

13T級高力ボルト用鋼の遅れ破壊感受性の 定量化と水素吸蔵挙動

櫛田 隆弘*・松本 齊*2・倉富 直行*・津村 輝隆*3・中里 福和*2・工藤 赳夫*

Delayed Fracture and Hydrogen Absorption of 1.3GPa Grade High Strength Bolt Steel

Takahiro KUSHIDA, Hitoshi MATSUMOTO, Naoyuki KURATOMI, Terutaka TSUMURA, Fukukazu NAKASATO and Takeo KUDO

Synopsis : The testing method for delayed fracture has not been standardized yet. The quantitative evaluation method is necessary to develop low alloy high strength steels with higher delayed fracture resistance. The sustained load tests under cathodic hydrogen charging condition have been investigated considering the severity of the actual environment. The delayed fracture and hydrogen absorption behavior have also been investigated especially in 0.5C-0.3Mn-1Cr-0.7Mo-0.03Nb-0.3V-low P-low S steels.

The maximum hydrogen permeation coefficient, $0.1\mu\text{A}/\text{cm}$, has been determined at the lowest pH=3.5 realized in the local environment such as in a crevice. The sustained load tests using notched round bar specimens have been carried out under cathodic hydrogen charging condition corresponding to $0.1\mu\text{A}/\text{cm}$. The results show that this steel has the enough resistance to delayed fracture as 1.3GPa grade-high strength bolts. Although the apparent diffusible hydrogen content is much higher than 1.1GPa grade-JIS SCM440 steel, this steel absorbs the diffusible hydrogen evolved at more than 200°C in thermal analysis. It has been clarified that this diffusible hydrogen evolved at elevated temperatures has no relation with hydrogen embrittlement. Therefore, the susceptibility for embrittlement would be lower in this steel because of the uniform carbides dispersion and the decrease in the internal strain due to the high temperature tempering.

Key words : delayed fracture ; testing method ; hydrogen embrittlement ; hydrogen absorption ; bolt ; high strength low alloy steel ; quenching and tempering.

1. 緒言

遅れ破壊は、静的応力下の材料がある時間経過後に脆性的に破壊する現象である。遅れ破壊の機構や因子については数多く研究され、水素脆化の一形態とされているが^{1,2)}、未だ不明な点も多い。高強度鋼ほど遅れ破壊が生じやすくなるが、高力ボルト等に用いられる機械構造用鋼の更なる高強度化指向は、軽量化等の観点から近年ますます強まりつつある³⁾。こうした要求に答えるため、特に13T(1.3GPa)級の高強度域で耐遅れ破壊性を向上させる研究がなされている⁴⁻⁷⁾。問題は耐遅れ破壊性の保証にある。現状は統一された遅れ破壊の評価法はなく、それぞれ独自の評価法が用いられる¹⁾。試験浴としては、pH2のワルポール浴が⁸⁾、幻のJISに終わったとはいえ、よく用いられる。また、明らかに自然環境より厳しい5~35%塩酸等が用いられることも多く、実環境における信頼性評価という観点では問題がある。

本報では1274MPa級高力ボルト用鋼と11T(1.1GPa)級JIS-SCM440鋼を用いて、実環境の苛酷さを考慮した定量的な耐遅れ破壊性の評価方法と結果を述べる。併せて、遅れ破壊機構を水素吸蔵の観点から考察する。

2. 実験

2・1 供試材

Table 1に、開発材(ADS3)の化学組成とその考え方を示す⁹⁾。比較材のSCM440鋼に比べて、低P、低S及び低Mnとして粒界偏析軽減による粒界強化を図り、Nb及びV添加により細粒化と炭化物の微細化を図り、さらにMoの増量とV添加により高温焼戻を可能にした。ADS3鋼は150kg真空溶解、SCM440鋼は1トン大気溶解し、15mm厚の鋼板に熱間鍛造して950°C×1hの焼きならし後、焼入焼戻処理によりSCM440鋼は11T(1078~1225MPa)級に、ADS3鋼は13T(1274~1421MPa)級にそれぞれ強度を調整した。それぞれ

平成7年10月13日受付 平成8年1月18日受理 (Received on Oct. 13, 1995; Accepted on Jan. 18, 1996)

* 住友金属工業(株)総合技術研究所 (Corporate Research & Development Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-8 Fuso-cho Amagasaki 660)

* 2 住友金属工業(株)小倉製鉄所 (Kokura Steel Works, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

* 3 住友金属工業(株)小倉製鉄所 (現:住金テクノエース(株)) (Kokura Steel Works, Sumitomo Metal Industries, Ltd., now SMI Techno Ace Inc.)

Table 1. Chemical compositions of steels used and alloy design for improving delayed fracture resistance.

	ADS3	SCM440	
C	0.49	0.39	1)Strengthening grain boundaries low P,low S low Mn
Mn	0.31	0.82	2)Fine prior-austenitic grains Nb,V addition
P	0.009	0.025	3)High temperature tempering High Mo V addition
S	0.004	0.010	4)Fine and uniform carbides distribution V addition
Cr	1.02	1.11	
Mo	0.68	0.16	
Nb	0.034	-	
V	0.32	-	

ADS:Anti-Delayed Fracture Steel

の条件は、ADS3鋼が900°C×45min油焼入と550~650°C×90 min焼戻、SCM440鋼が880°C×45min油焼入と500~550°C×90min焼戻とした。

2・2 実験方法

2・2・1 耐遅れ破壊性の定量評価の考え方

遅れ破壊は水素脆化であるので、応力及び水素量に関して遅れ破壊を発生するしきい値が存在する¹⁰⁾。本報では、まず、ボルトの使用環境を考察し、次いで、その想定環境における水素量を実験で求め、さらに、その水素量での遅れ破壊発生下限界応力を水素チャージ下の定荷重試験にて求めることとした。

まず、実環境の苛酷さに対する考察を以下に述べる。遅れ破壊は、雨水、海水、大気中水分等の腐食により侵入した水素によって生じる。パルクの環境は中性であるが、遅れ破壊の原因となる水素が侵入するためには局部的にpHが4以下に低下しているはずである。pHが低いほど水素侵入は増えるので¹¹⁾、pHの低下が最も大きい隙間腐食部が最も厳しい環境であると考え、低合金鋼の隙間腐食部のpHが3.5程度にまで低下するという文献¹¹⁾に基づき、最も苛酷な実環境のpHとして3.5を設定した。

なお、水素量は一般には水素濃度で表されるが、本報では電気化学的水素透過法による測定の容易さ¹²⁾も考慮して、水素透過係数を指標とした。拡散方程式(1)で示されるように、水素透過速度(J)と板厚(L)の積である水素透過係数(J×L)は、吸蔵水素濃度(C)と水素拡散係数(D)の積に等しい。腐食環境においては吸蔵水素濃度が固溶限に達しないので、水素透過係数は腐食反応すなわち環境条件にのみ依存する値となり^{10,13)}、環境の苛酷さの指標とできる。

$$C_0 \text{ (mass ppm)} \times D \text{ (m}^2\text{/s)} = J \text{ (A/m}^2\text{)} \times L \text{ (m)} \times 1.318 \times 10^{-6} \dots \dots \dots (1)$$

2・2・2 電気化学的水素透過法

実環境相当の腐食条件での水素透過係数の測定、その水素透過係数を再現する水素チャージ条件の決定、鋼中水素

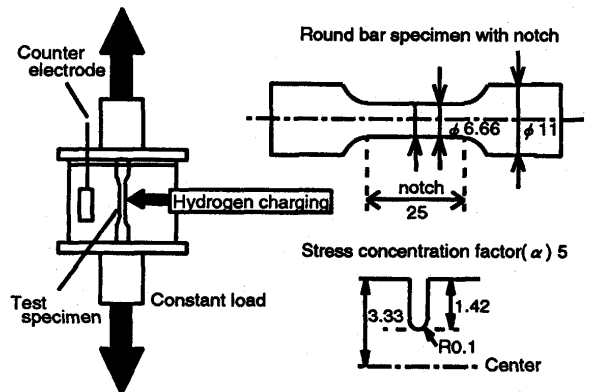


Fig. 1. Test methods of delayed fracture.

拡散係数と吸蔵水素濃度の測定には、山川らの¹²⁾電気化学的水素透過法を用いた。水素透過面積 $2 \times 10^{-2} \text{m}^2$ 、板厚 $5 \times 10^{-4} \text{m}$ の平板試験片を切り出して、片面に50nmの薄いNiめっきを施した。Niめっき面は4 mass%の水酸化ナトリウム水溶液中でポテンシオスタットによりAg/AgCl電極に対して0 Vに分極した。裸面から水素を侵入させ、Niめっき面上に拡散してきた水素原子のイオン化電流を水素透過速度(J)として測定した。水素透過曲線から鋼中水素拡散係数を求め、表面吸蔵水素濃度(C_0)を式(1)により計算した。

2・2・3 水素チャージ定荷重試験

水素チャージ下の定荷重試験の概要をFig. 1に示す。ボルトの不完全ネジ部の応力集中を考慮して、試験片は応力集中係数5の環状切欠を有する丸棒引張試験片とした。pH3.5での水素透過試験結果を基に、実環境に相当する水素侵入条件として水素透過係数 $0.1 \mu\text{A/cm}$ を設定した(水素透過速度が電流密度として測定されるので水素透過係数の単位は便宜上 $\mu\text{A/cm}$ としたが、ファラデー定数を用いて電流量を水素原子数に換算すると $0.1 \mu\text{A/cm}$ は $1.0 \times 10^{-10} \text{mol}/(\text{m} \cdot \text{s})$ となる)。そのための水素チャージ条件は、SCM440鋼では3 mass%食塩水中でAg/AgCl電極に対して-1.5V、ADS3鋼では-1.2Vの分極とした。応力付加と同時に水素チャージを開始し、試験時間は200hとした。付加応力を100 MPaずつ変化させて割れ発生を調べ、破断する最小付加応力と破断しない最大付加応力の平均を最小下限界応力とした。その下限界応力を大気中の切欠引張強さで除した値を遅れ破壊強度比として耐遅れ破壊性の指標とした。

2・2・4 昇温水素分析法

吸蔵水素濃度の測定には四重極質量分析計(日本真空技術(株)製Massmate 200)も使用した。真空中で試験片を昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ にて約 1000°C まで加熱し、温度に対する水素放出速度曲線を得た後、放出速度の積分値である放出量を試験片重量で除して水素濃度を求めた。放出速度の検定には標準リークを用いた。約 $200 \sim 400^\circ\text{C}$ までに放出される最初の放出ピークは室温拡散性水素であり、第2ピーク以降は室温非拡散性水素とされているので^{4,5,14)}、拡散性水素濃度

のみを求めた。また、その拡散性水素のトラップエネルギー(Ea)を式(2)¹⁵⁾により求めた。放出ピーク温度(Tc)の昇温速度(Φ)依存性、すなわち、(1/Tc)に対するln(Φ/Tc²)の傾きは、昇温速度2~20°C/sの範囲で実験的に求めた。

$$\partial(\Phi/Tc^2)/\partial\ln(1/Tc) = -Ea/R \dots\dots\dots(2)$$

さらに、一定温度で昇温するだけでなく途中100, 150, 200°Cで30minずつ保持するステップ昇温も実施し、各温度域で放出される拡散性水素をそれぞれ求めた。

2・2・5 水素チャージSSRT試験

拡散性水素が水素脆化に関与し、非拡散性水素は関与しないとされているが^{3,4,5,16)}、以下の水素チャージ下のSSRT試験により水素脆化への関与を調べた。まず、吸蔵水素濃度が定常化するのに十分な時間として200h、2・2・3項に記した環状切欠付丸棒引張試験片に水素チャージを行なった後、ベイキング時の水素の逃散を可能な限り防ぐためにNiメッキ(Watt浴¹²⁾、3 A/m²×5 min)を施してから、100, 150, 200及び300°Cの各温度で30minベイキングした。そして、平行部の歪速度にして10⁻⁶(1/s)でSSRT試験を実施し、破断強度に及ぼすベイキング温度の影響を調査した。その後、直ちに平行部を切り出してNiめっき層を機械研磨により除去し、2・2・4項と同様に昇温水素分析を実施した。

3. 結果

3・1 実環境相当条件の水素透過係数

実環境相当条件として設定したpH3.5を、ワルポール緩衝液(塩酸と酢酸ナトリウム水溶液の混合溶液)にて再現し、ADS3鋼とSCM440鋼の水素透過係数を測定した。Fig. 2に示すように、鋼種によらずほぼ0.08~0.1μA/cmの最大値が再現性よく得られた。水素脆化の発生にとっては最大値が問題となるので、妥当かつ苛酷な実環境の水素侵入条件を水素透過係数0.1μA/cmとした。

SCM440鋼の水素拡散係数は、Fig. 3に示すように、10⁻¹⁰m²/sのオーダーであった。この値は従来報告されている結

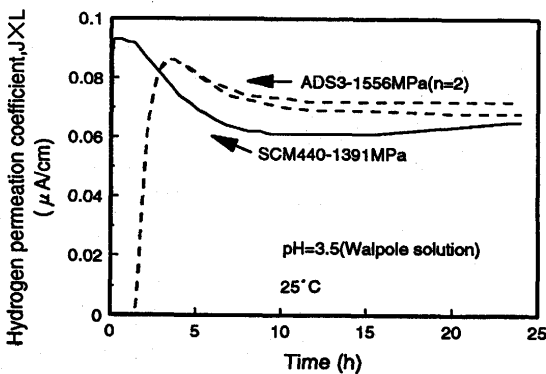


Fig. 2. Electrochemical hydrogen permeation measurement in Walpole solution of pH=3.5.

果と一致した¹⁷⁾。式(1)から吸蔵水素濃度は0.1mass ppmのオーダーであると計算された。この水素濃度は従来より遅れ破壊が生じるとされる値¹⁸⁾とよく一致した。このことから実環境の水素侵入条件として水素透過係数0.1μA/cmが妥当であることが裏付けられる。

3・2 耐遅れ破壊性

Fig. 4に水素透過係数0.1μA/cmでの定荷重試験結果を示す。また、Fig. 5に遅れ破壊強度比に及ぼす水素透過係数の影響を示す。いずれの鋼も高強度になるほど、遅れ破壊強度比は低下した。これは高強度になるほど遅れ破壊感受

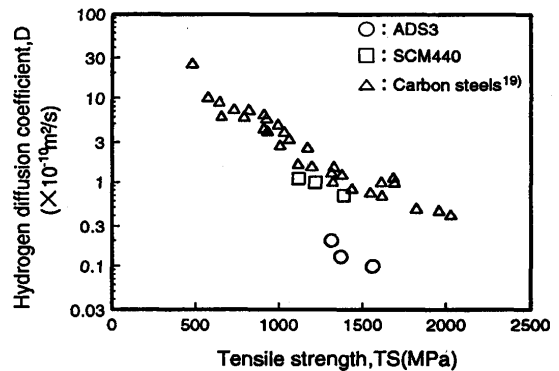


Fig. 3. Effect of the tensile strength on hydrogen diffusion coefficient.

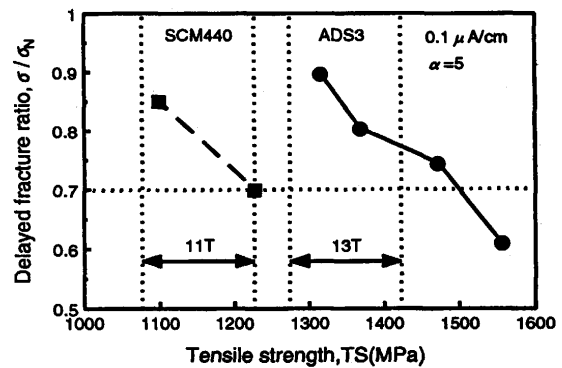


Fig. 4. Effect of the tensile strength on delayed fracture ratio.

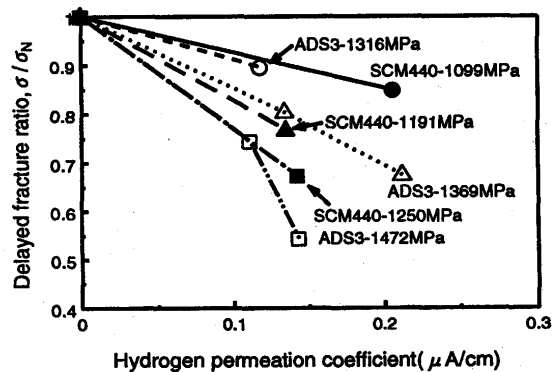


Fig. 5. Effect of hydrogen permeation coefficient on delayed fracture ratio.

性が増大するという従来の知見と一致している。同一強度で比較すればADS3鋼の方がSCM440鋼よりも遅れ破壊強度比が高く、11T級のSCM440鋼と13T級のADS3鋼がほぼ等しい遅れ破壊強度比を有していた。水素透過係数が増減してもこの傾向は変化しなかった。これらの結果から、ADS3鋼がSCM440鋼よりも高い耐遅れ破壊性を有していることが示された。

3・3 破面及び組織観察

先の水素チャージ定荷重試験で遅れ破壊を生じたSCM440鋼とADS3鋼の破面をFig. 6に示す。SCM440鋼は旧オーステナイト粒界割れ形態を示した。一方、ADS3鋼は擬へき開粒内割れを呈した。高強度鋼の遅れ破壊の破壊形態は一般に粒界割れであると言われているので¹⁾、ADS3鋼がSCM440鋼よりも高強度であるにも関わらず粒界割れを示さなかった点は特筆すべきことである。

次に、Fig. 7に抽出レプリカ法で電顕観察した炭化物の析

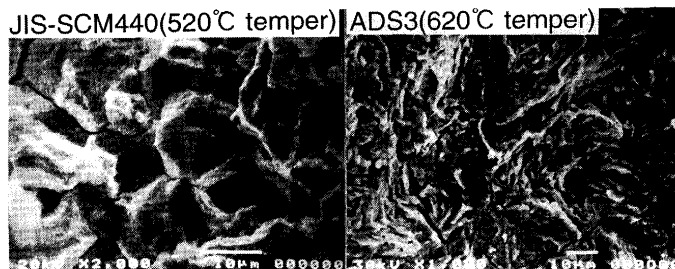


Fig. 6. Fractured surface.

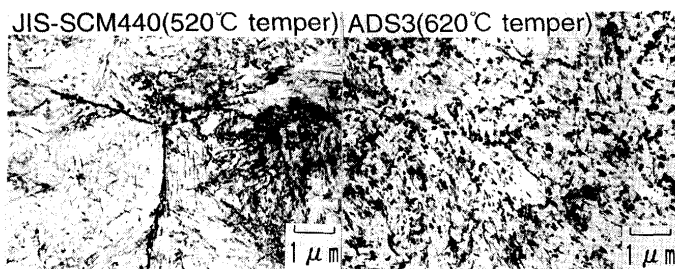


Fig. 7. Morphology of Carbides dispersion.

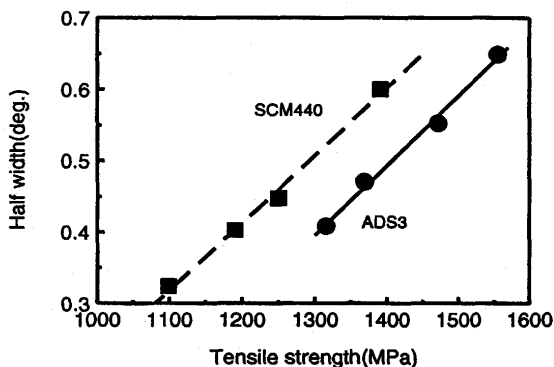


Fig. 8. Effect of the tensile strength on residual strain.

出形態を示す。SCM440鋼は粒界炭化物が多量に析出し、かつセメントイトである針状の炭化物も多く析出していた。一方、ADS3鋼は、粒界、粒内を問わず均一に比較的球状の炭化物が析出していた。粒界炭化物は遅れ破壊感受性を高め¹⁹⁾、針状炭化物は応力集中が高いので水素脆化にとって不利であることが知られている²⁰⁾。このような破面形態及び組織の観点からもADS3鋼の高い耐遅れ破壊性が裏付けられた。

Fig. 8は、ADS3鋼とSCM440鋼の(211)面の半価幅のX線測定結果である。同一強度で比較すれば、ADS3鋼の方が半価幅は狭かった。このことから半価幅が意味している内部歪(転位密度)はADS3鋼の方が低いことがわかった。この内部歪の持つ意味は以下で考察する。

3・4 水素の存在状態と遅れ破壊強度比の相関

Fig. 9は、付加応力を引張強さの90%として水素チャージ条件を変えた時に遅れ破壊を生じなかった条件の中で、吸蔵水素濃度が最大のものについての昇温水素分析結果である。図中に示すように、電気化学的水素透過法で求めた値とほぼ一致している。これらの吸蔵水素濃度が本応力条件下での割れ臨界水素濃度になる。SCM440鋼の割れ臨界水素濃度は0.1mass ppmのオーダーであり、従来の知見¹⁹⁾通りの妥当な値である。一方、ADS3鋼は1桁高い値となった。このADS3鋼の高い割れ臨界水素濃度については、以下の実験結果も踏まえて後に考察する。

式(2)より求めた拡散性水素のトラップエネルギーは、引張強さ1227MPaのSCM440鋼が38.6kJ/mol、1369MPaのADS3鋼が32.8kJ/molという値になった。この値は、Gibalaら²¹⁾によって示されているラセン転位による水素のトラップエネルギー(20~30kJ/mol)よりも多少大きいことから、主たるトラップサイトは転位であるが、84kJ/molという高いトラップエネルギーを有する²²⁾炭化物等のトラップサイトの影響も受けていることが示唆される。

次に、先と同じ水素チャージ条件のものをステップ昇温分析した結果をFig.10に示す。SCM440鋼はほぼ150°Cで拡散性水素の放出が終了しているのに対して、ADS3鋼では200°C以上でも放出が検出された。これは一定の昇温速度での分

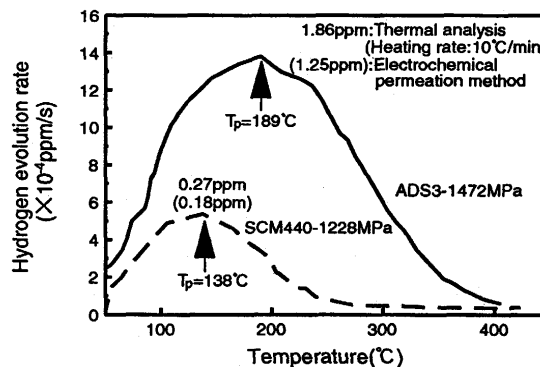


Fig. 9. Hydrogen evolution profile in thermal analysis with constant heating rate.

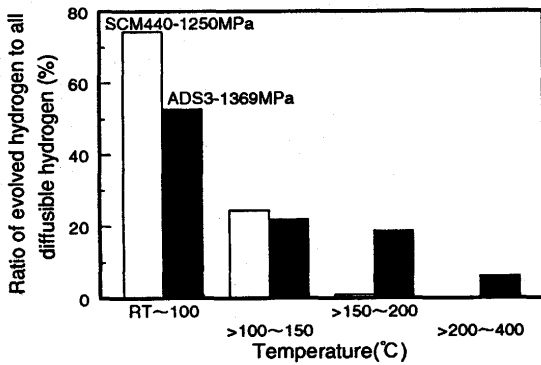


Fig. 10. Ratio of hydrogen evolved in thermal analysis with step heating.

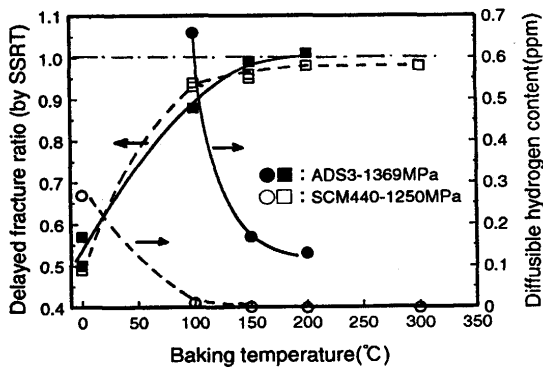


Fig. 11. Effect of baking on diffusible hydrogen and delayed fracture ratio.

析においてADS3鋼の方が高温域まで水素が放出される結果と対応している。各温度で30min保持している間にその温度での水素放出は終了していたので、一定昇温速度では1つのピークとして観察されるものの、ADS3鋼にはSCM440鋼にない200°Cを超える高温で放出される水素が吸蔵されていることがわかった。

Fig.11に、ベイキング後の遅れ破壊強度比と昇温水素分析結果を示す。SCM440鋼及びADS3鋼とも200°C以上のベイキングによって遅れ破壊強度比はほぼ1となり、水素脆性は消失した。いずれの鋼もベイキング後にはそのベイキング温度以下では水素は放出されなかった。SCM440鋼の場合は、200°C以上でベイキングすると拡散性水素が0となるので水素脆性の消失が説明できる。しかし、ADS3鋼は200°Cでベイキングした後も200~400°C間に、元は拡散性水素であったと思われる水素の放出が検出されたので、その間放出される拡散性水素は水素脆化に関与しないと結論される。

4. 考察

耐遅れ破壊性の定量評価法として、pH3.5の環境に相当する水素チャージ下(水素透過係数 $0.1\mu\text{A}/\text{cm}$)での定荷重試験によって遅れ破壊強度比を求める手法を考案した。Fig. 4

及びFig. 5に示したように、ADS3鋼はSCM440鋼に比べて優れた耐遅れ破壊性を有していた。以下にADS3鋼を13T級として使用できる可能性について考察する。実環境での遅れ破壊強度比に相当する下限界応力が使用応力を上回っていれば、使用時に遅れ破壊は生じないはずである。高力ボルトでは、塑性域締結した場合に不完全ネジ部を含めたネジ底にかかる応力が最も高い使用応力となる。その最大値は鋼の強度によらず切欠引張強さの約70%となるので²²⁾、0.7以上の遅れ破壊強度比が必要となる。一方、11T級SCM440鋼の遅れ破壊強度比は、Fig. 4に示したように、水素透過係数 $0.1\mu\text{A}/\text{cm}$ では0.7以上あるが、上限強度(1225MPa)を超えると0.7未満となる。また、11T級SCM440鋼は使用実績があるが、それよりも高強度では遅れ破壊が生じると言われている²³⁾。このように、ボルトの締結応力から必要とされる遅れ破壊強度比、今回の実験によって得られた遅れ破壊強度比、さらに使用実績が一致することから、水素透過係数 $0.1\mu\text{A}/\text{cm}$ での定荷重試験による限界応力の評価が実環境の遅れ破壊を適正に評価していることが裏付けられる。そして、ADS3鋼は13T級の上限強度(1421MPa)でも遅れ破壊強度比が0.7を超えているので、13T級として使用できる可能性は高いと考えられる。

次に、ADS3鋼の優れた耐遅れ破壊性を、SSRT試験による遅れ破壊感受性の評価と昇温水素分析結果を基に、水素の吸蔵状態の観点から考察する。水素脆化は拡散性水素濃度と付加応力の視点から考えることができる^{10,24)}。拡散性水素濃度が高いほど、また、付加応力が高いほど水素脆化が生じやすくなると単純化できる。したがって、吸蔵水素濃度がSCM440鋼に比べて1桁高くなるにも関わらず、ADS3鋼が優れた耐遅れ破壊性を示すのは、SCM440鋼のように粒界破壊する鋼では粒界偏析や粒界炭化物によって水素が粒界に局在化している²⁵⁾のに対して、3・3節で示したように、粒界偏析元素低減、細粒化及び炭化物析出形態変化によって破壊モードが粒界から粒内に変化したADS3鋼では水素が均一的に吸蔵されているためと考えられる。さらに、Fig.10及びFig.11に示したように、水素脆化に関与する水素は150°C以下の低温域で放出されることを新たに見いだした。拡散性水素にも格子間に固溶したもの、格子欠陥と相互作用しているもの、析出物に弱くトラップされたもの等様々な状態が存在する^{21,26)}、水素脆化に関与する水素の主たるトラップサイトは、トラップエネルギーから転位と判断される。Fig. 8に示したように、その転位密度を間接的に示す半価幅を比較すると、同一強度ではADS3鋼の方が転位密度が低い。これはADS3鋼の方が高温焼戻となっているので内部歪が解消されているためである。以上の結果を総合すると、見かけの吸蔵水素濃度とは異なり、水素脆化に関与する水素はADS3鋼の方が少ないと考えられる。

また、ADS3鋼は200°Cを超える高温で放出される水素脆化に関与しない拡散性水素を吸蔵することも見いだした。

この水素のトラップサイトは、転位よりもトラップエネルギーが高いこと、Cと析出強化元素を多量に含むADS3鋼の化学組成の特徴と水素拡散係数がSCM440鋼よりも1桁も低いという事実、高Cほど水素拡散係数が低下するという従来の知見²⁷⁾を考え併せれば炭化物であると結論される。拡散性水素のトラップサイトは水素脆化に対して水素の貯蔵庫として作用するとも考えられるが²⁸⁾、強くトラップされた水素は動き難く、水素脆化に関与しないと考えられる。以上の結果から、ADS3鋼における高温焼戻の効果は、炭化物形態を変えて水素を平均的に吸蔵させる効果に加えて、水素脆化に関与する拡散性水素をトラップする転位を減少させる効果が大きいと考えられる。

5. 結言

(1) ボルトの使用環境を考察し、最悪のpH条件として隙間腐食部の3.5を想定し、その環境下での水素透過係数の最大値として $0.1\mu\text{A}/\text{cm}$ ($1.0 \times 10^{-10} \text{mol}/(\text{m} \cdot \text{s})$)を得た。

(2) 水素透過係数 $0.1\mu\text{A}/\text{cm}$ を基本にした水素チャージ下の定荷重試験によって、13T級の0.5C-0.3Mn-1Cr-0.7Mo-0.03Nb-0.3V-低P-低S鋼(ADS3鋼)は11T級のJIS-SCM440鋼と同等以上の遅れ破壊強度比(遅れ破壊発生下限応力/切欠引張強さ)を有しているとの結果を得た。

(3) SCM440鋼では粒界炭化物の析出が認められ粒界破壊を呈したのに対して、ADS3鋼では均一な炭化物の分散と擬へき開粒内割れが特徴的であった。また、ADS3鋼では高強度にも関わらずSCM440鋼よりも内部歪が少なかった。

(4) ステップ昇温水素分析では、SCM440鋼では 150°C までに拡散性水素の放出がほぼ終了したのに対して、ADS3鋼では 200°C 以上でも放出が検出された。この 200°C 以上の高温域で放出される拡散性水素は水素脆化に関与しないと結果となった。前者の水素のトラップサイトは転位、後者のそ

れは炭化物であると結論された。

文 献

- 1) 松山晋作：遅れ破壊，日刊工業新聞社，(1989)
- 2) 松山晋作：鉄と鋼，80 (1994)，679.
- 3) 自動車用材料シンポジウム予稿集—高強度化の限界を探る—，日本鉄鋼協会，自動車技術会編，(1993)
- 4) T.Hasegawa, T.Nakahara, Y.Yamada and N.Nakamura: Wire J. Int., 25 (1992), 49.
- 5) 鈴木信一，原田宏明，石井伸行：材料とプロセス，1 (1988)，1889.
- 6) 津村輝隆，中里福和，上田孝行，村井 宏：住友金属，40 (1988)，19.
- 7) 木村利光，中村貞行：電気製鋼，65 (1994)，31.
- 8) 構造材料の安全に関する標準化のための調査研究報告書，建材試験センター，3 (1981)
- 9) 中里福和：日本金属学会報，21 (1982)，441.
- 10) 榎田隆弘，工藤赳夫：まてりあ，33 (1994)，932.
- 11) 岡田秀弥：第20回腐食防食討論会講演集，(1973)，305.
- 12) 吉沢四郎，鶴田孝雄，山川宏二：防食技術，24 (1975)，511.
- 13) A.J.Kuminick and H.H.Johnson: Metal Trans., 5 (1974)，1199.
- 14) 鈴木信一，石井伸幸，宮田川宏明：鉄と鋼，79 (1993)，227.
- 15) W.Y.Choo and J.Y.Lee: Metal. Trans. A, 13A (1982)，136.
- 16) H.E.Townsend: Corrosion-NACE, 37 (1981) 2, 115.
- 17) 山川宏二：LPガスプラント，16 (1979) 11, 12.
- 18) H.Okada: Re-print of International Conference of SCC & HE of Iron Base Alloys, Unieux-Firmin, France, (1973), A-4
- 19) 中里福和，寺崎富久長：鉄と鋼，61 (1975)，841.
- 20) A.Ikeda, T.Kaneko and Y.Ando: Corrosion Science, 27 (1987)，1099.
- 21) R.Gibala and D.S.DeMeglio: Hydrogen in Metals, AIME, (1983)，113.
- 22) 吉本 勇：JIS使い方シリーズ，ネジ締結体のポイント，日本規格協会，(1992)，117.
- 23) 鈴木信一：遅れ破壊部会報告書「水素による遅れ破壊の機構」，日本鉄鋼協会，日本金属学会，日本学術振興会編，(1970)，IV-12.
- 24) 榎田隆弘，工藤赳夫：材料と環境，40 (1991)，595.
- 25) 高井健一：鉄鋼の高強度化の最前線，日本鉄鋼協会編，(1995)，4-2.
- 26) J.P.Hirth: Metal. Trans. A, 11A (1980)，861.
- 27) 岩田多加志，中山武典，泊里治夫，三村和弘，中島悟博，田中福輝：材料とプロセス，7 (1994)，1606.
- 28) 山川宏二：日本材料学会腐食防食部門委員会資料，No.124, vol. 24, Part.4