

(討22) 塑性場を含む鋼中の水素の拡散と集積、およびその水素脆化による寄与について

大阪大学工学部

○ 岡田 栄男、 塔合 真一郎
吉永 彰一

I. 緒論

近年大型溶接構造物の建造に伴って高張力鋼の需要が増々高まってきた。その強度と重量比の高さからこれは当然のことであるが、ここには一つの危険を含まれている。それは溶接時に鋼中に溶解する水素が溶接残留応力、種々の力学的拘束、又、高張力鋼のマルテンサイト組織等多くの影響と相対し、水素は割れを生じさせるからである。この割れは溶接時よりむしろ遅く生じることも、又その予兆が非常に困難なことから高張力鋼の溶接施工における不安の主原因である。水素は割れ、又は一般に水素脆化はここ数年以上も知られてきた問題であるが、これについて明解な解釈、及び溶接についてはほとんどない。そこで我々はまず、かつ定性的には大型塑性場に水素が拡散集中すると、集中部の機械的性質が劣化するという従来の考えに立ち、さらに当85回討論会^①にて、この間に転位-水素の相互作用の強さと材料の切れきり引張り強度との関係を明らかにした。今こゝでは切れきり部の応力集中部における塑性変形、従って転位の増殖、又、それに伴う水素の切れきり近傍への応力(歪)誘起拡散を数式化し、その解を求めた。導出した数式は従来のFickの第2式の拡張形として局部塑性歪 $\epsilon_p(x, y)$ を含む。弾塑性力学問題と拡散問題の両方を解かなければならないが、これはコンピュータによる有限要素法を用いて解いた。その結果、時間の経過に伴って大型塑性場に拡散集中してくる水素量が定量化され、かつこの水素と試片に負荷していき荷重の重畳作用を繰返か起すか、この臨界水素量を荷重の関数として求めた。

II. 応力(歪)誘起拡散式の組立て

一般に拡散式といえばFickの第2式であるが、これは濃度勾配によることを考えよう(今の場合、水素)の流下である。しかし考えよう領域が均質でない場合、水素粒子が感じているポテンシャルは場所により変化する。しかしこのポテンシャル勾配によっても粒子が流下するようになる。このポテンシャルとして考えようものには、格子による周期的ポテンシャル、転位等の格子の乱れによるポテンシャルが考えられるが、これらのポテンシャル場が水素粒子がどのように拡散するかを直接解くのは多体問題とほぼ全く不可能である。そこで問題を、第一近似として、以下のように単純化して定式化を試みた。すなわち水素の存在位置として転位位置と格子間位置を考えたのであるが、次の理由により転位位置に主に存在するとする。

- I. 水素にとり、転位位置に存在する方が、格子間位置にあたりよりも5500 cal/mol程度ポテンシャルが低い。
 - II. 実験へ適応できるように、水素を高温添加し、水焼入れした場合(溶接時の熱サイクルに近い)マルテンサイト変態が起り、高転位密度になる。
 - III. 高温水素添加した場合には低水素濃度である。(5 p.p.m.程度)
- 二. 水素放出時の拡散状態を測定すると、その活性化エネルギーは7000~8000 cal/mol程度であり、(転位-水素の相互作用)+(格子間拡散の活性化エネルギー)にほぼ一致する。又、この考えは荷重を負荷したときに切れきり近傍の転位増殖した所とそうでない所では、水素-転位の相互作用の強さが異なり、転位増殖した所への、水素のポテンシャル勾配による拡散が起ると考えられる。そこでこれを定式化するにあたり、この流下(J)を次に定義される。新しい濃度相当量 c' の勾配に比例するもの

のと仮定する。

$$[1] \quad c' = \frac{N}{LV} = \frac{1}{L} \frac{N}{V} = \frac{1}{L} c$$

$$[2] \quad J = -\gamma D \frac{\partial c'}{\partial x}$$

ここで N は水素の個数、 L は単位体積中の転位長、 V は体積、 γ は dimensionality 定数、 c は体積濃度

[1] の工学的意味としては (水素の個数) / (水素収蔵能) であり、

[2] はその勾配による流れである。この流れ (J) による物質保存則 (Fick の第2式) は図1の一次元拡散の場合を考えると次のようになる。

$$[3] \quad \frac{\partial c'}{\partial t} = \frac{J_1 - J_2}{dx}$$

$$\text{すなわち} \quad \frac{\partial c'}{\partial t} = \frac{\gamma D \frac{\partial c'}{\partial x} \Big|_{x+dx} - \gamma D \frac{\partial c'}{\partial x} \Big|_x}{dx} = \gamma D \frac{\partial^2 c'}{\partial x^2}$$

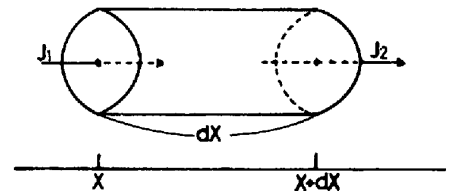


図1. 一次元拡散モデル

[1] を使って c' のみの式を書き改めると

$$[4] \quad \frac{\partial c'}{\partial t} = \frac{\gamma D}{L} \frac{\partial^2 c'}{\partial x^2}$$

ここで塑性歪 $\bar{\epsilon}_p$ と転位密度 L との関係 L 、一次近似として

$$L = \alpha \bar{\epsilon}_p + \beta, \quad \alpha, \beta \text{ は定数とすると}$$

$$[5] \quad \frac{\partial c'}{\partial t} = \frac{\gamma D}{\alpha \bar{\epsilon}_p + \beta} \frac{\partial^2 c'}{\partial x^2} \quad \text{すなわち二次元問題では、上記は}$$

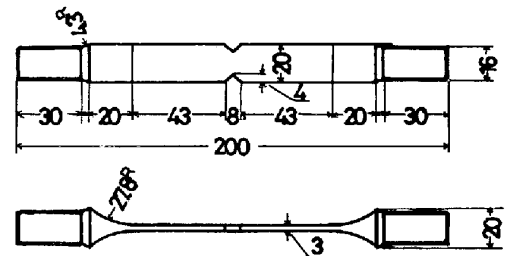


図2. 試片寸法 市販HT-60材

$$[6] \quad \frac{\partial c'(x, y, t)}{\partial t} = \frac{\gamma}{\alpha \bar{\epsilon}_p(x, y) + \beta} \left[D_x \frac{\partial^2 c'(x, y, t)}{\partial x^2} + D_y \frac{\partial^2 c'(x, y, t)}{\partial y^2} \right]$$

となる。[6] は通常の Fick の第2式において

c が c' に代り、拡散定数の前に $\gamma / [\alpha \bar{\epsilon}_p(x, y) + \beta]$ (後には比定する有限要素法の各要素内では定数) が乗せられている。この式を解析するに際して、通常の体積濃度 $c(x, y, t)$ と [1] の変換式により、求められることとなる。

III. 有限要素法による解析法

[6] を有限要素法により解析するには式中 $\bar{\epsilon}_p(x, y)$ という量が入っているため、拡散問題に入る前に弾塑性問題を解いておかなければならない。ここでは定荷重下の歪み割れについて計算及び実験を行なったので、図2の寸法試片について図3 (対称性から試片の1/4を示してある) の要素分割はらんに荷重状態にある場合の、平面応力弾塑性問題を考えた。又水素は高温添加

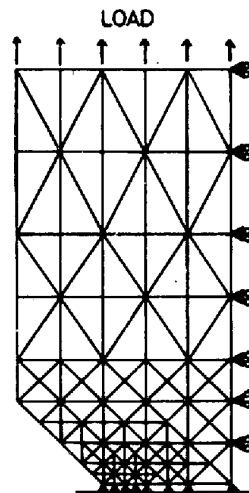


図3. 有限要素分割と試片の荷重状態

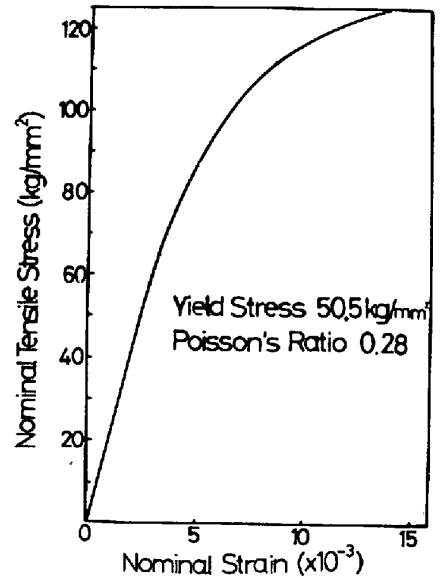


図4. 高温水素添加法の熱サイクルを受けたHT-60材の応力-歪線図 (水素放出後)

法によるため $\sigma = 0$ において、試片の歪みに分布していても拡散問題を解いた。なお弾塑性問題も、コンピュータのデータとして必要な試片材料 (水素高温処理後の水焼入れによりマルテンサイト組織になっている) の応力-歪線図を図4に示す。

IV. 解析結果

図5に水素高温添加直後の定荷重下(82.14 kg/mm²: 全荷重を1/4断面積で割, たむみ)で, 30分経過した時の水素分布を示す。ここには試片外に短時間では, 水素が逃散しないという境界条件を, $D_x = D_y = D$, α, β, γ を図に示すように仮定して計算を行, たむみである。図6は水素の逃散を充分考慮して, 試片1/4側面の水素濃度加減として計算を行, たむみである。少しだけ高水素濃度域は1/4先端より試片内側に移動するのとわかる。このため, 短時間(100分程度まで)では水素の逃散を無視した境界条件での計算でも, 議論を進めると, 大きく誤らうまいと思われ, 以下の境界条件の下での計算結果を話を進める。

さて, 時間経過により, 定荷重下(82.14 kg/mm²)で, どのように1/4先端の要素の水素濃度が高まり, いくばく計算したのか図7である。同様に図8は69.26 kg/mm²の定荷重下で水素が1/4先端に集積する様を示している。両図において白丸は初期水素濃度 C_0 (~5pp.m.) 黒丸は C_{cr} の場合である。両図を比較すると, 荷重の違いにより, 水素の集積速度が大きく変化することわかる。又, 両図中 C_{cr} というのは臨界水素濃度と呼ばれる量であり, ここでは単純に荷重状態により決まる(材料の性質は各試片同様である)とし, この値より1/4近傍の水素濃度が高まりと遷小割小が, 発生する。(図中 t_{Fe} がその遷小割小の時間である)。この t_{Fe} は後述の実験により求められ, これと計算で求め, たむみとの対応付けにより, (6)式を評価することになる。

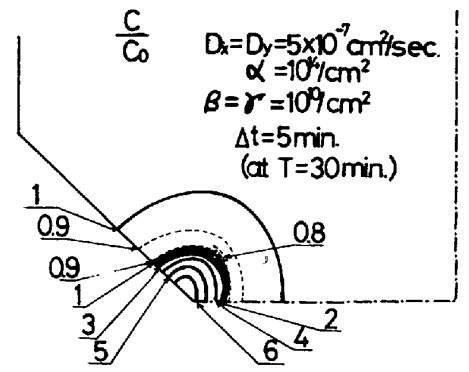


図5. 水素高温添加後, 82.14 kg/mm²の定荷重下で30分経過した時の水素濃度分布(1/4試片について)

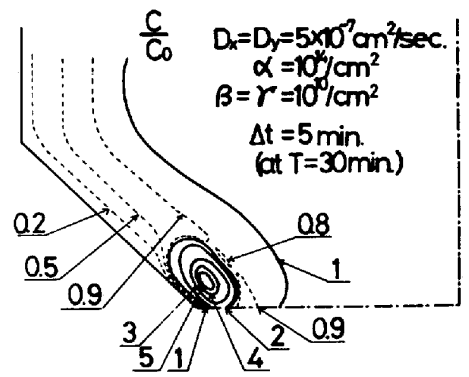


図6. 水素高温添加後, 82.14 kg/mm²の定荷重下で30分経過した時の水素濃度分布(1/4試片について)

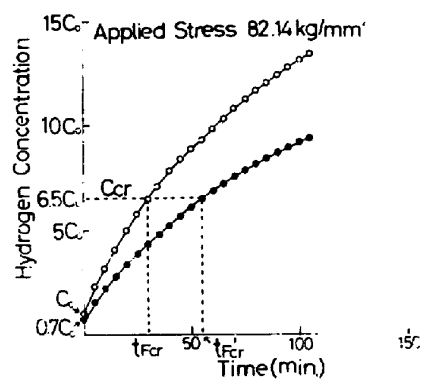


図7. 水素高温添加後, 82.14 kg/mm²の定荷重下において, 時間とともに高まる1/4底部要素の水素濃度

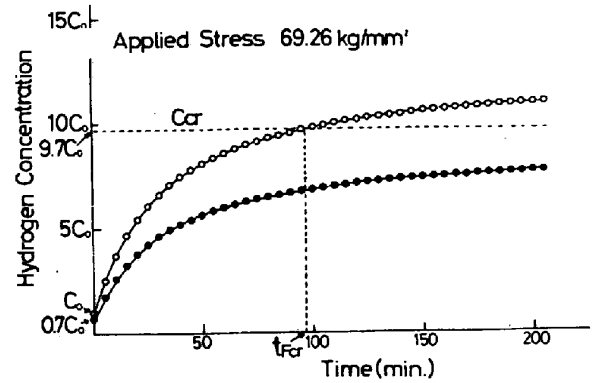


図8. 高温水素添加後, 69.26 kg/mm²の定荷重下において, 時間とともに高まる1/4底部要素の水素濃度

IV. 対応させるべき実験データ

実験は定荷重遷小割小試験を, 二種の初期水素濃度のむみについて, 荷重を種々変えて行, た。その結果を図9に示す。図中, 初期水素濃度 C_0 , $0.7C_0$, とは $1/2$ 気圧, $1/4$ 気圧の水素分圧下で高温添加したむみである。ここでの破断時間 t_{Fe} というのは, 本実験については割小発生時間と等価

としくもほけら良の2とか、我々の Acoustic Emission 法等の推定能力範囲を認めらるゝ。

V. 応力(歪)誘起拡散式の評価

我々の応力(歪)誘起拡散式を直接、実験証明することは困難であるが、間接的にこの式を評価する方法として次の方法を採用した。すなわち実験(初期水素濃度 C_0 の定荷重遷小割小曲線について)に於て各荷重状態における t_{Fe} を測定する。次に、この等 t_{Fe} を用いてⅢ式に於て C_{cr} を求める。図10にその結果を示す。この C_{cr} を求めて、たゞ、コンピューターに於て、同じ荷重状態ではあるが、しかし異なった初期水素濃度(ここでは0.7%)の場合の t_{Fe} (図7を参照)を求めることとなる。これを実際の場合(図9に於いて右側の曲線)と比較して本式の評価とする。果たして図7の場合の計算値では、 $t_{Fe} \sim 55$ 分には、たゞか実験(図9)に於いては $t_{Fe} \sim 62$ 分になる。又図8では0.7%の初期水素濃度では200分程度経過しても1/4底部の水素濃度は高くない。これに対応して実験においても破断は全く起らなかった。

このように $D_z = D_y = D$, α, β, γ を本計算の σ に適当に選ぶと、実験と対応がよくなることか分かる。又図10を求めたことと各荷重状態での臨界水素濃度をデータとしておけば、溶接構造物等において、水素に対する初期条件、境界条件が推測できる場合には、構造物の力学的条件によつて遷小割小が生じるかどうか等のコンピューターによるシミュレーションも可能と思われ。

VI. まとめ

本研究は、当85回討論会での水素-軽金属の相互作用(図11)というミクロ現象を基礎として、応力(歪)誘起拡散式を導き、これによつてマクロ水素遷小破壊現象に話を進けるとするものである。

図11. HT-80材に高温水素添加時に於ける水素濃度増加の様子

① 菊田, 杉本, 蔭谷, 岩田.

『鉄と鋼』(1973).
Vol 59, No. 2, A72.

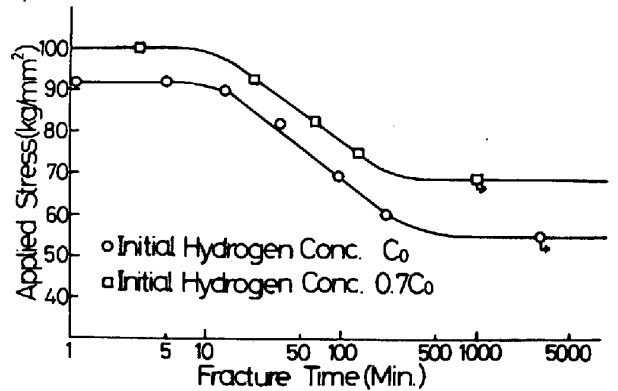


図9. 常温における実際の定荷重遷小割小曲線(初期水素濃度 C_0 (〜5ppm) と0.7%の場合について)。

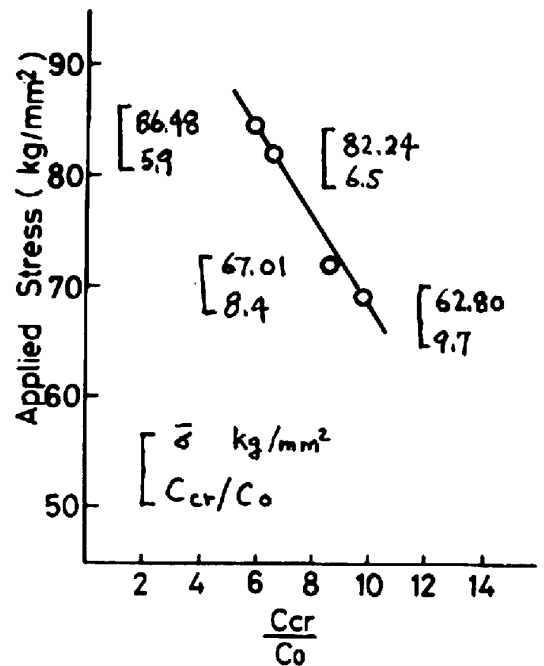


図10. 荷重状態と、その場合の1/4先端要素における臨界水素濃度との関係。各荷重に対応する1/4先端要素の相当応力をも加えて示してある。

