

## (713) 鋼中析出物・介在物による水素のトラップ

新日本製鐵(株)製品技術研究所 ○飯野牧夫 弥島生子

1. 緒言 鉄鋼中の水素拡散解析においてMcNabb & Fosterは非可逆的な水素のトラップを考慮に入れておらず、またOrianiは粗い評価に基いてトラップ深さが0.7eV以下ならば固溶水素とトラップ水素は多少急激な濃度変化に対しても熱力学的平衡を保つと考えている。これ迄の鋼中水素拡散解析はこれらの著者に代表される可逆的トラップの理論だけに基いて行われており理論の発展が跡絶えていたため水素拡散解析に何も新しいものを期待できない状態であった。所で鋼中の多くの炭窒化物による水素トラップの深さは0.87eV以上と報告されており、また大斜角粒界は0.55-0.61eVのエネルギーで水素を補獲する。このように鋼中の水素は格子拡散活性化エネルギー0.08eV、転位との結合エネルギー0.2-0.3eV、鉄炭化物による水素の可逆的トラップエネルギー(多分 $\frac{1}{10}$ ×数eV)の他に少なくとも上記の深いトラップエネルギーという多くの障壁に出合う。これらの障壁はのりこえられない非可逆トラップとして水素拡散挙動に影響を及ぼすものと考えられる。

2. 理論の骨子<sup>(1),(2)</sup> 可逆トラップ、非可逆トラップともに含む系の解くべき拡散方程式は無次元表示で

$$\frac{\partial u}{\partial \tau} + \frac{\partial v}{\partial \tau} + \frac{\partial w}{\partial \tau} = \nabla^2 u \quad \dots\dots(1)$$

$$\frac{\partial v}{\partial \tau} = \lambda u (1 - \theta) - \mu v \quad \dots\dots(2)$$

$$\frac{\partial w}{\partial \tau} = \kappa u (1 - \theta_i) \quad \dots\dots(3)$$

ここに $u=C/C_0$ ,  $v=N\theta/C_0$ ,  $w=N_i\theta_i/C_0$ ,  $\tau=Dt/a^2$ ,  $\lambda=Nk(a^2/D)$ ,  $\kappa=N_i k_i(a^2/D)$ ,  $\mu=p(a^2/D)$ ,

である。

$C$ ,  $C_0$ はそれぞれ固溶水素濃度及び $C$ の規準値,  $N$ ,  $N_i$ はそれぞれ可逆トラップ, 非可逆トラップの密度,  $\theta$ ,  $\theta_i$ はそれらが水素で占められる割合(trap coverage),

$D$ は水素の拡散定数,  $t$ は時間,  $a$ は基準長さ,  $\lambda$ ,  $\mu$ あるいは $k$ ,  $p$ は可逆トラップ反応を記述するパラメタ,  $\kappa$ あるいは $k_i$ は非可逆トラップ反応を記述するパラメタである。trap coverage $\theta$ は $p$ と $C_0k$ ,  $\theta_i$ は $C_0k_i$ によって一義的に定まるから、従来データの解析により $t$ の函数としての $\theta$ ,  $\theta_i$ が評価でき、それ

に基けば(1), (2), (3)式の low coverage ( $\theta \ll 1$ ,  $\theta_i \ll 1$ ) 近似が解析の基礎として重要な意味をもつことがわかる。この場合 Laplace変換によって(1), (2), (3)式は解析的に解くことが出来、例えば厚さ $a$ の板の1次元拡散透過解 $u(\xi, \tau)$  ( $\xi=x/a$ ) (境界条件 $u=1$  ( $x=a$ ),  $u=0$  ( $x=0$ )) の特徴は定常解 $u(\xi, \infty)$ が $\xi$ からずれて $u(\xi, \infty) = \sinh \sqrt{\kappa} \xi / \sinh \sqrt{\kappa}$ で表わされること、従って permeation flux  $J_{max}$ は $\kappa$ の増加とともに

$$J_{max} = (DC_0/a) \sqrt{\kappa} / \sinh \sqrt{\kappa} \dots\dots(4)$$

に従って減少し、一般に $DC_0/a$ に到達しない点である。

3. 応用と結論 鋼中水素トラップの影響については各トラップの coverage kineticsに応じた解析が肝要である。水素の可逆トラップ、非可逆トラップ共に含む系の拡散解析を行い、応用の第一歩として鋼中水素拡散過程に及ぼす析出物、介在物の影響を調べた結果について述べる。例えば鋼中Sは種々の規模の欠陥を作り、水素に対しては可逆トラップ及び非可逆トラップとして働く (Fig1)。(1),(2) M.Iino: to be published in Acta Met.

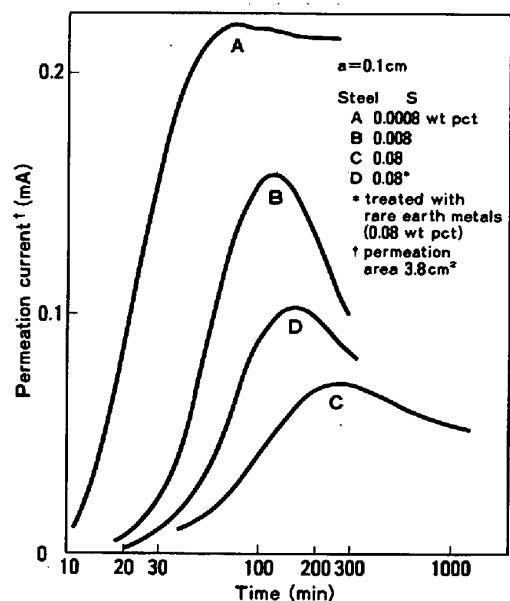


Fig.1 Influence of sulfur content on hydrogen permeation characteristics<sup>(2)</sup>