影響を調査し, 短時間の後熱で高い延性を得るための条件を明らかにした。主なる結果は次の通りである。

1) 供試 13Cr 鋳鋼溶接部の延性を十分に高めるには少なくとも 600℃ 程度の後熱が必要であり, この場合の適正保持温度は次項 2) に記したごとくいずれも母材の M_s 点 (310~350℃) よりも低い。

2) 適正保持温度は母材(A)および(C)では 200℃ 以下, 母材(B)および(D)では 250℃ 以下が適当である。

3) 溶接部の延性に及ぼす保持温度の影響は大きく, 保持温度を母材の M_s 点付近またはそれ以上とした場合では 600℃ 以上の後熱を行なっても延性の増加はほとんど得られない。

4) 母材のマルテンサイト変態温度とビード曲げ試験結果との関係を検討した結果, 適正保持温度は次のように表わすことができる。

適正保持温度 $\leq$ 母材の M_s 点 (℃) - 100

5) 適正保持温度における HAZ のマルテンサイト量は約 80% 以上となる。

4) C 量が比較的少ない母材(B), (C)および(D)では適正保持温度にした場合 400℃ 程度の後熱でも HAZ の延性

増加が認められる。

5) 母材(B)および(C)について恒温変態図を作成し, 溶接施工条件との関係を検討した結果, HAZ のオーステナイト相は 700℃, 10分間の恒温保持 (後熱) によりわずかに恒温変態するが, とくに延性向上の効果は認められない。

参 考 文 献

- 1) 安藤: Cr 系不銹鋼板の溶接性 (第 1 報), 本誌, 21-9 (1952), 247-254
- 2) 安藤: Cr 系不銹鋼板の溶接性 (第 2 報), 本誌, 22-3 (1953), 83-89
- 3) 朝倉, 和知: 13Cr 鋳鋼の溶接性 (第 1 報), 本誌, 48-5 (1979), 332~337.
- 4) 朝倉, 和知: 13Cr 鋳鋼の溶接性 (第 2 報), 本誌, 48-7 (1979), 515~519.
- 5) S. Asakura, T. Nemoto, K. Watanabe; Notch Toughness of Simulated Heat-Affected Zones of 13Cr Cast Alloy Steel, IIW, Doc. IX-578-68, (1968).
- 6) T. Nemoto, K. Watanabe, S. Asakura; Notch Toughness of Simulated Heat-Affected Zones of 13Cr Alloy Steels, IIW, Doc. IX-630-69, (1969).
- 7) I. Sejima, S. Asakura; Notch Toughness of Simulated Heat-Affected Zones of 13Cr-Ni Cast Steel, IIW, Doc. IX-881-74, (1974).

活量を変数とする物質拡散式の検討*

百合岡 信 孝** 中 村 治 方**

Investigation of the Mass Diffusion Equation with Activity as a Variable*

by Nobutaka Yurioka**, Harumasa Nakamura**

The diffusion equation by which the local accumulation or segregation of mass can be analyzed is of non-Fickian type. Its equation form is not so simple as that of Fickian equation and it is, thus, difficult to solve mass segregation problems, especially in analytic manner.

If the activity of diffusing mass instead of the concentration is taken as a variable in the equation the diffusion equation can be expressed by a very simple form as: $\partial a / \partial t = \gamma \nabla (D / \gamma \rho a)$. In this equation the activity coefficient γ is a product of γ_0 and γ_p , which represent the chemical potential term and kinetic potential term, respectively.

The form of this diffusion equation is as same as that of heat conduction, γ being equivalent to a product of density and specific heat and D/γ equivalent to heat conductivity. It follows that the solution for the mass diffusion involving the local accumulation can be easily given by looking into the analytical solutions of heat conduction. More complicated problems such as hydrogen accumulation in the weldments can benumerically solved by making use of heat transfer computer programs.

*原稿受付 昭和53年12月14日 (昭和53年度秋季全国大会にて発表)

**正 員 新日本製鉄(株)製品技術研究所 Member, Nippon Steel Products R & D Labos

1. 緒 言

鋼材の水素割れや鋼溶接部低温割れ現象を拡散性水素挙動の面から解析するために、その基礎となる拡散方程式と物理定数の検討がなされてきた¹⁻⁴⁾。これらの方程式は歪集中部など局所への水素集積を取り扱うことのできる non-Fickian 式であり、Fick の第2法則のように単純な型式で表現されない。したがって、これらの方程式を用いて鋼中水素拡散を解析する際、解析解はもちろん数値解析による場合でも簡単ではなかった。

本研究は、物質拡散の駆動力はポテンシャルこう配であることに立脚し、濃度でなくて活量(ポテンシャル)を変数として拡散方程式の単純化を計り、とくに複雑な溶接部の水素拡散集積の動的挙動の解析に役立てようとするものである。

2. 鋼中水素拡散方程式

圧力(P)および化学ポテンシャル(μ)こう配が同時に存在する場合の2成分系の拡散流束(J)は、一般に次式で与えられる⁵⁾。

$$J = -\frac{Dc}{RT} \nabla (pV^* + \mu) \quad \dots\dots (1)$$

D : 拡散物質の拡散係数

c : 拡散物質の濃度

V^* : 拡散物質と拡散媒質の比容積の差

R : ガス定数

鋼中水素(拡散物質)の μ (活動度)は、鋼(拡散媒質)の空隙の度合、すなわち塑性歪量とか組織に依存し、次式で与えられる。

$$\mu = \mu_0 + RT \ln \gamma_0 c \quad \dots\dots (2)$$

γ_0 : 歪、組織などによる活量相互作用係数

(1)式において、 PV^* も μ もポテンシャルなので、

$$\mu' \equiv PV^* + \mu \quad \dots\dots (3)$$

と置き換え、 μ' を圧力項も含めた化学ポテンシャルと考える。活量(a)も活量係数(γ)も圧力項の影響が含まれるものとする、 μ' は次のように表わされる。

$$\mu' = \mu_0 + RT \ln a \quad \dots\dots (4)$$

ただし、 $a = \gamma c$

(2)、(3)、(4)式を比較することにより、 γ は次のように与えられる。

$$\gamma = \gamma_0 \cdot \gamma_p \quad \dots\dots (5)$$

ただし、 $\gamma_p = \exp(PV^*/RT)$

すなわち、 γ_p は圧力による活量相互作用係数である。

一方、Gibbsの自由エネルギーより、

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \mu_0 - \mu' = -RT \ln \gamma c$$

であるので、平衡状態の水素吸蔵量(C_{eqb})は、

$$C_{eqb} = \frac{1}{\gamma} c_0 \exp(-\Delta H/RT) \quad \dots\dots (6)$$

ただし、 $c_0 \equiv \exp(\Delta S/R)$

と与えられる。

ここで、 $c_0 \exp(-\Delta H/RT)$ を、完全焼鈍された純鉄の水素溶解度と考えると、(6)式の関係から、 γ は鋼の組織、加工歪量、圧力などが変わった時の水素吸蔵量の変化を表わすパラメータとみなされる。G. Lange⁶⁾は鋼の加工歪量を変えて吸蔵水素量を測定しており、この実験結果を純鉄水素溶解度⁷⁾と比較することにより、鋼中水素の組織・歪による活量相互作用係数は、次式で与えられる³⁾。

$$1/\gamma_0 = 1 + 0.1228 v_{pore} \exp(6733/RT) \quad \dots\dots (7)$$

ここで、 v_{pore} はマイクロボイド率と称され、Langeらは水素がマイクロボイドにトラップされると考えたことによる。 v_{pore} は塑性加工後の密度(ρ)を純鉄の ρ_0 と比較することにより与えられる。

$$v_{pore} = 0.001 + (\rho_0 - \rho)/\rho_0 \quad \dots\dots (8)$$

また、密度と塑性歪量の関係から、寺崎⁸⁾によれば、 v_{pore} は相当塑性歪 ϵ_p の関係として与えられる。

$$v_{pore} = 0.0023 + 0.36 \epsilon_p \quad \dots\dots (9)$$

Fig. 1 Metallurgical structure and void volume of steel.

鋼の v_{pore} は加工歪量によってばかりでなく、Fig. 1に示すように鋼が熱影響を受けて組織変化しても変化する⁹⁾。

一方、雰囲気の水素分圧が変わると鋼の水素吸蔵量は変わるが、鋼の内部圧力(負の平均直応力)が変わった場合に顕著に水素吸蔵量が変化したという実験事実はないので、本解析においては $\gamma_p \approx 1.0$ とする。

以上で、鋼中水素の活量係数に関する評価が終了し、

つぎに, 物質拡散方程式を検討する.

物質収支則は次式で与えられる.

$$\partial c / \partial t = -\nabla \cdot \mathbf{J} \quad \text{.....(10)}$$

(10) 式に, (1) と (4) 式を代入して,

$$\partial c / \partial t = \nabla \cdot (Dc/RT) \nabla \mu' \quad \text{.....(11)}$$

μ' の定義式 (4) を微分して,

$$\nabla \mu' = (RT/a) \nabla a$$

これを (11) 式に代入すると,

$$\partial c / \partial t = \nabla \cdot (D/r) \nabla a \quad \text{.....(12)}$$

(12) 式の両辺に r をかけて, r が時間に依存しないとすれば, (13) 式のように活量 a を変数とする物質拡散方程式に整理される.

$$\frac{\partial a}{\partial t} = r \nabla \cdot \left(\frac{D}{r} \nabla a \right) \quad \text{.....(13)}$$

3. トラップサイトへの水素集積解析解

前節で導かれた (13) 式の物質拡散方程式は熱伝導方程式と同型式であるので, 熱伝導解を用いて水素拡散集積挙動が解析できることを示している. 解析例として, 結晶粒界 (無限広さの中の $2l$ の巾を有する) のようなトラップサイトへの水素集積問題を考える.

簡単のために, マトリックスを α 相としトラップサイトを β 相とする. 例えば, 温度 T_1 で α 相と β 相で濃度が平衡していた状態から急に温度 T_2 へ冷却すると平衡関係が破れ, β 相への水素流入または流出が起る. ここで, 温度 T_1 で, α 相の濃度 $c_{\alpha 0}$ と β 相の濃度 $c_{\beta 0}$ が平衡し, 温度 T_2 で平衡状態に達するまで長時間経過後の α 相, β 相での濃度をそれぞれ $c_{\alpha \infty}$, $c_{\beta \infty}$ とする.

Nernst の分配係数 χ を用いれば, 以上の平衡関係は次のようになる.

$$\chi_1 = c_{\beta 0} / c_{\alpha 0} \quad (T = T_1; T = T_2, t = 0)$$

$$\chi_2 = c_{\beta \infty} / c_{\alpha \infty} \quad (T = T_2, t = \infty)$$

2 相が互いに飽和溶解度に達している時は平衡状態にあるから, (6) 式を用いて次の関係が得られる.

$$\chi = r_{\alpha} / r_{\beta} \quad \text{.....(14)}$$

以上の拡散問題は, Fig. 2 (右) に示す問題を解くことに帰する. これは, 密度, 比熱, 熱伝導率, 初期温度が異なる 2 物質間の熱伝導問題と同じであり, Luikov⁹⁾ により解は与えられている. この熱伝導解から, 活量に変換し最後に濃度に置き換えると, β 相 ($-l < X < l$) での濃度分布は次のようになる.

$$\frac{c_{\beta}}{c_{\beta 0}} = 1 + \frac{\chi_2 - 1}{1 + \chi_2 \sqrt{\frac{D_{\beta}}{D_{\alpha}}}} \sum_{n=1}^{\infty} (-h)^{n-1} \left\{ \operatorname{erfc} \left(\frac{(2n-1)l - X}{2\sqrt{D_{\beta}t}} \right) + \operatorname{erfc} \left(\frac{(2n-1)l + X}{2\sqrt{D_{\beta}t}} \right) \right\} \quad \text{.....(15)}$$

Fig. 2 Mass accumulation at trapping site and corresponding change in activity.

$$\text{ただし, } h = (1 - \chi_2 \sqrt{D_{\beta}/D_{\alpha}}) / (1 + \chi_2 \sqrt{D_{\beta}/D_{\alpha}})$$

この問題は, $2l$ の巾を小さくすれば粒界偏析問題と考えることもできる. McLean¹⁰⁾ は, 物質収支の関係から簡易化して別の方法でこの問題を解いており, その解は次のように与えられている.

$$\frac{c_{\beta}}{c_{\beta 0}} = 1 + \left(\frac{\chi_2 - 1}{\chi_1} \right) \left\{ 1 - \exp \left(\frac{D_{\alpha} t}{\chi_1^2 l^2} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{\sqrt{D_{\beta} t}}{\chi_1 l} \right) \right\} \quad (16)$$

(15) 式と (16) 式の解を用いて, 700°C から T_2 (0 ~ 200°C) へ焼入れた場合のトラップサイトへの集積挙動を計算した結果を Fig. 3 に示す. ただし, 水素トラップサイト ($2l = 1$ mm) とマトリックスの v_{pore} をそれぞれ 1% と 0.1% とし, Fig. 3 の実線で示される集積曲線は (15) 式の $X = 0$ すなわちトラップサイト中央での値である.

各温度の χ は (7) 式と (14) 式で与えられ, α 相と β 相での拡散係数 D は, 活量ポテンシャル連続条件³⁾ に

Fig. 3 Hydrogen accumulation at trapping site at various temperatures.

より与えられた次の値を用いている。

$$D=0.00140 \cdot \gamma \cdot \exp(-3200/RT) \quad \dots\dots(17)$$

Fig. 3 の計算結果が示すように、熱伝導解を利用しての水素集積解と McLean の物質収支から求めた別の方法による解とはほぼ一致することから、(13) 式の活量を変数とする物質拡散方程式は物質拡散集積解析に有効であることが確かめられた。

4. 溶接部水素拡散集積の数値解析

組織、塑性歪および応力の影響が γ に組み込まれた、(13) 式の物質拡散方程式は γ が時間依存しないときのみ成立し、荷重がかかって塑性変形が進行したり溶接部のように温度が急激に変化する場合には、 γ が時間に依存するので (13) 式で直接解くことはできない。

このような場合、有限差分法など数値解析による必要があるが、計算のステップ毎に (Δt 時間経過毎に)、活量 a を、 $\gamma_{i+\Delta t}/\gamma_i$ ずつ修正していかなければならない。これは、活量は必ずしも保存されないが、質量は保存されることに基づいている (Appendix I)。

APPENDIX I

活量係数が時間依存する場合の物質拡散差分近似式

体積 V_i の要素 i が j 個の要素に囲まれ、要素 i と j の間の平均拡散係数、平均活量係数、界面の面積、節点間の距離を、それぞれ $\bar{D}_{ij}$, $\bar{\gamma}_{ij}$, A_{ij} , d_{ij} とすると、要素 i での物質収支は次式で与えられる。

$$V_i \{c_i(t+\Delta t) - c_i(t)\} = \Delta t \sum_j \frac{\bar{D}_{ij}}{\bar{\gamma}_{ij}} \frac{a_{ij}(t) - a_i(t)}{d_{ij}} A_{ij} \quad \dots\dots(18)$$

(18) 式の左辺は Δt 時間の質量増加を、右辺は界面を通しての流入量の合計を表わす。

活量係数が時間依存する場合、(18) 式を活量表示すると次のようになる。

$$V_i \left\{ \frac{a_i(t+\Delta t)}{\gamma_i(t+\Delta t)} - \frac{a_i(t)}{\gamma_i(t)} \right\} = \Delta t \sum_j \frac{\bar{D}_{ij}}{\bar{\gamma}_{ij}} \frac{a_{ij}(t) - a_i(t)}{d_{ij}} A_{ij}$$

したがって、

$$a_i(t+\Delta t) = \frac{\gamma_i(t+\Delta t)}{\gamma_i(t)} \left\{ a_i(t) + \frac{\Delta t \gamma_i(t)}{V_i} \sum_j \frac{\bar{D}_{ij}}{\bar{\gamma}_{ij}} \frac{a_{ij}(t) - a_i(t)}{d_{ij}} A_{ij} \right\} \quad (19)$$

一方、(13) 式を差分近似式で表わすと、

$$\frac{a_i(t+\Delta t) - a_i(t)}{\Delta t} = \gamma_i(t) \sum_j \frac{\bar{D}_{ij}}{\bar{\gamma}_{ij}} \cdot \frac{a_{ij}(t) - a_i(t)}{d_{ij}^2}$$

$V_i = \sum d_{ij} \cdot A_{ij}$ なので、

$$a_i(t+\Delta t) = a_i(t) + \frac{\Delta t \gamma_i(t)}{V_i} \sum_j \frac{\bar{D}_{ij}}{\bar{\gamma}_{ij}} \cdot \frac{a_{ij}(t) - a_i(t)}{d_{ij}} A_{ij} \quad \dots\dots(20)$$

となる。すなわち、活量係数が時間依存する場合の活量による拡散差分近似式 (19) は、(13) 式の差分近似式を $\gamma_i(t+\Delta t)/\gamma_i(t)$ で補正する形になっている。これは、活量は必ずしも保存されないことを示している。

溶接部の水素拡散集積の解析例として、50mm 板厚の 45° レ開先の 30 KJ/cm の手溶接ルートパス溶接部の拡散性水素挙動の計算を行なう。有限差分法のための要素分割の方法を Fig. 4 に示す。Fig. 1 に示すように溶接熱影響部の組織変化により v_{pore} は上昇すると考えられ、融合線では 0.4%，熱影響部では 0.15% だけ母材より高い v_{pore} を与えた。また、溶接ルート部は拘束状態にもよるが塑性歪集中しており、 $\bar{\epsilon}_p$ が他の場所より 0.15% より高く、(9) 式により v_{pore} がさらに 0.5% 高くなっているとした。したがって、Fig. 4 の各位置での v_{pore} は溶接金属と母材で 0.1%，熱影響部で 0.25%，融合線で 0.5%，ルート部で 1% である。

Fig. 4 Nodal point configuration for finite difference analysis.

初期条件として、溶接終了凝固直後の溶接金属部の拡散性水素量を 1.0 とし、その他で 0 とした。境界条件として、溶接金属および母材と外気表面で水素は容易に放出されるとした。各場所の拡散係数は (17) 式により与えられる。予熱温度が変わって溶接後の冷却速度が異なる場合の水素拡散集積挙動を計算するが、その冷却曲線は電気ヒーター加熱の実測値を基に、溶接金属と母材部に温度差が見られる高温部では移動点熱源の解析解³⁾で一部補正したものを用いている。

Fig. 5 と Fig. 6 に、ルートパス溶接部の水素濃度分布の計算例を、予熱なしの場合と予熱 200℃ の場合でルート部水素濃度がピークに達したときについて示した。

Fig. 7 に、溶接ルート部 (ルートから融合線に沿って 0.75mm 入った所) の水素濃度過渡変化とそれに対応する溶接部冷却曲線を示した。この解析結果では、予熱温度が高くなるとともに、ルート部に集積する水素量ピーク値は低下することが示される。これは、予熱することにより 100℃ までの冷却時間が長くなって水素放出が進

Fig. 5 Hydrogen distribution at weld (not preheated).

Fig. 6 Hydrogen distribution at weld (preheated to 200°C).

Fig. 7 Change in hydrogen concentration at weld root after welding.

み, 水素集積が始まり出す 100°C に達した時には溶接部の水素が減ってしまうことによることを, 冷却途中の計算結果が示している。

以上の結果は, 応力こう配 (静水圧こう配), 相当塑性歪こう配および水素濃度こう配を考慮した拡散方程式を, 直接差分式に展開して数値解析した寺崎ら⁴⁾の水素集積曲線と類似し, 少なくとも水素集積が最大になる時期は一致している。このように, (13) 式の活量を変数とする拡散式を基礎にした数値解析方法によって, 物質拡散集積の計算が可能である。すなわち, 既存の熱伝導プログラムを用いて, 最初に活量について解き, 後に濃度に変換することにより, 複雑な物質拡散集積挙動が解析できる。ただし, 活量係数 (熱伝導では密度×比熱に相当) が時間依存する場合は, 計算ステップごとの若干の修正が必要である。

5. 結 論

物質拡散流束に影響する応力, 塑性歪, 拡散媒質の冶金組織の効果をすべて活量係数 (γ) に取り込んだ, 活量 (a) を変数とする, 以下に示す物質拡散方程式を導いた。

$$\frac{\partial a}{\partial t} = \gamma \nabla \cdot \frac{D}{\gamma} (\nabla a)$$

これは熱伝導方程式と同型式なので, 熱伝導解析あるいは熱伝導プログラムを用いて活量について解き, 後に濃度に変換することにより, 溶接部水素集積や粒界偏析などの物質拡散集積挙動の解析ができる。

参 考 文 献

- 1) H. P. Van Seeuwen; "The Kinetics of Hydrogen Embrittlement: A Quantitative Diffusion Model", Engineering Fracture Mechanics, Vol. 6 (1974), 141-161.
- 2) 菊田, 落合; "鋼中の塑性域への水素拡散集積に関する研究 (軸対称問題について)", 第58回溶接冶金委員会資料, WM-550-74 (1974)
- 3) 小平, 矢竹, 百合岡; "鋼中水素拡散と集積の数値解析および溶接部への応用, 本誌, 43-9 (1974), 69~78
- 4) 寺崎, 山下; "単層溶接部の局部水素濃度におよぼす溶接諸条件の影響", 第49回溶接構造委員会資料, WD-28-77 (1977)
- 4) 浅野; 物質移動論, 共立出版 (1976), p. 123
- 6) G. Lange, W. Hofman; "Relation between Hydrogen Up-take and Corrosity in Iron", Arch. Eisenhüttenwes., Vol. 37(1966), No. 5, 391-397
- 7) G. Phragmen; Järnknot. Ann., Vol. 128 (1944), 537
- 8) 新日鉄社内資料
- 9) A. V. Luikow; Analytical Heat Diffusion Theory, Academic Press (1968), p. 422
- 10) D. McLean; Grain Boundary in Metals, Oxford Press (1957), p. 132