圧延した純鉄の水素誘起割れにおける ブリスタ成長のシミュレーション*

中佐 啓治郎^{*1}, 中 川 寛 紀^{*2}, 劉 建 平^{*3}

Simulation of Blister Growth in Hydrogen-Induced Cracking of Rolled Pure Iron

Keijiro NAKASA, Hironori NAKAGAWA and Jianping LIU

The commercially supplied pure iron which was rolled to various reductions was cathodically hydrogen-charged in sulfuric acid solution to investigate the blister growth behavior in hydrogen-induced cracking. In addition, a computer simulation was carried out to predict the blister growth characteristics. The experimental result showed that the diameter of blisters increased with increasing charging time and rolling reduction. By assuming an increase in dislocation density (hydrogen trapping site) and an increase in growth rate of blister with increasing rolling reduction, the computer simulation could well predict the blister growth process and the three-dimensional distribution of blisters inside the material.

Key Words: Hydrogen Embrittlement, Iron and Steel, Life Prediction, Rolling Reduction, Cathode Charging, Blister Growth, Computer Simulation

1. 緒 言

鉄鋼材料が高温高压の水素ガスや硫化水素ガスなどの過酷な水素環境にさらされると、水素誘起割れにより鋼表面近傍にき裂またはブリスタが発生することが知られている⁽¹⁾⁽²⁾。これらの現象は、鋼内部に侵入した水素が、材料中の非金属介在物、析出物、粒界、転位などの欠陥に凝縮して高い圧力を発生したり、水素が鋼中の炭素と反応して高压のメタンガスを発生するために起こると考えられているが^{(3)~(5)}、とくに化学工場で用いられる各種還元反応用压力容器や石油精製装置では、水素誘起割れによる表面損傷が、水素圧力、使用温度、使用時間に応じてどの程度進行するか予測、および装置の水素誘起割れを生じないような稼働方法の決定などが検討課題となっている。

著者らは前報⁽⁶⁾において、材料中における水素原子のランダムウォークを想定したコンピュータシミュレーションにより、ブリスタの形成による表面損傷の進

行状況を表現できることを示した。本研究では、圧延により材料中の欠陥密度を変化させた純鉄試験片に陰極電解水素チャージし、試料表面近傍におけるブリスタ成長挙動が、圧延率および水素チャージ時間によってどのように変化するかを実験的に調べるとともに、材料中の欠陥密度が異なる場合の表面損傷の進行状況の予測にも、このようなシミュレーションが有効かどうかを検討した。

2. 実 験 方 法

2・1 供試材および試験片 供試材は市販の工業用純鉄(SUYP1)で、その化学成分は、0.003% C, 0.01% Si, 0.29% Mn, 0.018% P, 0.007% S(残りFe)である。この材料を1423 Kで2.4 ks保持後炉冷して焼なましを行い、圧下率20, 40および60%の冷間圧延を施した。これらの材料の引張諸性質(平行部長さ30 mm, 幅6 mm, 厚さ1 mmの引張試験片を用いて求めた)は表1に示すとおりである。水素チャージ用の試験片は図1(a)に示す板状で、試験片表面は、エメリーペーパー(#800)で研磨後、バフ研磨した。

2・2 試験装置および水素チャージ法 鋼の水素誘起割れを実験室で簡単に再現する手段として、本研究では電解水素チャージ法を用いた。試験片の陰極水

* 平成2年8月8日 材料力学シンポジウム「破壊と新技術」において講演、原稿受付 平成2年10月11日。

^{*1} 正員、広島大学工学部 724 東広島市鏡山1-4-1。

^{*2} 広島大学大学院 [現在：オリンパス光学工学(株)]。

^{*3} 広島大学工学部。

素チャージは、図1(b)に示すように、 $295 \pm 2 \text{ K}$ に保った 0.5 kmol/m^3 (1 規定)の硫酸水溶液 [水素吸着促進剤として 4 kg/m^3 のチオ尿素 $[(\text{NH}_2)_2\text{CS}]$ を添加] 中で、白金線を陽極として行った。

2.3 プリスタ成長挙動の観察 電流密度 $i_c = 250 \text{ A/m}^2$ と一定にし、所定の時間水素チャージした試験片を電解液の中から取り出して洗浄乾燥し、光学顕微鏡で観察して写真撮影した。圧延率 0% (焼なましのまま) および 20% のときのプリスタ観察例を図2(a) および (b) に示す。これらの写真によりプリスタの直径 d を測定した。ただし、このようにして測定した d は、内部に存在するプリスタによって表面が盛り上がった部分の直径であり、実際のプリスタの直径はこれより大きい。内部に存在するプリスタの直径を測定することは簡単ではないので、本研究では、試料表面の盛り上がり部分の直径をプリスタ直径と呼ぶ。同一のチャージ時間について、3 個の試料を用い、印画紙上の $120 \text{ mm} \times 79 \text{ mm}$ の範囲内 (試験片上では、 $1.90 \text{ mm} \times 1.25 \text{ mm}$) でプリスタの大きいもの 3 個 (合計 9 個) を選び、これらの直径の平均値 d_m を求めた。

表1 試料の引張り諸性質

Material	Reduction of cold rolling $C_w / \%$	Yield strength σ_y / MPa	Tensile strength σ_b / MPa	Elongation $\epsilon / \%$
SUYP1	0	117	268	36.7
	20	357	371	10.2
	40	465	471	4.5
	60	512	516	3.8

(a) 試験片形状

(b) 実験装置

図 1

3. 実験結果

チャージ電流密度 $i_c = 250 \text{ A/m}^2$ で所定の時間水素チャージしたのち、試験片の断面を観察した例を圧延率 0, 20, 40, および 60% の場合についてそれぞれ図3(a), (b), (c) および (d) に示す。プリスタは試験片の表面にほぼ平行にだ円板状に成長している。圧延率 0% の場合プリスタは粒界および粒内を問わずランダムに発生しており、粒界に沿って進むことはない。圧延率 20, 40 および 60% の場合には、プリスタの形状は圧延していない場合に比べて偏平であり、プリスタは粒内の滑り帯または粒界に沿って成長している。これらの断面写真から、試料表面近傍のプリスタの直径 d (mm) とプリスタの厚さ b (mm) を測定した結果、圧延率 0% および 60% の試料についてそれぞれ、

$$b_0 = 0.18 d_0^{0.90} \dots\dots\dots (1)$$

$$b_6 = 0.012 d_6^{0.50} \dots\dots\dots (2)$$

の関係がほぼ成り立つことがわかった。ここで添字 0 および 6 は、圧延率がそれぞれ 0 および 60% であるこ

(a) 圧延率 0% (焼なましのまま)、チャージ時間 $t_c = 7.2 \text{ ks}$

(b) 圧延率 20%、 $t_c = 3.6 \text{ ks}$

図 2 プリスタの形状 (試験片表面)

とを意味する。

図4は、水素チャージ時間 t_c とブリスタの平均直径 d_m の関係を両対数グラフ上に整理してブリスタ成長挙動を調べた結果で、圧延率が大きいほど、また t_c

が長いほど、ブリスタの平均直径 d_m が大きいことがわかる。

4. 考 察

ブリスタができる原因は、水素チャージによる高い電気ポテンシャルこう配および濃度こう配によって(高圧水素ガスと接触する場合には高い圧力こう配および濃度こう配によって)材料中に侵入した水素が、系の自由エネルギーを低下させるために結晶粒内の析出物や転位、粒界などのトラップ源(欠陥)のまわりに凝集し、高圧水素ガスを発生させて、その部分の材料を分離してボイドを形成し、水素原子が次々とガスとなってボイド内に流入するためと考えられている⁽³⁾。ところで、本研究で用いたSUYP1については、図3からわかるように、ブリスタの発生場所は圧延を施していないものは粒内のランダムな位置で、圧延を施したものは粒内の滑り帯上あるいは粒界(粒界近傍に堆積した転位の可能性もある)で発生することが多い。

さらに図4において、同じチャージ時間で比較すると、圧延率が大きいほどブリスタの直径 d_m が大きいことがわかる。これは圧延率が大きいほど早くブリスタが発生しやすいことにも関係しているが、一方で欠陥密度が多いということは、材料中に侵入した水素が多く欠陥によってトラップされ、各ブリスタはあまり大きく成長できず、欠陥が多いほどブリスタの成長が遅くなることが考えられる。それにもかかわらず、圧延率が異なる場合のチャージ時間 t_c とブリスタ直径 d_m の関係はほぼ平行であり、このことは、圧延率が大きい場合にはブリスタの成長速度がかなり速いことを意味している。その理由として次のことが考えられる。すなわち、圧延加工した試料内のブリスタの形状は厚さが薄く、き裂状のものが多い。これは圧延加工した試料では降伏応力 σ_{ys} が大きくて塑性変形による

(a) 圧延率 0%, $t_c = 7.2$ ks

(b) 圧延率 20%, $t_c = 7.2$ ks

(c) 圧延率 40%, $t_c = 2.4$ ks

(d) 圧延率 60%, $t_c = 2.4$ ks

図3 ブリスタの形状(試験片横断面)

図4 水素チャージ時間とブリスタ直径の関係

ふくれが生じにくく、しかもプリスタは圧延方向にほぼ平行に引き延ばされた粒界上や滑り帯上を進みやすいためと思われるが、このときのプリスタ成長抵抗(圧延方向に平行な方向のき裂伝ば抵抗)は、圧延を施さない場合よりもかなり低くなっており、プリスタ内の水素の圧力が同じでも、圧延を施した試料ではプリスタの成長速度が大きくなっているものと思われる。

5. シミュレーション

5.1 シミュレーションに用いた仮定 複雑なプリスタの形成過程やプリスタの三次元的な分布を数式で表現することは困難であるので、プリスタの形成による表面損傷の進行状態を、パーソナルコンピュータを用いてシミュレーションした。その場合、前報⁽⁶⁾と同様、次の仮定をおいた。

(1) 水素原子のトラップ源としては、転位や転位同士の交叉によって生じた空孔、結晶粒界(転位の集合体と考えてよい)、炭化物、介在物などが考えられているが^{(1)~(5)}、本研究で用いた純鉄では炭化物は存在しないので、圧延加工によって新しく増加するトラップ源は転位と空孔である。加工により転位密度が増加すると、空孔密度も増加するので、本研究ではトラップ源を転位で代表させる。なお、プリスタが転位線に沿ってパイプ状に成長することはなく、転位線のある場所にボイドができてこれが球状に成長してプリスタになると考えられるので、トラップ源密度を単位体積あたりのトラップ源の数(個/mm³)で表す。また、トラップ源は材料中のランダムな位置に存在するものとする。

(2) 水素原子は材料表面に単位時間当たりの一定の数ずつランダムな位置に発生して吸着し、材料中の三次元 X, Y, Z 軸の6方向にランダムウォークしながら材料中を移動する。ただし、材料中に侵入しないで一度表面から離れた水素原子は、再び材料中に侵入することはないとする(水素ガスとなって材料表面から離脱すると考える)。水素原子がランダムウォークしながらトラップ源(転位)近傍のある範囲内に近づくと、図5に示すように、水素原子はトラップ源に侵入

して、ボイドを形成し、ボイドの近くにさらに水素原子が移動してくると、これがさらにボイド内に侵入して巨視的なプリスタとして次第に成長する。

5.2 シミュレーションにおける各パラメータの決定とその根拠 水素原子の総数や水素原子のジャンプ距離など実際と全く同じ状態でシミュレートすることは、パーソナルコンピュータの能力ではとうてい不可能である。そこで、トラップ源の密度 ρ (個/mm³)、単位面積当たり単位時間当たりに表面に発生する水素(以下、真の水原子と区別するため、シミュレーションによって発生させた水素を水素粒子と呼ぶ)の個数 J_s (個/mm²・s)、水素粒子の単位時間当たりのランダムウォーク回数(ジャンプ頻度) ν_s (回/s)、水素粒子の1回当たりのジャンプ距離 λ_s (mm/回)などを実験結果と対比しながら試行錯誤により(一部理論値と対比しながら)決定した。前報⁽⁶⁾の内容と一部重複するが、シミュレーションの手順を明らかにするため以下これらについて説明・検討する。

(1) **トラップ源の密度** まず、CRT画面上に想定した観察平面としては、実際に顕微鏡で観察した表面寸法(1.90 mm×1.25 mm)を考慮して2 mm×2 mmとした。試料の厚さは1 mmであるが、プリスタは試料表面近傍にできるので、0.4 mmとした。この領域内に最初から存在するトラップ源(転位)総数は圧延していない試料で100個(トラップ源密度 $\rho_0=62.5$ 個/mm³)としたが、これは、実際に試料表面で観察されるプリスタの数および成長速度を、シミュレーションによるそれらと比較しながら適当に決めた。

次に、圧延加工した材料中の転位密度 ρ と降伏応力 σ_{ys} の間には、 $\sigma_{ys} \propto \rho^{1/2}$ の関係が成り立つことが知られている⁽⁷⁾。そこで、圧延加工した試料内部の転位密度 ρ が、次式により計算できるとする。

$$\rho = \left(\frac{\sigma_{ys}}{\sigma_{ys0}} \right)^2 \cdot \rho_0 \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 σ_{ys0} および ρ_0 は圧延率0%(焼なましのまま)の試験片の降伏応力および転位密度で、 σ_{ys} および ρ は圧延加工を施した試験片の降伏応力および転位密度である。表1の降伏応力の値を用いると、20、40および60%圧延した試料の ρ はそれぞれ582個/mm³、987個/mm³ および1197個/mm³ と計算される。

ところで、十分に焼なましした鉄中における転位密度は、10⁷/cm²(10⁵/mm²)程度であり、表面に抜け出ている転位の間隔は3×10⁻³ mm程度である。材料の深さ方向にもこの間隔でトラップ源が存在するとすれば、実際のトラップ源密度は約3×10⁷ 個/mm³ と予想される。これに比べて、シミュレーションで用いた欠

図5 プリスタの形成・成長過程の模式図

陥密度をはるかに小さくした理由は、コンピュータの記憶容量の制限によるものであるが、後述のように、シミュレーションによって成長させたプリスタと実際に試料表面または断面で観察されるプリスタの数には大きな違いはない。このことは、材料中に仮に多数のトラップ源が存在し、それらに水素原子がトラップされてプリスタの核が多数発生したとしても、巨視的な大きさに成長できるプリスタの数は非常に少ないことを意味し、このような特性は、結果的には十分シミュレーションできているものと思われる。

(2) 水素原子の数 単位時間・単位面積あたりに材料表面に発生する水素の個数 J は、前報⁽⁶⁾で説明したように、ファラデーの電気分解の法則を用いて次式のように求められる。

$$J = 6.24 \times 10^{18} i_c \quad (4)$$

この式に、実験で用いた $i_c = 250 \text{ A/m}^2$ ($250 \times 10^{-6} \text{ A/mm}^2$) を代入すると、 J は $1.56 \times 10^{15} \text{ 個/(mm}^2 \cdot \text{s)}$ となる。シミュレーションにおける J を J_s で表すと、本研究では、 $i_c = 250 \text{ A/m}^2$ に対して、 $J_s = 0.5 \text{ 個/(mm}^2 \cdot \text{s)}$ を用いたので、シミュレーションにおける水素原子(水素粒子) 1 個は、実際の水素原子 3.12×10^{15} 個を代表してランダムウォークしていることになる。パーソナルコンピュータで実際の多数の水素原子のランダムウォークをシミュレーションすることはできないので、ここで用いた「水素粒子」は、多くの水素原子の中の一つの水素原子の拡散挙動を表す模擬体を意味しているにすぎない。

(3) ジャンプ頻度およびジャンプ距離 シミュレーションでは、水素粒子のジャンプ頻度 $\nu_s = 0.1 \text{ 回/s}$ とした。水素粒子の 1 回当たりのジャンプ距離 λ_s (mm/回) は、長時間のシミュレーションによっても水素粒子が試料厚さを突き抜けないように $\lambda_c = 0.032 \text{ mm/回}$ としたので、1 秒当たりのジャンプ距離 λ_s は $\lambda_s = \lambda_c \times \nu_s = 0.0032 \text{ mm/s}$ となる。

(4) プリスタの成長形態 プリスタが非常に小さいときは球状であるが、水素粒子が次々とプリスタ内に流入すると、表面に近いプリスタは直径 d 、厚さ b のだ円盤状に成長するものとし、しかも試料表面からプリスタまでの距離に無関係に、どのプリスタも同じように (d と b の関係が圧延率によって定まった一定の関係を保ちながら) 成長するものとする。プリスタ内の水素ガスを理想気体とすると、

$$PV = nRT \quad (5)$$

である。ここで、 P はプリスタ内の圧力、 n は水素ガスのモル数、 R はガス定数、 T は絶対温度、 V はプリスタの体積で、

$$V = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d}{2} \right)^2 \cdot \frac{b}{2} \quad (6)$$

である。次に、Bennett⁽⁶⁾らの結果によると、厚さ h のプリスタの内壁に圧力 P が加わるとき、 $2h/d \ll 1$ では、 $Pd^2 = C_1$ が、また $2h/d > 1$ では粗い近似で

$$P^2 d = C_2 \quad (7)$$

が成り立つ。プリスタの成長の初期 ($2h/d > 1$) を考えることにすると、式(6)および(7)より

$$PV = \frac{C_2}{d^{1/2}} \cdot \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d}{2} \right)^2 \cdot \frac{b}{2} \quad (8)$$

となるが、プリスタ内の水素ガスを理想気体と考えているので、式(5)および式(8)より次式が得られる。

$$C_3 d^{3/2} b = nRT \quad (9)$$

ここで、 $C_1 \sim C_3$ は定数である。

まず圧延率 0% の試料については、プリスタの厚さ b と直径 d の関係が、実験的に式(1)で表されるので、式(1)と式(9)から、

$$d_0 = C_4 n^{0.42}, \quad b_0 = C_5 n^{0.38} \quad (10)$$

となる(ここで C_4 および C_5 は定数である)。上述のように、プリスタが小さいときには球形であり、本来は球形の状態から計算しなければならないが、計算時間(コンピュータの容量)の関係でここでは 1 個の水素粒子が欠陥にトラップされたときのプリスタの形状はすでにだ円盤状とし、

$$d_0 = 0.03 N^{0.42}, \quad b_0 = 0.0077 N^{0.38} \quad (11)$$

にしたがってプリスタが成長するものとした。ここで、 N は欠陥にトラップされる水素粒子の数であり、式(11)の係数 0.03 は、この値であればシミュレーションにおいて $N=1$ のときのプリスタが CRT 画面上に十分大きく表示されることおよび実験においてプリスタとして識別できる最低の寸法が 0.03 mm 程度であることを考慮して決定した。

次に、圧延加工を施した試料は強度は大きいが破断伸びは小さく、しかも大きな異方性を有している。したがって圧延した試料では、板厚方向に垂直な方向(プリスタの成長方向)の靱性は低下していて、プリスタ内の圧力が同じでも、プリスタ成長に対する抵抗(破壊靱性値に相当する)は圧延しない材料のそれよりも小さく、プリスタの成長速度は圧延率が大きいほど大きくなると考えられる。そこで、プリスタが安定に成長するときには、式(7)すなわち $P \cdot d^{1/2}$ が材料によって定まる一定の値をとり、これがプリスタ成長抵抗を表すものとし、圧延率 0% の試料のプリスタ成長抵抗と圧延した試料のプリスタ成長抵抗の比を成長係数 α と定義した。ただし、プリスタ成長抵抗を計算したり実測したりすることは困難であるので、本研究で

は簡単のため成長係数 α が材料の破断伸びにのみ依存するとして、次のように定めた。

$$\alpha = \frac{P_0 d_0^{1/2}}{P d^{1/2}} = \frac{1}{3} \left(2 + \frac{\phi_0}{\phi} \right) \quad (12)$$

ここで ϕ_0 および ϕ は、それぞれ圧延率 0% の材料および圧延加工を加えた材料の破断伸びである。なお、この式の形は、理論的な根拠に基づくものではなく、圧延率 60% の場合のシミュレーション結果と実験結果が適合するように、適当に選んだものである。このようにすると、式 (5)、(6) および (12) より、

$$d^{1.5} = \alpha \cdot d_0^{1.5} \left(\frac{b_0}{b} \right) \quad (13)$$

となる。

圧延率 60% の試料に対しては、ブリスタの直径 d_6 と厚さ b_6 の関係が式 (2) のように実験的に得られているので、式 (2) および (13) から、

$$d_6^2 = 83 \alpha d_0^{1.5} b_0 \quad (14)$$

図 6 ブリスタ成長過程のシミュレーション(圧延率 0%)

図 7 ブリスタ成長過程のシミュレーション(圧延率 60%)

が得られる。これに式 (11) を代入して、

$$d_6 = 0.058 \alpha^{0.5} N^{0.51} \quad (15)$$

が、また式 (2) より

$$b_6 = 0.0029 \alpha^{0.25} N^{0.26} \quad (16)$$

が求められる。ちなみに、これらの式によると、圧延率 60% の試料については、ブリスタに流入する水素粒子が 1 個から 20 個に増加すると、ブリスタ内の圧力は約 1/2 に低下する。また、ブリスタ内に流入する水素粒子が 1 個から 20 個までの間では、圧延率 60% の試料のブリスタの体積は、圧延率 0% の試料のブリスタの体積の約 8 倍から 9 倍(圧力は約 1/8 から 1/9)であることになる。なお、図 3 によると、圧延率 20 および 40% の試料のブリスタの形状は、圧延率 60% の試料と同様非常に扁平である。そこで本研究では、圧延率 20 および 40% の試料においても、 d と b の関係が式 (2) で表されるとし、式 (15) および (16) の関係も、 α の値を式 (12) から計算して代入すれば、そのまま適用できるとしてシミュレーションを行った。

5.3 シミュレーションの結果 試験片表面に発生する単位面積当たりの水素の個数 $J_s = 0.5$ 個/($\text{mm}^2 \cdot \text{s}$)($i_c = 250 \text{ A/m}^2$ に相当)とし、チャージ時間 t_c を変化させることによりシミュレーションにより得られたブリスタの三次元分布および横断面透視の例を図 6 (圧延率 0%) および図 7 (圧延率 60%) に示す。

次に、3 個のランダム系列を用いて得られたシミュレーションの結果より、それぞれ直径の大きいブリスタ 3 個(合計 9 個)を選び、それらの平均直径 d_m を求め、 d_m とチャージ時間 t_c の関係を整理すると図 8 のようになる。この場合、表面近くに形成されたブリスタほど水素粒子が優先的に流入して大きく成長する。これら 3 個のブリスタすべてが、実際に実験で観察される表面を膨らませるようなものであるかどうかは明

図 8 水素チャージ時間とブリスタ直径の関係(シミュレーション)

らかではないが、本研究では簡単のため厚さ 0.4 mm の透視に含まれるすべてのブリスタの中から大きいものの 3 個を選んだ。また、シミュレーションで成長させたブリスタ直径 d_m の値が、実際にどのチャージ時間に相当するかは一義的に決まらないので、圧延率 0% の試料について、 $t_c=0.18$ ks の場合について実験から求まっている $d_m=0.046$ mm に、同じ条件についてシミュレーションで求めた d_m が一致するように時間軸を決めて図を描いた。このような操作は、 d_m と t_c の関係が両対数グラフで表すことができる場合には可能である。図 4 に示した実験結果を図 8 中に細線で示すがシミュレーション結果と実験結果はかなりよく一致している。

次に、図 9 は、圧延率 0% および 60% の圧延材について、材料中に存在するブリスタの直径が、板厚方向にどのように分布しているかを、シミュレーション結果(ブリスタの位置と大きさは一定時間ごとにすべて記憶されている)から求めた例である。圧延率 0% の場合には、材料中の欠陥数が少なく、水素粒子はほとんどトラップされることなく材料内部へ侵入するので、表面近傍におけるブリスタ直径は小さいが、その代わり材料のかなり内部までブリスタが存在している。一方、圧延率 60% の場合には材料中の欠陥数が多いので、水素粒子は表面近傍の欠陥によってトラップされやすく、ブリスタの成長係数も大きいので、短時間でも表面近傍のブリスタが大きく成長し、逆に内部ではブリスタが形成されにくくなっている。実物との対比は行っていないが(試料を 0.03 mm ずつ研磨してブリスタの分布を調べる作業は困難である)、このよう

図 9 ブリスタ直径の板厚方向分布(シミュレーション)

なシミュレーションは、損傷が材料内部へどの程度の範囲まで進行しているかを予測するのに役立つと思われる。

なお、本研究では、トラップ源密度と成長係数の両方の因子を考慮することにより圧延加工材のブリスタ成長挙動をシミュレーションしたが、片方の因子のみでは実験結果を説明できない。図 10 は、トラップ源密度のみを 62.5 個/mm² (圧延率 $C_w=0\%$) ~ 1197 個/mm³ ($C_w=60\%$) と変化させ、圧延率によらず成長係数 $\alpha=1$ ($C_w=0\%$ の場合に相当) と一定にしてシミュレーションした結果である。この図によると、チャージ時間とブリスタ直径(大きいものの 3 個の平均値)の関係は、トラップ源密度(圧延率)によってあまり変化していない。すなわち、シミュレーション結果は、トラップ源密度がブリスタの大きさよりも、むしろ表面から内部へ向かうブリスタの分布形態に大きく影響し、成長係数は表面近傍のブリスタの大きさに影響することを示している。したがって、各種材料の水素誘起割れにおけるブリスタ成長挙動は、材料内部のトラップ源密度、ブリスタ成長抵抗(破壊靱性値に対応する)、水素の拡散係数(ジャンプ頻度)によって決まると考えられる。

以上、このようなコンピュータシミュレーションにより、図 6 および 7 に示したように、表面および内部における材料の損傷形態を直接目で見える形で予測できるとともに、図 9 に示したように材料内部のブリスタの分布を推定することができる。シミュレーションで用いた式および数値には多分に任意性が含まれているが、シミュレーション結果は材料中の欠陥密度が異なるときのブリスタ成長挙動を半定量的に表現しており、このような手法は、複雑な金属組織を有する実用

図 10 ブリスタ成長係数が圧延率によらず一定 ($\alpha=1$) としたときの水素チャージ時間とブリスタ直径の関係(シミュレーション)

材料のプリスタ成長挙動の解析にも十分適用できると考えられる。

結 論

圧延加工を施した工業用純鉄(SUYP1)試料に、硫酸水溶液中で電解水素チャージし、プリスタの発生および成長挙動を調べた。また、金属中をランダムウォークしている水素が転位にトラップされるとプリスタが形成されるとして、コンピュータシミュレーションを行い、次の結論を得た。

(1) 圧延していない試料では、プリスタは粒内または粒界で発生し、結晶粒界を横切って成長する。圧延加工を施した試料では、プリスタは滑り帯または粒界で発生し、滑り帯に沿って成長するか粒界に沿って進む。

(2) プリスタの直径は、水素チャージ時間が長いほど、また圧延率が高いほど大きい。圧延率の増加による転位密度の増加およびプリスタ成長速度の増加

を考慮したシミュレーションにより、圧延率の異なる試料のプリスタの成長過程を表現できるとともに、表面および内部におけるプリスタの形態および分布を視覚的に推測できる。

終わりに、実験に熱心に協力された小笠原有三君(当時学生、現在：安田火災海上保険)および試験片の作製でお世話になった広田秀徳技官に感謝する。

文 献

- (1) 今中・田中, 日本金属学会会報, **21-7** (1982), 551.
- (2) 田中・腰塚, 金属の割れ・破壊, (1979), 115, 経営開発センター出版部.
- (3) 高橋・竹山・原, 日本金属学会誌, **43-6** (1979), 492.
- (4) Shewmon, P. G., *Metal. Trans.*, A, **7-2** (1976), 279.
- (5) 石黒, 鉄と鋼, **73-1** (1987), 34.
- (6) 中佐・鎌田・劉, 機論, **56-529, A** (1990), 1962.
- (7) 幸田, 金属物理学序論, (1971), 279, コロナ社.
- (8) Bennett, S. J., Devries, K. L. and Williams, M. L., *Int. J. Fract.*, **10-1** (1974), 33.