪大学大学院工学研究科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 65, No. 12 (2001), pp. 1082-1090

© 2001 The Japan Institute of Metals

Determination Method of Weibull Shape Parameter for Evaluation of the Hydrogen Embrittlement Susceptibility of High Strength Steel

Shusaku Takagi^{1,*}, Tadanobu Inoue¹, Kaneaki Tsuzaki¹ and Fumiyoshi Minami²

¹Materials Engineering Laboratory, National Institute for Materials Science, Tsukuba 305-0047

²Department of Manufacturing Science, Osaka University, Suita 565-0871

An experimental method to obtain the shape parameter m in the Weibull stress for evaluation of hydrogen embrittlement (HE) was examined in a commercial JIS SCM440 steel with the tensile strength of 1403 MPa. The stepwise HE tests were performed by using circumferentially notched round-bar specimens with the stress concentration factor of 4.9 after hydrogen pre-charging and homogenization treatments. The applied stress of the first step loading was set at 702 MPa and the stress increment from the second step was 14 MPa. The holding time was over 12 h for the first step and over 2 h for each step from the second step. It was conformed by acoustic emission measurement that the first cracking and final fracture occurred in the same step. The diffusible hydrogen content was measured by thermal desorption analysis immediately after fracture. The distribution of stress and hydrogen content near notch root was calculated by FE-analysis. By this procedure, it was able to obtain the distribution of critical Weibull stress under the condition that the local diffusible hydrogen content in fracture process zone was constant. The shape parameter m was determined to be 46 for the present steel. In the discussion part, it was confirmed that the evaluation of the HE susceptibility based on the local approach is appropriate and it was pointed out that the hydrogen content distribution in the fracture process zone must be taken into account for evaluating the HE.

(Received July 2, 2001; Accepted October 9, 2001)

Keywords: hydrogen embrittlement susceptibility, Weibull stress, Weibull shape parameter, delayed fracture, martensitic high strength steel, acoustic emission, local approach, evaluation method, stepwise hydrogen embrittlement test

1. 緒 言

材料の高強度化は構造物の軽量化、高性能化を達成する手段として古くから研究、利用されている。最近では引張強さが 1000 MPa を超える高強度鋼の実用化機運が高まっている。しかし、強度を上昇させると靱性、延性のような他の特性が低下する等の新しい問題が発生する場合がある。引張強さが 1000 MPa を超える高強度鋼に関しては、実用化のために解決すべき大きな課題の一つとして遅れ破壊の防止があげられる。

遅れ破壊を未然に防止するためには、鋼材が使用環境下において遅れ破壊を呈するかどうかの可能性を的確に判断できる必要がある。しかし、その具体的手法は現時点では整備されておらず、過去に遅れ破壊した事例のある材料は使用しないことで遅れ破壊を経験的に防止しているにすぎない。例えば建築用ボルトは F11T (TS1080 MPa 級) で遅れ破壊が発生

した経緯があり、F10T (TS980 MPa 級) 以下のものしか使用されていない¹⁾。

遅れ破壊が問題となる部材には高力ボルトや PC 鋼棒等がある¹⁾。それらの部材の形状、寸法、応力集中係数、負荷応力、使用環境は種々異なり、あらゆる条件について遅れ破壊発生の可能性を評価することは困難である。そのため、小型かつ単純形状の試験片の実験から、任意形状の部材の実使用条件下での遅れ破壊発生特性を予測・評価できる評価法を確立することは大きな意義がある。本研究は、このような遅れ破壊安全性評価法を確立することを念頭において研究を行っている。その手始めとして高強度ボルトにターゲットを絞り、ボルトを模擬した環状切欠き試験片を用いて、遅れ破壊特性評価法を確立することを目指す。

遅れ破壊は鋼材中に侵入した水素が直接的または間接的な原因となって割れが発生することにより引き起こされる¹⁾。したがって、遅れ破壊発生評価のためには、実使用下の鋼材への水素吸蔵特性と鋼材の水素割れに対する抵抗力すなわち水素割れ感受性の両者を評価する必要がある。本研究は、後者の水素割れ感受性評価を取扱うものである。

* 現在：川崎製鉄技術研究所 (Present address: Technical Research Laboratories, Kawasaki Steel Corporation)

前報²⁾において、試験片内の応力分布を考慮し、力学的パラメータとして Weibull 応力 $\sigma_W^{3-7)}$ を、水素量パラメータとして破壊プロセスゾーン内の平均拡散性水素量 $Hc^*(ave.)$ を採用することにより、環状切欠き試験片の応力集中係数や負荷応力レベルに依存しない水素割れ感受性評価が可能となることを示した。 σ_W を計算するためには材料特性としての Weibull 形状パラメータ m が必要となる。前報²⁾では R. P. Hu ら⁸⁾の結果をもとに仮想的な m を用いて検討を行ったが、本来 m は実験により求めておく必要がある。

形状パラメータ m は、負荷応力を徐々に増加させて試験片を破断させ、破断時の応力分布から求める手法が一般的である⁵⁻⁷⁾。(破壊発生時の Weibull 応力 $\sigma_{W,cr}$ は二母数 Weibull 分布を呈するという性質を利用する。)しかし、これまでにやってきた定荷重型水素割れ感受性試験では、水素割れする場合は、一定の応力負荷後、数 min から数 h 後に水素割れが起こる^{2,9)}。すなわち、応力負荷から破断までの間に水素が応力誘起拡散によって高応力領域に集積することにより、割れが発生し伝播して破断に至る。したがって、水素割れ感受性試験評価のための形状パラメータ m を限界 Weibull 応力 $\sigma_{W,cr}$ の分布から求めるためには、ある応力下で試験片に水素割れが生じないことを確認し、その上で負荷応力を少し増加させて、水素割れをひき起こすステップワイズ応力型の試験が必要である。

本報では、このような考え方のもとに水素割れ感受性評価のための形状パラメータ m を実験的に求める手法について検討し、求めた m での Weibull 応力により供試材の水素割れ感受性評価を行うことを目的とする。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材には、Table 1 に示す組成の直径 22 mm の SCM440 鋼の熱間圧延材を用いた。供試材を直径 12 mm の丸棒に切削加工した後、ソルトバスを用いて、1153 K で 45 min のオーステナイト化処理後に油焼入れした。引き続き、723 K で 90 min の焼戻しを行い水冷した。旧 γ 粒径は 17 μm であった¹⁰⁾。

引張試験は直径 3.5 mm、平行部長さ 25 mm の試験片を用い、クロスヘッドスピード 0.5 mm/min、ゲージ長 12.7 mm の条件で行った。0.2%耐力は 1276 MPa、引張強さは 1403 MPa であった。9.8 N の荷重で測定を行ったビッカース硬さは約 440HV であった。また、後述の水素割れ感受性試験片を用いた切欠き引張強さ σ_{nB} は 2148 MPa であった¹⁰⁾。

2.2 ステップワイズ水素割れ感受性試験

本報では形状パラメータ m を実験的に求めるため、ある応力下で試験片に水素割れが生じないことを確認し、その上

で負荷応力を少し増加させて、水素割れをひき起こすステップワイズ応力型の水素割れ感受性試験(以降ステップワイズ試験と表記する)を行った。試験中にアコースティックエミッション計測を行う場合は Fig. 1(a) の、行わない場合は Fig. 1(b) の形状の環状切欠き試験片を用いた。Fig. 1(a) に示した試験片の AE 計測面は、AE 測定感度を高くするためにセンサー受感面のできるだけ広い一定面積が試験片に接触するように幅 3 mm の平面とした。試験片切欠き底の応力集中係数 Kt は、前報²⁾と同様に西田¹¹⁾の提唱式を用いて求めた。Fig. 1 に示した試験片の Kt は 4.9 であった。

Fig. 2 にステップワイズ試験手順のフローチャートを示す。まず試験片に水素を導入するため 3% NaCl 水溶液 1 L 中に 3 g の NH_4SCN を加えた溶液中で電流密度 1 A/m² の条件で陰極チャージを 5 時間行い、カドミウムメッキを施した後、24 時間以上室温で放置し、試料内の水素濃度を均一化した。この試験片に切欠き部最小断面積での平均応力として 702 MPa ($0.33\sigma_{nB}$) を負荷し、12 h 経過した後も破断しなかった試験片をステップワイズ試験の対象とした。破断しなかった試験片に対し、負荷応力を 14 MPa ($0.007\sigma_{nB}$) 増加させ、2 h 以上経過した後も破断しなければ、さらに負荷応力を 14 MPa 増加させた。この作業を試験片が破断するまで繰り返して行った。初期負荷応力や応力負荷後の保持時間等の条件は、3.1 節で述べる結果を基に決定した。試験片は破断後に四重極質量分析計を用いて真空中で 100 K/h の速度で昇温分析を行った。試料を試験機に挿入後、水素分析開始までの時間は約 10 分であった。拡散性水素量は室温から 573 K までに放出された水素量と定義した。拡散性水素の一部は水素分析開始までに消失している可能性があるが、本研究ではその拡散性水素は無視した。本実験条件での水素放出ピーク温度は水素量によらず約 423 K であり、非拡散性水素と考えられている 673 K 以上で現れる水素の放出ピーク値は拡散性水素のピーク値よりもはるかに小さかった¹⁰⁾。

Fig. 1 Configuration of the specimens used for stepwise hydrogen embrittlement tests (a) with and (b) without the acoustic emission (AE) measurement. (unit: mm)

Table 1 Chemical composition of the steel used (mass%).

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

Fig. 2 Flow chart of stepwise hydrogen embrittlement tests.

2.3 水素割れにより発生したアコースティックエミッション計測

ステップワイズ試験において同一応力ステップにおいて水素割れが発生し最終破断に至ることを確認するために AE 計測を行った。

AE 計測には、150 kHz 共振型センサーを用い、フィルターは 20 kHz から 1200 kHz 間のバンドパスフィルターとした。水素割れ起点観察予備実験の結果、センサー出力 126 μV 未満の AE のみ発生した試験片では旧 γ 粒界割れが観察されなかった。そのため水素割れ発生に対応する AE のしきい値は 126 μV とした。AE センサーは、Fig. 1(a)に示す試験片側面の幅 3 mm に平面研削した部分に、真空シール用オイルコンパウンドを介してビニールテープで固定した。

2.4 水素濃度分布の時間変化の計算方法

Fig. 3(a)に負荷応力 702 MPa のときの試験片切欠き底周辺の静水圧応力分布を示す。静水圧応力は後に述べる FEM 解析により求めた。水素は静水圧応力差を駆動力として集積する。ここでは、応力増加後の水素濃度の時間変化を簡便に計算するため、Fig. 3(a)の結果を Fig. 3(b)に示すように静水圧応力が静水圧応力最大点を中心として同心円状に分布していると近似した。静水圧応力最大点は切欠き底から 62 μm の位置にあった。計算領域は Fig. 3(b)に示すように、試験片切欠き底断面の静水圧応力最大点を中心とした半径 2 mm の円とし、円の内部を中心から幅 0.05 mm の 40 個の環状要素に分割した。各環状要素内の静水圧応力は一定とした。水素濃度変化は、次のようにして計算した。すなわち、

Fig. 3 Method for calculation of change in hydrogen content distribution with applied stress increment. (a) Distribution of hydrostatic stress in the vicinity of notch root of specimen at applied stress of 702 MPa calculated by FE-analysis. (b) Approximation of hydrostatic stress distribution for hydrogen content calculation.

水素の鋼中の拡散係数を $9 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}^{12)}$ とし、Fick の第一法則を適用して、隣接要素間の水素の流入量および流出量が要素間の水素濃度差に比例すると仮定し、単位時間当たりの各要素の水素量変化を計算した。その値を時間積分することにより、水素濃度の時間変化を計算した。試験片内の平均拡散性水素量は、ステップワイズ試験を行う際に導入した程度の 0.5 ppm とし、計算領域の外部の水素濃度は常に 0.5 ppm で変化しないと仮定した。

2.5 試験片内の応力分布解析方法

応力負荷時の試験片内の応力分布は、汎用有限要素コード ABAQUS/Standard ver. 5.8 を用いた数値解析により求めた。要素タイプは軸対称 2 次要素である。要素数、節点数および最小要素長さは試験片形状によって異なり、要素数 1405~2294、節点数 3429~6515、最小要素長さ 0.97~2.47 μm とした。

2.6 Weibull 応力の計算方法

σ_W は応力解析結果を基に式(1)⁶⁾より計算した。

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

ここで V_0 は材料の破壊基本体積、 V_f は破壊のプロセスゾーンの体積、 σ_{eff} はプロセスゾーン内で破壊に寄与する有効応力、 m は形状パラメータ(材料定数)である。

本論文で用いた供試材の水素割れは旧 γ 粒界の割れであり、最大主応力方向にはほぼ垂直に起こるため、 σ_{eff} は最大主応力 σ_p とした。破壊基本体積 V_0 は σ_W の絶対値に影響をおよぼすが、 V_0 を固定すれば異なる応力条件でも σ_W の相対的な関係は変化しない⁶⁾。本研究では σ_W による水素割れ感受性評価の可能性を検討する際に、異なる応力状態での σ_W の相対的な関係のみを論じるため、 σ_W の絶対値を求める必要はない。したがって、 V_0 は簡単のため単位体積 1 mm^3 とした。 V_f は旧 γ 粒界割れが発生する領域に限定することが

適切である。本研究では、前報の結果²⁾より、最大主応力最大値 $\sigma_p(\text{peak})$ の 80% 以上の領域をプロセスゾーンとした。

2.7 形状パラメータ m および限界 Weibull 応力 $\sigma_{w,cr}$ の決定方法

m および $\sigma_{w,cr}$ を求める際には南の手法を用いた⁵⁻⁷⁾。下記①～⑤に解析手順を示す。

① 累積破壊頻度 F を解析対象の各試験片に対して式 (2) より算出する。

$$F = \frac{i - 0.5}{N} \quad (2)$$

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

② m の仮想値 m_0 を用いて $\sigma_{w,cr}(i)$ ($i=1 \sim N$) を計算する。

③ $\sigma_{w,cr}(i)$ は式 (3) に示す m と σ_u を母数とする 2 母数 Weibull 分布に従う⁶⁾ ことから、計算した N 個の $\sigma_{w,cr}(i)$ ($i=1 \sim N$) に対し累積破壊頻度を Weibull プロットし、この分布関数に最も適合する m を最尤推定法により新たに決定する。

$$F(\sigma_{w,cr}) = 1 - \exp \left[- \left(\frac{\sigma_{w,cr}}{\sigma_u} \right)^m \right] \quad (3)$$

④ 求めた m と m_0 の絶対値の差が十分小さければ、 $m = m_0$ を採用するが、そうでなければ求めた m を用いて $\sigma_{w,cr}(i)$ を計算し、再び最尤推定法により m を新たに決定し、前回求めた m と比較する。

⑤ この手順を繰り返し、 k 回目の操作で得られた m_k がその前の $m_{(k-1)}$ と有意差がなくなったとき、 m_k を当該材料の m とする。本報では m は小数点第 1 位で四捨五入した。

2.8 プロセスゾーンの平均拡散性水素量算出方法

$Hc^*(\text{ave.})$ は、各要素での集積拡散性水素濃度 $Hc^*(\text{element})$ を式 (4)¹⁰⁾ により求め、それらを破壊のプロセスゾーン内で平均することにより求めた。

$$Hc^*(\text{element}) = Hc \times \exp \left\{ \frac{-\Delta\sigma_h(\text{element}) \cdot \Delta V}{RT} \right\} \quad (4)$$

ここで、 ΔV は鋼中の水素の部分モル体積で $2 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ 、 R は気体定数、 T は試験温度で本実験では 300 K、 Hc は限界拡散性水素量である。また、 $\Delta\sigma_h(\text{element})$ は各要素の静水圧応力と切欠き部分から十分に離れた位置で一樣となっている静水圧応力の差とした。静水圧応力 $\sigma_h = (\sigma_{rr} + \sigma_{\theta\theta} + \sigma_{zz})/3$ の値は FEM 解析により求めた。ここで σ_{rr} は試験片半径方向の応力、 $\sigma_{\theta\theta}$ は試験片円周方向の応力、 σ_{zz} は試験片引張軸方向の応力である。

3. 実験結果

3.1 ステップワイズ試験条件設定

我々は前報²⁾において、評価パラメータとして σ_w と $Hc^*(\text{ave.})$ を用いると、Weibull 形状パラメータ m が 16 のとき

に応力集中係数や負荷応力条件に依存しない水素割れ感受性試験評価が可能となることを示した。一方で m が 16 から離れると評価結果は Kt に依存した。本研究では、評価結果の Kt 依存性が特に顕著に現れる $Hc^*(\text{ave.}) > 0.5 \text{ ppm}$ の条件でステップワイズ試験を行い、 m を求めることを試みた。試験片形状は、これまでに定荷重水素割れ感受性試験を最も多く行った応力集中係数 $Kt=4.9$ を選定した。

ステップワイズ試験を行うためには、試験片に負荷する初期応力、応力を増加させる時の応力増加量、および一定応力での保持時間を設定する必要がある。

まず、初期応力は、 $Kt=4.9$ で定荷重水素割れ感受性試験を行った最小負荷応力 702 MPa ($=0.33\sigma_{NB}$) とした。応力増加量は、その値を小さく設定するほど $\sigma_{w,cr}$ および破断限界時の $Hc^*(\text{ave.})$ の精度が向上する。本研究では、応力増加による $\sigma_{w,cr}$ および $Hc^*(\text{ave.})$ の変化量が各 1% 程度となるように、応力増加量を 14 MPa ($=0.007\sigma_{NB}$) と設定した。

次に一定応力下での保持時間について考える。保持時間は、その応力下で割れが発生しないことを確認できるに十分長い時間であるとともに、割れが発生した場合にはその応力で保持中に破断に至るに十分長い時間でなければならない。この条件を満たすために、保持時間を応力増加後から水素割れが発生するまでの最長時間と発生した割れが伝播して破断に至るまでの時間の和よりも長く設定する。

応力増加後から水素割れ発生までの最長時間は次のように予測する。水素割れは、応力増加後に試験片中の水素の応力誘起拡散によって高応力領域の水素濃度が増加することにより発生すると考えられる。そのため、水素割れ発生時の最長時間は、水素濃度分布がその応力での平衡状態に達する時間に相当する。そこで、応力負荷による水素濃度分布の時間変化を計算で予測した。Fig. 4 に、初期応力 702 MPa を負荷した後の静水圧応力最大点における水素濃度の時間変化を示す。水素濃度は応力負荷後 10 h で平衡水素濃度の 99% 以上に達しており、その後の水素濃度の増加率は小さい。そのため、水素割れが初期応力負荷後 10 h 以上で発生する確率は小さいと考えた。次に、Fig. 5 に、負荷応力 702 MPa で 10 h 保持した後に 14 MPa 増加させたときの静水圧応力最大点における水素濃度の時間変化を示す。水素濃度は応力増加後 10 min で平衡水素濃度の 99% 以上に達しており、その後の水素濃度の増加率は小さい。これより、水素割れが 14 MPa の応力増加後 10 min 以上で発生する確率は小さいと考えた。

次に、割れ発生から破断に要する時間を実験により測定するため、ステップワイズ試験中に AE 計測を行った。この実験では同時に応力負荷後から割れ発生までの時間も測定できる。初期負荷応力下で割れ発生確率が低くなる時間は水素濃度の計算からは 10 h であるが、保持時間はより長い 12 h 以上とした。その後、応力を 14 MPa 増加した条件下で割れ発生する確率は計算上 10 min 以降で非常に低いと予測されるが、ここでも応力増加後の保持時間を 10 min より長い 2 h 以上とした。

Fig. 6 に AE 計測結果の例を示す。応力を 4 回増加した後、すなわち負荷応力 758 MPa の第 5 ステップ試験の開始後 17.6 min で割れが発生し 33.5 min で破断した。この試験

Fig. 4 Change in hydrogen content $H^*(t, 1)$ with time at maximum hydrostatic stress point near notch root during 1st step loading with applied stress of 702 MPa in stepwise hydrogen embrittlement test. The equilibrium hydrogen content $H^*(\infty, 1)$ was evaluated as 1.206 mass ppm. Initial average hydrogen content of 0.5 mass ppm and hydrogen diffusion coefficient of $9 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ were used for the calculation of stress assisted diffusion. $H^*(t, n)$: Diffusible hydrogen content at maximum hydrostatic stress point near notch root accumulated by n times load increment, where ' t ' denotes the loading time in n^{th} step test.

Fig. 5 Change in hydrogen content $H^*(t, 2)$ with time at maximum hydrostatic stress point near notch root during 2nd step loading with stress level of 716 MPa in stepwise hydrogen embrittlement test. $H^*(t=10 \text{ h}, 1)$ in Fig. 4 was used as $H^*(t=0, 2)$. $H^*(t=\infty, 2)$ is the equilibrium value at 2nd step loading.

片中の平均拡散性水素量は 0.339 ppm, プロセスゾーン内での平均拡散性水素量は 0.845 ppm であった. この他 3 例について同様の計測を行ったが, 割れ発生は応力増加後 2.9~22.2 min に計測され, 割れ発生から破断までに要した時間は 2.6~25.0 min であった. 応力増加後から破断までの時間は 5.5~37.5 min であった. また, 702 MPa の応力負荷後 12 h 以内すなわち第 1 ステップで破断した例は全 28 試験中 6 例あった. そのうち最長の破断時間は 10 h 13 min であった. これらの結果から, 702 MPa の応力負荷後の保持時間を 12 h 以上とし, 応力を 14 MPa 増加させた後の保持時間を 2 h 以上とすれば, これらの保持時間中に破断しなければ,

Fig. 6 Example of stepwise hydrogen embrittlement test. The first cracking was detected by acoustic emission (AE). The average diffusible hydrogen content (H) was 0.339 mass ppm and $H^*(\text{ave.})$ was 0.845 mass ppm in this case. $H^*(\text{ave.})$: Average value of diffusible hydrogen content in fracture process zone (V_f) for sample failed at stepwise hydrogen embrittlement test.

ば, それ以上の時間保持しても割れ発生も破断もしないことがほぼ保証できる.

3.2 ステップワイズ試験結果

Fig. 7(a) にステップワイズ試験で得た破断試験片の平均拡散性水素量 H と平均応力 $\sigma(\text{ave.})$ の関係を, Fig. 7(b) にプロセスゾーン内での拡散性水素量 $H^*(\text{ave.})$ と平均応力 $\sigma(\text{ave.})$ の関係を示す. 図中の白丸は $Kt=4.9$ の定荷重水素割れ感受性試験における限界拡散性水素量 H_c^{10} を, 白三角は定荷重水素割れ感受性試験において破断した試験片の中で最も拡散性水素量が小さかった結果である. 定荷重試験においては, 破断限界は白丸と白三角の間となる. ステップワイズ試験結果は, 一定拡散性水素量を含む条件でも破断時の応力にばらつきがあるが, 定荷重水素割れ感受性試験での破断限界とほぼ同じ位置にプロットされており, 両試験方法で破断限界がほぼ同じであることがわかる.

3.3 Weibull 形状パラメータ m の導出

形状パラメータ m は水素量に依存する可能性があることから, プロセスゾーンでの拡散性水素量 $H^*(\text{ave.})$ が 1.04 ppm 以上 1.12 ppm 以下ではほぼ一定の 6 点のデータから決定した. ただし, 破断応力のばらつきはステップワイズ試験を行った実験範囲内では大きく変化しなかったため, m は $H^*(\text{ave.})$ が約 0.5 ppm 以上の領域で $H^*(\text{ave.})$ によらず同程度となると推測できる.

Fig. 8 に累積破壊頻度を $\sigma_{W,cr}$ に対してプロットした結果と m を示す. 決定された m は 46 で, 前報で暫定的に用いた $m=16$ と大きく異なる結果となった.

Fig. 9 に定荷重水素割れ感受性試験結果を $m=46$ での σ_W と $H^*(\text{ave.})$ によりプロットした結果を示す. 評価結果は応力集中係数に依存して変化した. すなわち, 実験により決

Fig. 7 Results of stepwise hydrogen embrittlement tests, where (a) H and (b) $H^*(\text{ave.})$ were used as hydrogen contents evaluation parameters. H_c , H_f , $H_c^*(\text{ave.})$ and $H_f^*(\text{ave.})$ of the constant load hydrogen embrittlement tests under $Kt=4.9^{(2)}$ are also indicated with open circle and triangle.

H : Average value of diffusible hydrogen content in fracture sample at stepwise hydrogen embrittlement test.

$H^*(\text{ave.})$: Average value of diffusible hydrogen content in fracture process zone for sample failed at stepwise hydrogen embrittlement test.

H_f : Minimum value among the diffusible hydrogen contents of the failed samples at constant load hydrogen embrittlement test.

$H_f^*(\text{ave.})$: Average value of diffusible hydrogen content in fracture process zone (V_f) for the sample with H_f .

Fig. 8 Distribution of critical Weibull stress $\sigma_{w,cr}$ obtained by stepwise hydrogen embrittlement tests. Results with 1.04 ppm $< H^*(\text{ave.}) < 1.12$ ppm were used.

Fig. 9 Relationship between $H_c^*(\text{ave.})$ and σ_w for the constant load hydrogen embrittlement tests with different stress concentration factors (Kt) when the shape parameter m was 46.

定した m を用いて計算した σ_w と $H^*(\text{ave.})$ では、応力集中係数や負荷応力条件に依存しない水素割れ感受性評価はできなかった。

4. 考 察

本材料における水素割れの破壊現象を再度整理し、Weibull 応力を指標とする水素割れ感受性評価法の妥当性について考察する。

水素割れの破壊現象は、下記のように特徴づけられる。

(1) 水素割れの原因となる因子

応力が高いほど限界拡散性水素量が小さくなり、逆に拡散

性水素量が多いほど破断限界の応力が減少することから、応力と水素が水素割れを引き起こす原因であることは明らかである。

(2) 水素割れ起点

前報²⁾で示したように、水素割れ起点の位置は最大主応力や静水圧応力の最大値点とは限らず、最大主応力最大値の80%以上の領域内に分布していた。また、本研究の検討範囲内では、破壊起点は負荷応力や拡散性水素量によらず、旧 γ 粒界割れであり同じ破壊形態であった。

(3) 破壊過程

山崎と高橋の結果⁹⁾では、 H_c 以下の水素量を含んだ試験

片では水素割れ発生が認められなかった。本研究では、100 時間応力負荷後も破断しなかった試験片を、873 K まで水素昇温分析を行った後に室温で引張破断させ、SEM により破断面観察を行った。その結果、 Hc よりわずかに少ない拡散性水素を含んでいた 5 個の試験片すべてにおいて割れは観察されなかった。この事実は、水素割れ感受性試験では水素割れが発生したら必ず破断する、すなわち割れ発生支配型の破壊であることを支持するものである。

(4) 応力分布を考慮することの重要性

著者らは以前、試験片切欠き底近傍の応力分布を同一とした条件では、定荷重水素割れ感受性試験結果が同じであることを示した¹⁰⁾。Fig. 10 に、以前に示した直径 10 mm と 15 mm の試験片での結果¹⁰⁾に加えて直径 5 mm の試験片 ($Kt=3.6$, 負荷応力 $0.65\sigma_{NB}$) での切欠き底断面の主応力分布を、Fig. 11 にそれらの 3 条件での定荷重水素割れ感受性試験結果をあわせて示す。試験結果は、すべての条件でほぼ一致し

Fig. 10 Distribution of the maximum principal stress (σ_p) near notch root in three kinds of specimens with different Kt and diameter¹⁰⁾. The distributions of the σ_p are almost same in fracture process zone where the maximum principal stress exceeds $0.8\sigma_p$ (peak).

Fig. 11 Effect of the distribution of the maximum principal stress (σ_p) on H_{D-t} curves¹⁰⁾. The H_{D-t} curves are same under the same distribution of the σ_p .

た。この結果から、破壊プロセスゾーンでの応力分布を考慮することが水素割れ感受性評価に対して重要であることは明らかである。

(1)と(2)は水素割れが局所的な応力と水素により発生することを示し、局所的な応力と水素量をパラメータとして水素割れ感受性評価を行うことが必要であることを示している。(3)は、この供試材の水素割れに対し、割れ発生の最弱リンクモデルが適用可能であることを示唆している。(4)は、水素割れ感受性評価に対して、水素割れ発生領域での応力分布を考慮することが重要であることを示している。これらのことから、ローカルアプローチ的手法による水素割れ感受性評価はほぼ妥当であると判断される。

しかし、3章で示したように、実験により求めた m からは、ローカルアプローチ的手法によっても応力集中係数や負荷応力に依存しない水素割れ感受性評価ができなかった。この理由として、これまでの検討で水素濃度に対する以下の考慮が不足している可能性が考えられる。

4.1 鋼中の水素の部分モル体積値の影響

局所的な水素濃度は直接測定が不可能であるため、式(4)を用いて算出している。この中で鋼中の水素の部分モル体積を $\Delta V = 2 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ としたが、この値を結晶の自由表面での鏡像力による弾性緩和の効果 considering して補正すると $\Delta V = 1.2 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ となる¹³⁾。Fig. 12 に $\Delta V = 1.2 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ としたときの $m=46$ での水素割れ感受性評価結果を示す。 $Hc^*(\text{ave.})$ は $\Delta V = 2.0 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ としたときよりも減少したが、評価結果の Kt 依存性はほとんど変化しなかった。

4.2 水素濃度分布の影響

これまでの検討では応力に関しては最大主応力を水素割れ

Fig. 12 Relationship between $Hc^*(\text{ave.})$ and σ_w for the constant load hydrogen embrittlement tests with different stress concentration factors (Kt) when partial molar volume of hydrogen in ferrite (ΔV) is $1.2 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$. The shape parameter m was 46 and fracture process zone (V_f) was taken as the region where the maximum principal stress exceeds $0.8\sigma_p$ (peak).

Fig. 13 Distribution of maximum principal stress (σ_p) and the hydrogen content at notch cross section for the sample with H_c ; $Kt=4.9$, applied stress = 702 MPa, diffusible hydrogen content = 0.524 mass ppm.

の有効応力とし、破壊プロセスゾーン内の応力分布を考慮した Weibull 応力による評価を行ってきた。一方、水素に関してはプロセスゾーン内の平均拡散性水素量を評価パラメータとしてきた。Fig. 13 に $Kt=4.9$ で負荷応力 702 MPa の条件下での試験片切欠き底の水素分布を最大主応力分布とあわせて示す。水素濃度はプロセスゾーン内で水素濃度最大値 H から H の 0.7 倍まで変化している。Fig. 13 のように水素分布が最大主応力分布と同様にプロセスゾーン内で大きな濃度分布を持つならば、水素量パラメータについても Weibull 応力と同様の考え方を適用すべきと考えられる。今後、ローカルアプローチに水素分布の影響を取り入れた評価パラメータの検討を行っていく。

5. 結 言

水素割れ感受性評価を Weibull 応力 σ_w を用いて行う際に必要な形状パラメータ m を実験的に求める手法を検討し、求めた m での Weibull 応力により供試材の水素割れ感受性評価を行った。得られた結果は以下のとおりである。

(1) ある応力下で試験片に水素割れが生じないことを確認し、その上で負荷応力を少し増加させて、水素割れをひき起こすステップワイズ応力型の水素割れ感受性試験(ステップワイズ試験)により、Weibull 形状パラメータ m を実験的に求めることができることを示した。ステップワイズ試験は、本研究で使用した TS1400 MPa 級 SCM440 鋼に対しては、第 1 ステップでの負荷応力 702 MPa、第 2 ステップ以降の応力増加量 14 MPa と設定し、第 1 ステップの保持時間を 12 h 以上、第 2 ステップ以降の保持時間を 2 h 以上とすれば十分信頼性のある結果が得られることを示した。

(2) ステップワイズ試験により得られる水素割れ限界は、定荷重水素割れ感受性試験から得られる割れ限界とほぼ同じであった。また、ステップワイズ試験結果から決定された

m は 46 であった。

(3) $m=46$ での σ_w と破壊プロセスゾーン内の平均拡散性水素量 $H_c^*(\text{ave.})$ による水素割れ感受性評価結果は応力集中係数に依存して変化した。

(4) 応力集中係数や負荷応力に依存しない水素割れ感受性評価を行うためには、応力分布の考慮に加えて、水素濃度分布を考慮する必要性を指摘した。

本研究における AE 計測に関して、東京工業大学 高島和希助教授に御指導いただきました。厚く御礼申し上げます。また水素濃度分布の計算に際してご協力いただいた物質・材料研究機構材料研究所 土田武広構造材料特別研究員(派遣元：神戸製鋼所)に深く感謝いたします。

文 献

- 1) S. Matsuyama: *Delayed Fracture*, (The Nikkan Kogyo Shimbun, LTD., Tokyo, 1989) pp. 25–66.
- 2) S. Takagi, T. Inoue, K. Tsuzaki and F. Minami: J. Japan. Inst. Metals **65**(2001) 1073–1081.
- 3) F. M. Beremin: Metall. Trans. A **14A**(1983) 2277–2287.
- 4) F. Mudry: Nucl. Eng. Des. **105**(1987) 65–76.
- 5) F. Minami, A. Bruckner-Foit, D. Munz and B. Trollenier: Int. J. Fract. **54**(1992) 197–210.
- 6) F. Minami, C. Ruggieri, M. Ohata and M. Toyoda: J. Soc. Mat. Sci. Jpn. **45**(1996) 544–551.
- 7) F. Minami: Science of Machine **51**(1999) 1285–1294.
- 8) R. P. Hu, M. Habashi, G. Hu and J. Galland: *Hydrogen Effect in Materials*, E. ed. by A. W. Thompson and N. R. Moody, (The Minerals, Metals & Materials Society, 1996) pp. 435–444.
- 9) S. Yamasaki and T. Takahashi: Tetsu-to-Hagane **83**(1997) 460–465.
- 10) S. Takagi, T. Inoue, T. Hara, M. Hayakawa, K. Tsuzaki and T. Taahashi: Tetsu-to-Hagane **86**(2000) 689–696.
- 11) M. Nishida: *Stress concentration*, (Morikita press, Tokyo, 1973) pp. 618–620.
- 12) T. Kushida and T. Kudo: Materia Japan **33**(1994) 932–939.
- 13) Y. Fukai, K. Tanaka and H. Uchida: *Hydrogen and Metals*, (UCHIDA ROKAKUHO PUBLISHING Co., Ltd., Tokyo, 1998) pp. 196–198.

Appendix

H : ステップワイズ試験により破断した試験片の平均拡散性水素量

average value of diffusible hydrogen content in fracture sample at the stepwise hydrogen embrittlement test

$H^*(\text{ave.})$: ステップワイズ試験により破断した試験片のプロセスゾーン内の平均拡散性水素量

average value of diffusible hydrogen content in fracture process zone for sample failed at stepwise hydrogen embrittlement test

$H^*(t, n)$: ステップワイズ試験において、 n ステップ目の応力増加から t 時間後の静水圧応力最大点での拡散性水素量

diffusible hydrogen content at maximum hydrostatic stress point near notch root accumulated by n times load increment in step wise test, where ' t ' denotes the loading time in n^{th} step test

H_c : 限界拡散性水素量

maximum value among the diffusible hydrogen con-

tents of unfailed specimens	V_f : 破壊プロセスゾーンの体積
Hc^* : 限界拡散性水素量 Hc を有する試験片の静水圧応力最大値点に集積した拡散性水素量	fracture process zone
peak value of diffusible hydrogen contents locally accumulated near notch root for sample with Hc	ΔV : 鋼中の水素の部分モル体積
$Hc^*(ave.)$: 限界拡散性水素量 Hc を有する試験片のプロセスゾーン内の平均拡散性水素量	partial molar volume of hydrogen in α -Fe
average value of diffusible hydrogen content in fracture process zone for sample with Hc	$\sigma(ave.)$: 試験片最小断面への平均負荷応力
$Hc^*(element)$: 各要素での拡散性水素量	average applied stress at minimum cross section area
diffusible hydrogen content in the each element used FE-analysis	σ_{eff} : プロセスゾーン内の破壊に寄与する有効応力
H_f : 定荷重水素割れ感受性試験において破断した試験片中で最も少ない拡散性水素量	effective stress for fracture in fracture process zone
minimum value among the diffusible hydrogen contents of failed specimens	σ_h : 静水圧応力
$H_f^*(ave.)$: 拡散性水素量 H_f を含む試験片のプロセスゾーン内の平均拡散性水素量	hydrostatic stress
average value of diffusible hydrogen content in fracture process zone for the sample with H_f	$\Delta\sigma_h(element)$: 各要素の静水圧応力と試験片胴体部の静水圧応力の差
Kt : 応力集中係数	difference between hydrostatic stresses in each element used FE-analysis and region apart from the notch section
stress concentration factor	σ_{nB} : 切欠き引張強さ
m : ワイブル形状パラメータ	tensile strength of notched specimen
Weibull shape parameter	σ_p : 最大主応力
V_0 : 材料の破壊基本体積	maximum principal stress
reference volume of fracture unit	$\sigma_p(peak)$: 最大主応力の最大値
	peak value of maximum principal stress
	σ_W : Weibull 応力
	Weibull stress
	$\sigma_{W,cr}$: 破壊発生限界時の Weibull 応力
	Critical Weibull stress at brittle fracture initiation