

高圧水素ガス中における高強度低合金鋼の水素脆性

Hydrogen Embrittlement of High-strength Low-alloy Steels in High-pressure Hydrogen Gas



博士(工学) 荒島 裕信
Dr. Hironobu Arashima



政田 悟
Satoru Masada

要 旨

JIS G 4053 SNCM439 鋼を用いて室温高圧水素ガス中の切欠引張試験を行い、低合金鋼のき裂発生に対する水素の影響について検討を行った。水素中の荷重 - 変位曲線は最大荷重まで大気中と同じ挙動を示すが、最大荷重の値は大気中の値よりも低下し、最大荷重到達後は急激に荷重が低下し破断した。最大荷重の値は、大気中では材料の引張強さが大きくなるほど切欠引張強さも大きな値を示すが、水素中では1000MPaを超えると切欠引張強さは急激に低下し、水素脆化感受性が大きくなった。破面観察の結果、水素中で試験を行った全ての試験片において切欠底直下に二次き裂のない平坦な擬へき開破面が観察され、内部では二次き裂のある水素脆性破面が認められた。二次き裂のない破面は水素中でき裂が発生する前に降伏した領域と考えられ、二次き裂のある破面は水素の影響を受けながらき裂進展した領域と考えられたことから、水素中におけるき裂はひずみがある値に達した時点で発生し、水素中においてき裂進展が加速することで、一気に破断に至ったと推定された。

— Synopsis —

The notch tensile tests of JIS G 4053 SNCM439 steel were conducted at room temperature in a 20 MPa high-pressure hydrogen gas atmosphere to investigate the crack initiation behavior due to hydrogen embrittlement of the low-alloy steel. The load-displacement curve in hydrogen gas showed the same behavior as that in air up to the maximum load, however, the maximum load point of the specimen in hydrogen gas decreased compared to that in air, beyond which the load abruptly decreased and the specimen broke. The susceptibility to hydrogen embrittlement became higher with high tensile strength steel over 1000 MPa. Observation of the fracture surface revealed the specimens in hydrogen gas exhibited quasi-cleavage fracture surfaces with no cracks immediately below the notch root considered as the yielded area before cracking, and the fracture surface with cracks was the area where the cracks propagated under the influence of high-pressure hydrogen gas. Crack initiation in hydrogen occurred above a certain strain, the local deformation at which initiated, then the crack growth is accelerated in hydrogen followed by rapid fracture.

1. 緒 言

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、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、水素社

会実現に向けた取組が加速している。水素社会実現に向けては、燃料電池自動車の発売や水素ステーションの建設が進められ、当社においても高強度低合金鋼を用いた高圧水素蓄圧器(Fig. 1)の製造販売を行っている。これら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いる^(2,5)が、経済性や圧力容器としての信頼性の観点から鉄鋼材料の使用を避ける

日本製鋼所 M&E (株) 室蘭製作所 機器製品部
Steel Structure Engineering Department, Muroran Plant, Japan Steel Works M&E, Inc.

ことは現実的ではなく、鋼に対する水素の影響を正確に把握し、安全に使用する方策を確立することが不可欠である。

鋼の高圧水素ガス脆性に関しては、古くから多くの研究が行われているが、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⁽⁶⁾や格子脆化 (Lattice Decohesion) 説⁽⁷⁾、水素助長割れ説⁽⁸⁾や水素助長局所塑性変形 (Hydrogen Enhanced Localized Plasticity; HELP) 説⁽⁹⁻¹¹⁾、水素助長塑性誘起空孔 (Hydrogen Enhanced Strain Induced Vacancy; HESIV) 説⁽¹²⁻¹³⁾などの各説が提唱されている。中でも、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という HELP 説は、今日の水素脆性理論に大きく影響を及ぼしている。そこで、本研究では、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、塑性変形との係わりを中心に、破壊に至る過程をより明確にすることを目的として検討を行った。



Fig. 1 Hydrogen storage tanks.

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材の化学成分を Table 1 に示す。素材は JIS G 4053 SNCM439 で、50kg 真空誘導溶解装置 (Vacuum Induction Melting; VIM) 炉にて溶製し、熱間鍛造により厚さ 20mm 程度の板状にし、950℃で3時間の焼ならし熱処理を行った。その後、830℃で1.5時間の加熱後油冷による焼入れ、500～650℃間の50℃ピッチの4温度で5時間の加熱後空冷による焼戻しを行い、引張強さを变化させた試験片を作製した。試験片のマイクロ組織はいずれも焼戻しマルテンサイト組織であった。

Table 1 Chemical composition of SNCM439.

	(mass %)							
	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	≤0.030	≤0.030	1.60 - 2.00	0.60 - 1.00	0.15 - 0.30

2.2 試験片形状

Fig. 2 に平滑試験片と切欠試験片の形状を示す。平滑引張試験片は、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おり⁽¹⁴⁾、試験片は軸方向に #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。切欠引張試験片は、平滑引張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 $p=0.07\text{mm}$ とし、Peterson の図⁽¹⁵⁾より求めた応力集中係数を $K_t=4.6$ とした。

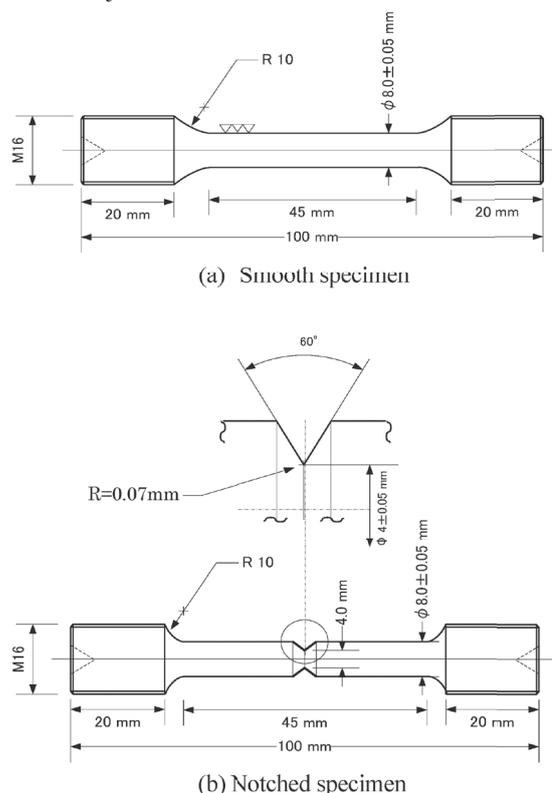


Fig. 2 Dimension of tensile test specimens.

2.3 引張試験方法

引張試験に用いた試験装置の外観写真および内部の模式図を Fig. 3 に示す。引張試験は、室温で、大気中および 20MPa の 7N (99.99999%) の高純度水素ガス中で実施した。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変位から算出した。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。

引張試験機は、高圧水素ガスを封入するためブ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、試験片を取り付けて測定した引張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 2.5kN 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、水素の影響が十分に表れるように低ひずみ速度引張(Slow Strain Rate Tensile; SSRT) 試験とし、クロスヘッド速度 0.002mm/s (平滑引張試験のひずみ速度で約 4×10^{-5} /s) で実施した。引張試験後、走査型電子顕微鏡 (SEM) による破面観察を実施した。

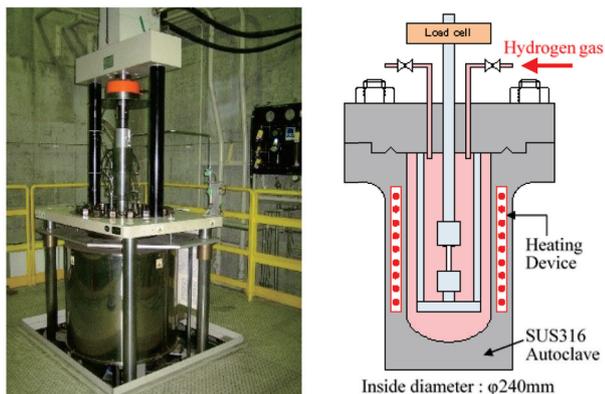


Fig. 3 Testing machine under high pressure gaseous hydrogen.

2.4 水素ガス中評価装置とガス置換方法

試験時の水素ガス雰囲気を高純度に保つため、ガス置換作業として、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バージした後昇圧し、20MPa に達した後 20 分保持してから評価試験を実施した。

3. 実験結果

3.1 平滑引張試験結果

Table 2 に焼戻し温度を変えた試験片の SSRT 試験によって得られた機械的特性を示す。焼戻し温度を変えることで、引張強さが約 800MPa ~ 1200MPa となった。

Table 2 Mechanical properties of SNCM439 steels in air and in hydrogen.

Tempering Temperature (°C)	Test Environment	Yield Strength (MPa)	Tensile Strength (MPa)	Elongation [※] (%)	Reduction of Area (%)
500	Air	1072	1196	11	48
	Hydrogen	1072	1190	4	11
550	Air	920	1056	14	54
	Hydrogen	924	1056	8	17
600	Air	815	955	17	61
	Hydrogen	794	945	11	30
650	Air	663	822	21	67
	Hydrogen	641	798	19	40

※ Elongation is calculated from crosshead displacement

いずれの試験片も大気中と水素中で同等の引張強さを示しているが、水素中においては伸びや絞りの値が大気中に比べ低下しており、引張強さの大きな材料ほど低下割合が大きくなっていった。Fig. 4 に大気中および水素中の荷重-クロスヘッド変位曲線を示す。水素中においては、最大荷重点に到達後、十分に絞られる前の局部収縮の途中で破断していた。また、焼戻し温度が高く引張強さの小さな 950MPa class 材、800MPa class 材では、水素中において大きな伸びを示すものの、降伏強さは大気中より低下し、明らかな軟化挙動が認められた。

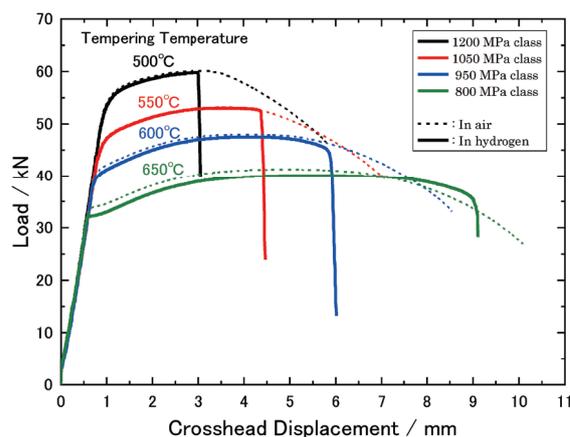


Fig. 4 Load-Crosshead displacement curves of SNCM439 steels with various tensile strength.

3.2 切欠引張試験結果

Fig. 5 に、大気中および水素中の切欠引張試験結果を示す。大気中においては、引張強さが大きくなることで切欠引張強さも大きくなっているが、水素中では引張強さが大きな材料ほど切欠引張強さは低下した。いずれの試験片も水素中では、荷重が直線的に増加している途中で最大荷重に到達し、その後急激に荷重低下して破断していた。また、水素中においても最大荷重に達するまで大気中の荷重-変位曲線と同じ挙動を示しており、最大荷重に達するまで水素による影響は認められなかった。

Fig. 6 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 1000MPa 程度で切欠引張強さのピークを迎え、ピークを越えた後は急激に切欠引張強さの低下が認められた。そのため、1000MPa を超える高強度材になると、引張強さが大きな材料ほど切欠引張強さは小さくなり、大気中と水素中の切欠引張強さの差は大きくなった。

3.3 切欠引張試験後の破面観察結果

Fig. 7 に、大気中および水素中の切欠引張試験後の代表的な破面として、1050MPa class 材の SEM 写真を示す。大気中試験後の破面は全面がディンプル破面であるのに対し、水素中試験後の破面は軸心部がディンプル破面であるが切欠底の全周で水素の影響を受けた破面が認められた。引張強さの異なる別の試験片においても同様に、大気中試験後の破面はディンプル破面であり、水素中試験後の破面は水素ガスと直接接する切欠底部で水素の影響を受けた破面が広がり、内部はディンプル破面で

あった。以上より、水素中の切欠引張試験においては、切欠底で水素の影響を受けてき裂発生・進展し、破断に至っていることが示された。

Fig. 8 に各引張強さを有する試験片における水素中試験後の切欠底の SEM 写真を示す。水素中で評価した試験片においては、いずれの試験片においても、塑性変形の影響を示すと考えられる筋状模様のある比較的平坦な擬へき開 (Quasi-cleavage: QC) 破面や、粒界形状の凹凸が認められる粒界 (Intergranular: IG) 破面など、水素の影響を受けた破面であった。これらの破面においては、破面に対し深さ方向に多数の二次き裂が認められているが、水素ガスと直接接する外表面の切欠底直下では、二次き裂を伴わない平坦な QC 破面 (図中の矢印部) が、ほぼ全周にわたり観察された。切欠底直下で観察された QC 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、その幅は引張強さが大きな材料ほど狭くなっていた。

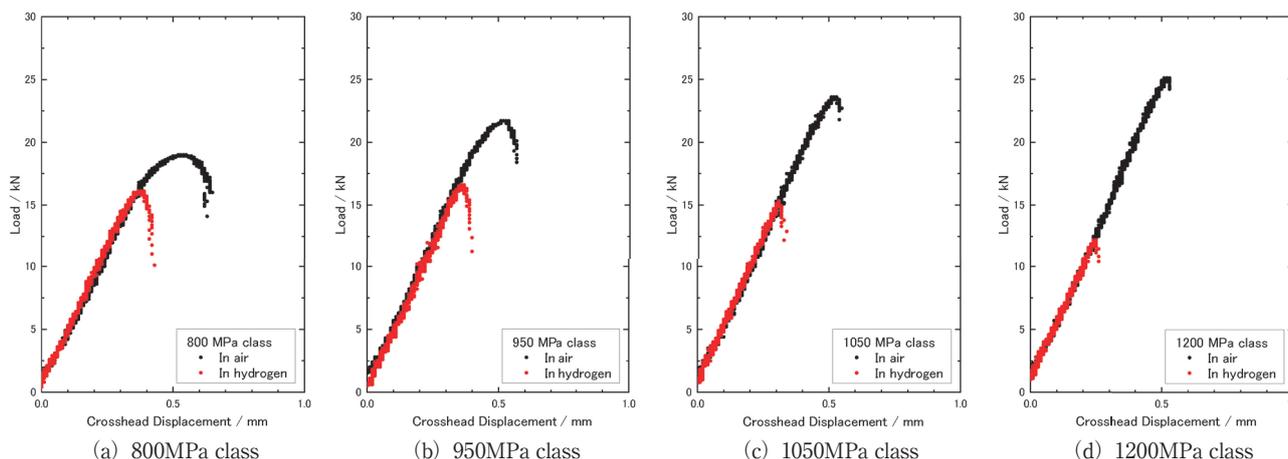


Fig. 5 Load-displacement curves in notch tensile tests with $K_t = 4.6$ specimens in air and in hydrogen.

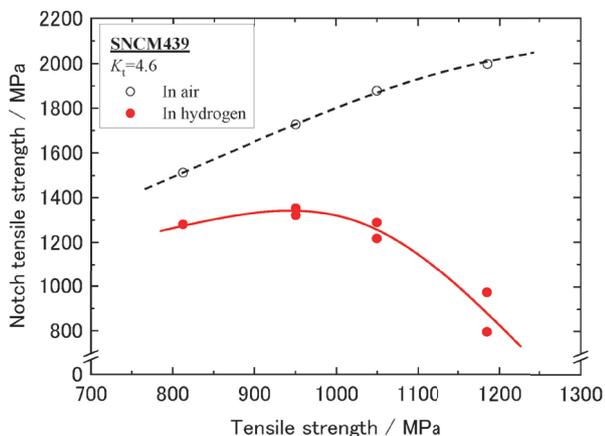


Fig. 6 Effect of tensile strength on notch tensile strength in air and in hydrogen.

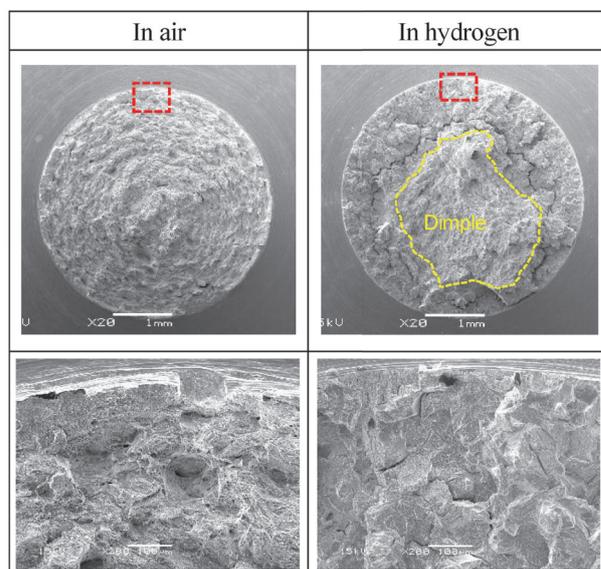


Fig. 7 Fracture surface of 1050 MPa class specimens.

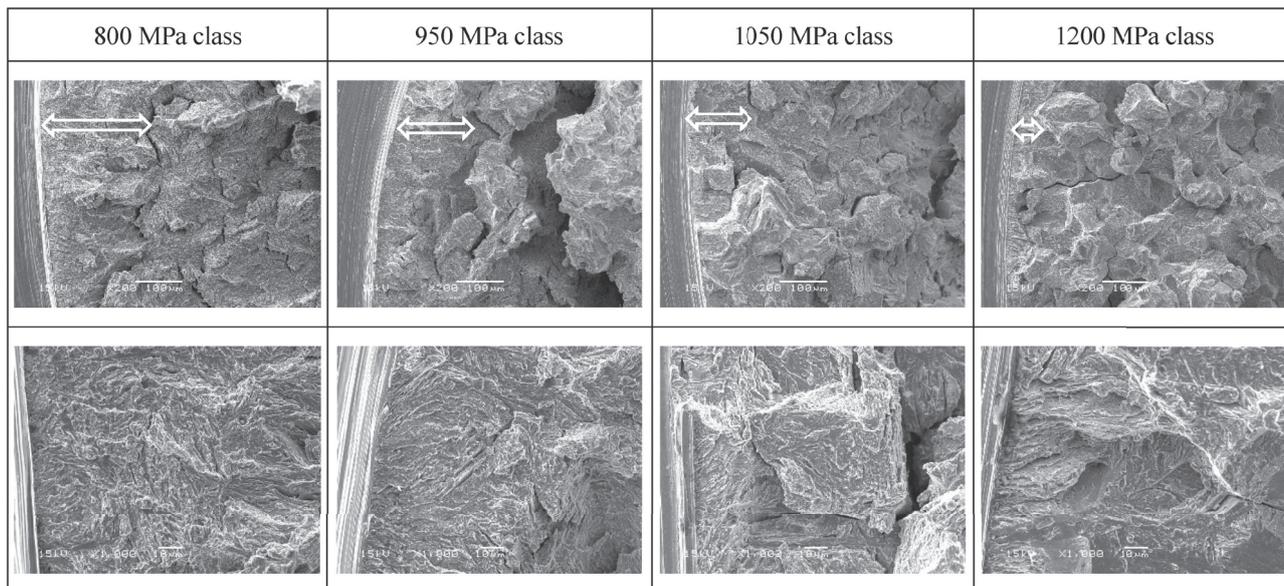


Fig. 8 SEM fractographs of notch root at specimen tested in hydrogen.

3.4 微細組織観察結果

Fig. 9に、各引張強さの試験片に対する透過型電子顕微鏡(TEM)による微細組織観察結果を示す。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、引張強さの大きな材料では炭化物が界面にフィルム状で存在し、転位に起因する細い線状のコントラストやそれらが密集した箇所がいくつも存在し転位密度が高くなっているのに対し、引張強さの小さな800MPa class材、950MPa class材は炭化物の球状化が進み黒いコントラストが点在している様子と転位の回復が進んでいることが認められた。

4. 考 察

Fig. 4の平滑引張試験において、800MPa class材、950MPa class材の水素中降伏強さが大気中より小さく、大気中に比べ低い荷重から塑性変形が開始していることが示された。このような軟化挙動については、Tabataらは環境セルを用いたTEMによるその場観察で水素が転位運動を助長することを証明しており⁽¹⁶⁾、Wangらはフェライト鋼を用いた応力緩和試験においても水素濃度の増加と共に転位運動の障害となる抵抗(固溶炭素や転位間の斥力など)が減少し転位運動が活性化する現象が確認されたこと⁽¹⁷⁻¹⁸⁾や、密度汎関数(DFT)に基づく解析で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が水素原子数の増加に伴い減少すること⁽¹⁹⁾を報告している。水素中の試験における降伏強さの低下は、材料の降伏により水素ガスと接している表面で転位の運動が促進され、内部へ水素が運ばれたことで鋼中においても転位の運動が活性化し降伏強さが低下したと考えられる。一方、引張強さの大きな1050MPa class材、1200MPa class材では、水素による降伏強さの低下は観察されなかった。Fig. 9に示すTEM写真より、引張強さの大きな試験片は、転位密度が高く炭化物も界面にフィルム状に幅広く存在していることから、水素により転位運動が活性化しても転位運動に対する障壁が大きく、転位運動の促進はほとんど行われず水素中の試験でも降伏強さに影響を与えなかったものと考えている。

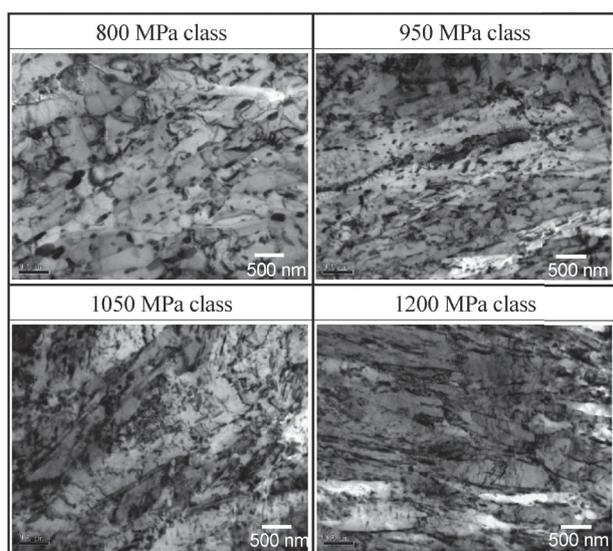


Fig. 9 Microstructure observation of SNCM439 with different tensile strength by transmission electron microscopy.

応力やひずみに対する水素の影響を検討するため、800MPa class材、950MPa class材、1050MPa class材の切欠引張試験片のFEM解析を実施した。FEM解析はAbaqus6.11-1を用い、軸方向断面の1/4をモデル化

し、要素数は 1578 以上、接点数は 4899 以上として特に切欠底断面のメッシュを細かく切り、JIS Z 2201 に準拠して測定した応力-ひずみ曲線と破断後の絞り値を元に解析を行った。解析の結果、800MPa class 材においては 1.9kN 負荷された時点、950MPa class 材は 2.3kN 負荷された時点、1050MPa class 材は 2.6kN 負荷された時点で切欠底に塑性ひずみが発生していることがわかった。塑性域が生成することで転位の移動に伴い水素が鋼中に侵入すると考えられるが、Fig. 5 に示す水素中の荷重-変位曲線においては最大荷重点まで水素の影響は認められなかった。Fig. 10 に 1050MPa class 材の水素中切欠引張試験において破断荷重より 1kN 低い 14kN の荷重が負荷された時点で除荷し切欠底の外観観察を行った結果を示すが、切欠底にき裂の発生は認められなかった。つまり、荷重が負荷され切欠底が降伏した直後から切欠底に水素が侵入し始めたと考えられるが、き裂が発生しマクロ的な変化として水素の影響が認められるまでに更に大きな荷重を必要とし、水素が侵入してもすぐに破壊に至るわけではなく応力や水素量が大きく影響していると考えられる。

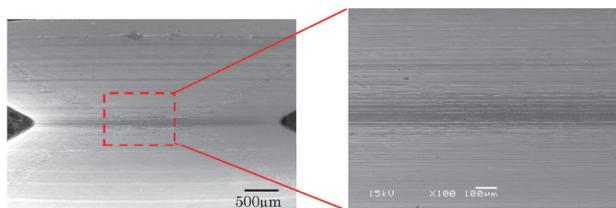


Fig. 10 SEM image of 1050 MPa class specimen unloaded after 14kN load.

最大荷重が負荷された時の切欠底における塑性変形の状態について把握するため、1050MPa class 材において 15kN 負荷された時点における切欠底の相当塑性ひずみ分布を Fig. 11 に示す。15kN は、1050MPa class 材における水素中切欠引張試験の最大荷重であり、図は切欠底にき裂が発生した時のひずみの状態を表している。切欠底のカラーで示された領域は最大荷重に達した時に塑性

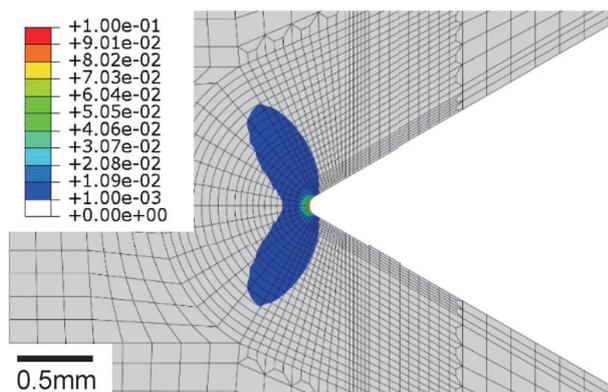


Fig. 11 Strain distribution obtained by FEM analysis of 1050 MPa class specimen under 15kN load.

変形の影響を受けている領域で、その半径方向深さは切欠底から 178µm であり、Fig. 8 に示す水素中試験後の破面において、1050MPa class 材では矢印で示す二次き裂を伴わない平坦な QC 破面の平均長さとはほぼ同等の値であった。切欠底直下においてこのようなクラックの少ない QC 破面は全ての試験片で認められており、き裂発生前の切欠底断面における塑性域の広がりに関連しているものと考えている。破面形態と塑性変形の関係について Beacham は、き裂先端の応力拡大係数が大きく塑性変形の影響を大きく受けると QC 破面となり、応力拡大係数が小さく塑性変形の影響が小さいと IG 破面となる⁽⁸⁾ことを実験で示しており、切欠底直下の QC 破面は、塑性変形の影響を大きく受け、かつ転位の移動により水素が浸入した状態でき裂が発生した領域であると推察され、最大荷重に達した後にき裂が発生したとの考えとも一致する。水素中試験後の破面において切欠底直下とその後のき裂進展破面の違いは、特に引張強さの大きな試験片で明確であり、き裂発生前に塑性変形を受けた切欠底直下で QC 破面となり、き裂発生後は事前に降伏していない領域において水素中のき裂進展により形成された破面と考えられ、引張強さの大きな材料は破断時の荷重が小さい中でき裂が進展し塑性変形の影響も小さいため IG 破面となり、引張強さの小さな材料は破断時の荷重が大きくかつ転位の移動が促進されることで塑性変形の影響を受けながらき裂進展したことで QC 破面となり、軸心部に近い領域は断面積が小さくなり一気に破壊したことで水素の影響をほとんど受けていないディンプル破面になったと推察される。

Fig. 12 に、FEM 解析によって求めた大気中および水素中の最大荷重における切欠底の相当塑性ひずみ値を示す。引張強さが小さな材料ほど変形能が高いことから値は大きくなるが、水素中の値はいずれの引張強さでも大

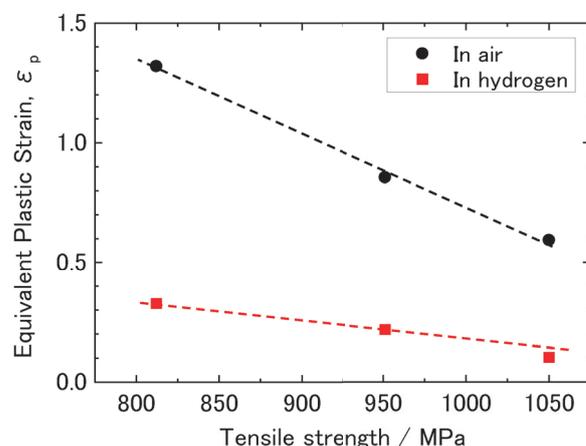


Fig. 12 Relationship between the tensile strength and the equivalent plastic strain at the notch root at the maximum load point in air and in hydrogen.

気中に比べ大きく低下している。水素の影響により小さなひずみ値でき裂が発生し破断に至っているが、引張強さの大きな材料においてもある一定のひずみ値に達した後で破断し、Fig. 8 の IG 破面においても表面に筋状模様が認められることから、塑性変形の関与は大きいと推察される。水素の存在により転位移動が促進され転位の局所化が進むことは様々な試験結果で示されており⁽¹⁶⁻¹⁹⁾、FEM 解析で求められた値より実際のひずみが局所的に大きくなっている可能性が考えられる。一方で、水素中で破断に至るひずみの低下は、水素の存在により原子間の結合力低下を引き起こすという格子脆化説⁽²⁰⁻²¹⁾の影響で非常に小さなひずみでも破断に至った可能性も考えられるが、水素が鋼中に運ばれる機構としては降伏による転位の移動が関与していることは本研究結果からも明らかと考えられる。

5. 結 言

SNM439 鋼に対して、大気中および室温 20MPa 高圧水素ガス中で平滑および切欠引張試験を実施し、高圧水素ガス環境下で破断に至る過程について、引張試験後の破面観察や FEM 解析から塑性変形との係わりを検討した結果、以下の知見が得られた。

- ・水素中平滑引張試験において、降伏強さの低下が認められた。これは、水素により転位の移動が促進されたことで、大気中より小さな荷重で塑性変形が開始されたためと考えられた。
- ・水素中切欠引張試験においては、大気中切欠引張試験の荷重-変位曲線と同じ挙動を示すが、大気中の破断荷重より低い値で最大荷重点に到達し、その後急激に荷重低下し破断した。
- ・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、切欠底直下に二次き裂の非常に少ない平坦で塑性変形の影響を大きく受けた QC 破面が認められた。
- ・最大荷重まで大気中と水素中の荷重-変位曲線が同じ挙動を示し水素の影響は認められないこと、最大荷重直前の荷重で切欠底にき裂の発生が認められないこと、切欠底直下の QC 破面の幅が最大荷重負荷時点での塑性域の幅とほぼ同等であったことから、最大荷重に到達時にき裂が発生し、進展したものと考えられた。
- ・水素中では、大気中に比べ破断荷重は低くなるが、鋼中に水素が侵入することで破断するのではなく、ある程度のひずみが発生することで破断に至ることが示された。

水素中の試験では、転位の易動度が向上し、転位により鋼中に水素が運ばれ、大気中に比べ低い荷重で破断に

至ることが示されたが、その現象が格子脆化や空孔の安定化などの提唱されている各説とどのように関わり破断を引き起こしているのかなどの水素脆性メカニズムについては今後更に研究を進めることが必要である。

なお、本論文は Materials Transactions Vol. 62 (2021) No. 8, pp. 1133-1140⁽²²⁾に掲載された論文のデータの一部を引用しました。

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) R. H. Cavett and H. C. Van Ness: "Embrittlement of Steel by High-Pressure Hydrogen Gas", *Weld. J.*, Vol. 42 (1963) No. 7, pp. 316-319
- (3) J. B. Steinman, H. C. Van Ness, and G. S. Ansell: "The Effect of High-Pressure Hydrogen Upon the Notch Tensile Strength and Fracture Mode of 4140 Steel", *Weld. J.*, Vol. 44 (1965) No. 5, pp. 221-224
- (4) W. Hofmann and W. Rauls: "Ductility of Steel Under the Influence of External High Pressure Hydrogen", *Weld. J.*, Vol. 44 (1965) No. 5, pp. 225-230
- (5) 大西敬三, 千葉隆一, 手代木邦雄, 加賀寿: "室温高圧水素ガスによる高張力鋼の脆化", *日本金属学会誌*, Vol. 40 (1976) No. 6, pp. 650-656
- (6) A. S. Tetelman and W. D. Robertson: "Direct observation and analysis of crack propagation in iron-3% silicon single crystal", *Acta Metall.*, Vol. 11 (1963) No. 5, pp. 415-426
- (7) L. B. Pfeil: "The Effect of Occluded Hydrogen on the Tensile Strength of Iron", *Proc. Roy. Soc. A Math. Phys. and Eng. Sci.*, Vol. 112 (1926) No. 8, pp. 182-195
- (8) C. D. Beacham: "A New Model for Hydrogen-Assisted Cracking (Hydrogen "Embrittlement")", *Metall. Trans.*, Vol. 3 (1972) No. 2, pp. 441-455
- (9) H. K. Birnbaum and P. Sofronis: "Hydrogen-Enhanced Localized Plasticity - A Mechanism for Hydrogen-Related Fracture", *Mater. Sci. Eng. A*, Vol. 176 (1994) No. 1-2, pp. 191-202
- (10) T. Tabata and H.K. Birnbaum: "Direct observation of hydrogen enhanced crack propagation in iron", *Scr. Metall.*, Vol. 18 (1984) No. 3, pp. 231-236
- (11) I. M. Robertson and H. K. Birnbaum: "An HVEM Study of Hydrogen Effects on the Deformation and Fracture of Nickel", *Acta Metall.*, Vol. 34 (1986) No. 3, pp. 353-366

- (12) M. Nagumo: "Hydrogen related failure of steels – a new aspect", *Mater. Sci. Technol.*, Vol. 20 (2004) No. 8, pp. 940-950
- (13) 南雲道彦, 宮本勝良: "鉄の水素脆性における破壊のミクロ過程とその機構", *日本金属学会誌*, Vol. 45 (1981) No. 12, pp. 1309-1317
- (14) Y. Wada, R. Ishigaki, Y. Tanaka, T. Iwadate, and K. Ohnishi: "Effect of Surface Machining on the Fatigue Life of Low Alloy Steel for Hydrogen Pressure Vessels", *ASME 2007 Pressure Vessels and Piping Conference*, (2007) 6, PVP2007-26535
- (15) R. E. Peterson: *Stress Concentration Design Factors, "Grooves and Notches"*, pp. 21-58, John Wiley & Sons (1953)
- (16) T. Tabata and H. K. Birnbaum: "Direct observation of the effect of hydrogen on the behavior of dislocations in iron", *Scr. Metall.*, Vol. 17 (1983) No. 7, pp. 947-950
- (17) S. Wang, N. Hashimoto, and S. Ohnuki: "Effects of hydrogen on activation volume and density of mobile dislocations in iron-based alloy", *Mater. Sci. Eng. A*, Vol. 562 (2013) No. 2, pp. 101-108
- (18) S. Wang, N. Hashimoto, Y. Wang, and S. Ohnuki: "Activation volume and density of mobile dislocations in hydrogen-charged iron", *Acta Mater.*, Vol. 61 (2013) No. 5, pp. 4734-4742
- (19) S. Wang, N. Hashimoto and S. Ohnuki: "Hydrogen-induced change in core structures of $\{110\}$ $[111]$ edge and $\{110\}$ $[111]$ screw dislocations in iron", *Scientific Reports*, Vol. 3 (2013), Materials science, Article number: 2760.
- (20) A. R. Troiano: "The Role of Hydrogen and Other Interstitials in the Mechanical Behavior of Metals", *Trans. ASM*, Vol. 52 (1960), pp. 54-80
- (21) R. A. Oriani and P. H. Josephic: "Equilibrium aspects of hydrogen-induced cracking of steels", *Acta Metall.*, Vol. 22 (1974) No. 9, pp. 1065-1074
- (22) H. Arashima and S. Masada: "Effect of Hydrogen on the Notch Tensile Strength of JIS SNCM439 Steel", *Mater. Trans.*, Vol. 62 (2021) No. 8, pp. 1133-1140