

水素が鋼の機械的性質に及ぼす影響*

(所謂水素脆性に就て)

(日本鐵鋼協會第 20 回講演大會講演 昭和 13 年 10 月)

萩 原 巖**

INFLUENCE OF HYDROGEN UPON MECHANICAL PROPERTIES OF STEEL.

(On the so-called "Hydrogen Brittleness")

Iwao Hagiwara.

SYNOPSIS:—The author made experiments on the influence of hydrogen upon the mechanical properties of steel at normal and high temperatures, and attained the following results:—

The hydrogen brittleness, when the steel absorbed hydrogen is suddenly cooled at a temperature below the transformation point, varies as the structure of the steel. That of the coarse-grained structure, which cooled in furnace from 1,200°C, is the most brittle in comparison with those quenched and tempered or furnace-cooled from 830°C. In each case, however, there is no change in the tensile strength and also no influence of hydrogen appears in the impact tension test.

In the case that the steel containing hydrogen is quenched at a temperature above the transformation point, the tensile strength and the contraction of area decrease considerably, which results in easy quenching cracks and also the hydrogen brittleness appears in the impact tension test.

The experimental results at high temperature show that when the hydrogen is dissolved within the dissolution limit the brittleness does not occur at that temperature.

Even if the hydrogen is excessively absorbed at a high temperature, the hydrogen brittleness does not appear at and above the blue-short temperature.

緒 言

鋼に水素を吸収させるには二通りの方法がある。即ち試片を常温に於て酸中に浸漬するか、又は試片を陰極にして稀薄酸又は中性鹽中で電解して吸収させる方法と、高温度の水素氣中に加熱して吸収させる方法である。

本研究に於ては後者の方法によって與へられた水素の影響について實驗したものである。高温度で吸収された水素の常温の機械的性質に對する影響については、Heyn¹⁾、Bardenheuer & Ploum²⁾、Drescher & Schäfer³⁾、太田氏⁴⁾等の實驗がある。特に太田氏は大型鋼材の内部に残留してゐる水素による脆性を問題とし、水素脆性に對する鍛鍊の影響や、焼鈍の影響及び白點と水素脆性の關係等を種々實驗してゐる。

しかし高温度で吸収した水素の呈する脆性は同一成分の鋼でも、その組織状態によつて異なるのであらう。また高温度の材力に對して如何なる影響があるかについても不明である。此等の問題は多少白點の成生原因に關聯するとこ

ろもあると考へ實驗を行つたものである。

I 常温の機械的性質に及ぼす水素の影響

常温以上の様々の温度に於て試料を水素と窒素氣中に加熱し、これを急冷して引張試驗及び衝擊試驗を行つた結果について述べる。加熱温度を様々に擇んだのは後に述べる。高温の材力に及ぼす水素の影響に關する實驗の參考に供するためである。

試料：試料の成分は次の如き酸性平爐製 Ni·Cr 鋼である。

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu
0.30	0.25	0.45	0.025	0.011	3.32	0.76	0.06

この材料から1吋徑の丸棒を鍛造し、これに次の様な3種類の熱處理を施した。

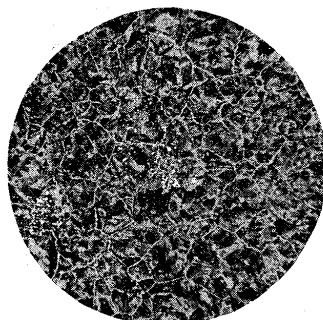
- (1) 1,200°C 爐冷 (1,200°C より 850°C までは自然爐冷とし 850°C 以下は 0.5°C/min の冷却速度とす)。
- (2) 830°C 爐冷 (830°C より 0.5°C/min の冷却速度とす)。
- (3) 焼入焼戻 (830°C 油冷, 680°C 油冷)
- (1) の熱處理は特に大型鍛材か、鍛鍊温度から徐冷さ

** 日本製鋼所室蘭製作所

* 本報告は日本學術振興會第 19 小委員會に提出したる研究の一部である。

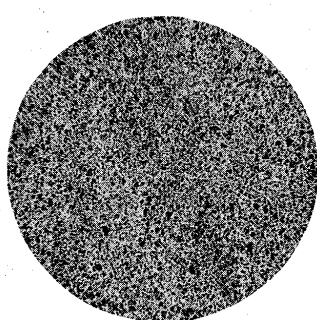
第 1 圖

1,200°C 冷却 ×150 ×0.63



第 2 圖

830°C 冷却 ×150 ×0.63

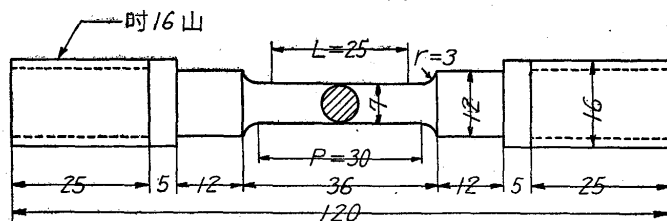


れた場合に近い組織を與へるために擇んだものであって、(1)と(2)の顯微鏡組織を比較して示せば第1圖及び第2圖の如く、1,200°C 爐冷の結晶粒は極めて粗くなつてゐる。

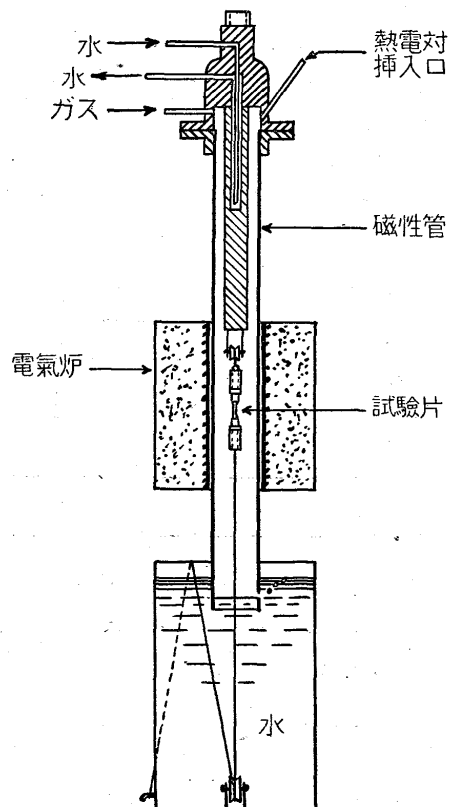
變態點以上の加熱温度に對しては初めの熱處理を異にする必要がないと考へ、830°C 爐冷の試料のみを用ひることとした。

實驗方法： 引張試験片の形状は第3圖の如くである。

第 3 圖



第 4 圖



また衝擊引張試験片はシャルピー型の標準形状のもの（直徑 6mm）を用ひた。ガス中にて試験片を加熱する方法は第4圖の略圖の如き装置により、加熱後外氣に觸れることなく水中に落下する様になつてゐる。

水素或は窒素は内徑 4cm、長さ 60cm のポーセレン管の上部に導かれ、これより下方に流れて管の下端の小孔から水中に氣泡となつて逃げる。ポーセレン管の上端に鐵製のフランジをピセイにて取付け、フランジとカバーの間はゴムのパッキングを入れてボルト締めにし、フランジ附近及び内部の棒を冷却するため水を流通させておく。試験片は滑車を通して爐内に吊され必要に應じて落下し得る様になつてゐる。

水素の水分及び酸素を除くためにポンベからの水素を順次濃硫酸を入れた洗瓶、五酸化磷とガラス綿を交互に填めた管、約 650°C に加熱された白金石綿を填めた管、五酸化磷とガラス綿を填めた管及び濃硫酸の洗瓶等を通過する様にした。窒素の場合は上記白金石綿管の代りに銅網を填め約 800°C に加熱されたる管を用ひた。

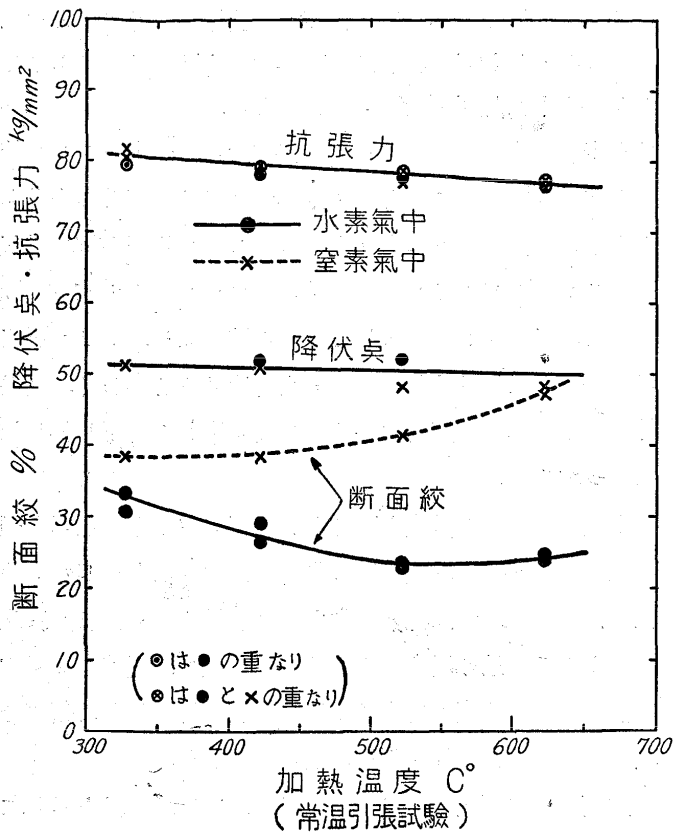
加熱には先づ所要のガスを冷間にて 1 時間以上通じて空氣と置換し、次にガスを通じた爐温度を徐々に上げ所要温度に達してから更に 1 時間半保つこととした。此の時間で大體水素を飽和状態に近く吸収するものと想像する。

試験片の温度はポーセレン管の上端から導入された 0.5mm のクロメル-アルメル熱電對を試験片中心の表面に接觸させる様にして測定し別に軸方向に中央迄孔を穿けた試験片に對する内部と表面の温度差を用ひて補正を行つた。試験片の温度分布については平行部分の中央と兩端の 3ヶ所に、表面から孔を穿けて測定を行つて見たが、その温度差は僅少で問題にならない程度であつた。

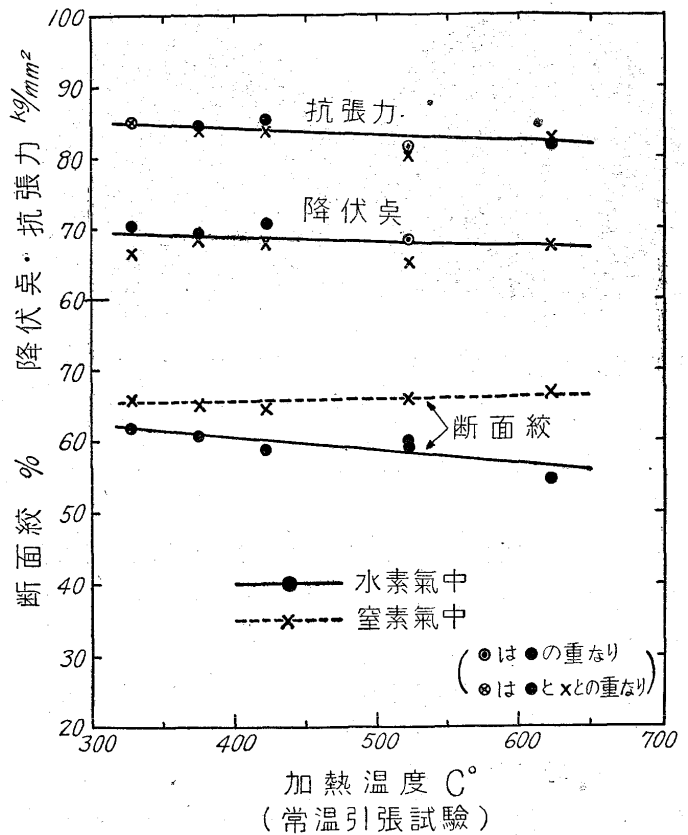
試験は各温度で 1 回宛としたが、不審と思はれる點は繰り返して實驗した。

變態點以下の温度の場合： 先づ變態點以下の温度で加熱した場合の熱處理 (1)、(2) 及び (3) に對する實驗結果を第 5 圖 第 6 圖及び第 7 圖に示した。いづれの熱處理の場合も加熱温度の増加と共に水素氣中のものの斷面絞は減少するが、窒素氣中のものは不變か或ひは反對に増加してゐる。中でも 1,200°C 爐冷を受けた組織の粗いものが最も水素脆性が著しい。しかるに抗張力と降伏點には水素と窒素の差がない。抗張力と降伏點に變化なしに脆くなるどころから考へると、水素は鋼の變形抗力には影響せずその破斷力を低下させる如く作用するものであると言ふこ

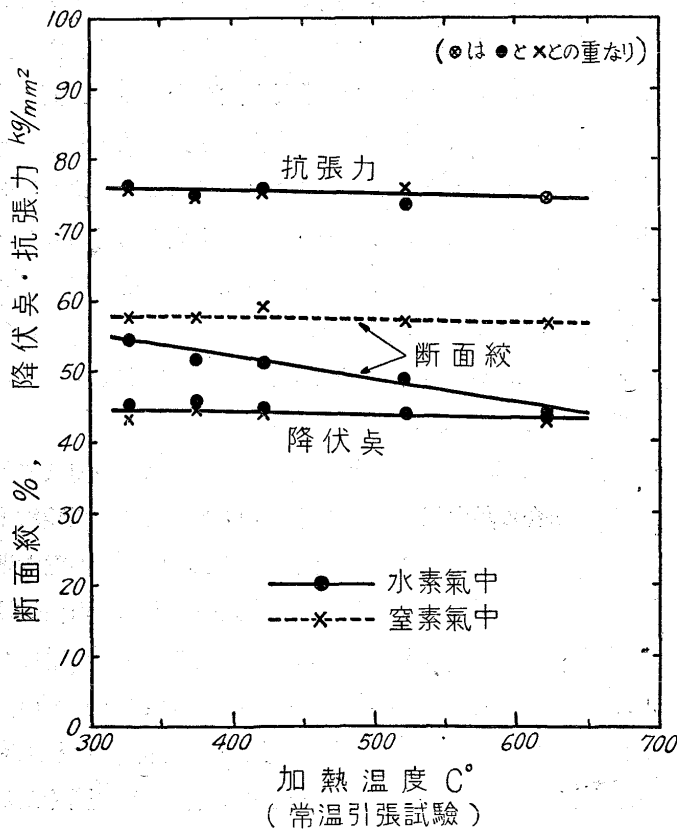
第5圖 1,200°Cより爐冷せるもの



第7圖 830°C油焼入 680°C 焼戻油冷せるもの



第6圖 830°Cより爐冷せるもの



とが出来る。

組織によって水素の影響が異なるのは吸収する水素の量が異なるからではないかとも考へられるので水素の分析を行つて見た。但し茲に用ひた形の試験片では水素分析には餘りに小さ過ぎるので、別に直径 10mm, 長さ 100mm の圓柱状の試片を用ひて分析に供した。直径が大きいの引張試験片の場合より水素の吸収は幾分少ないであらうと想像される。實驗の結果は第 1 表に示す如く、組織による

第 1 表

650°C 水素氣中に 1 時間半
加熱水冷せる試料の水素量

熱處理	水素量 cc/100g
1,200°C 爐冷	1. 0.96
	2. 1.06
830°C 爐冷	1. 0.91
	2. 1.39
焼入戻	1. 0.88
	2. 1.20

水素量の差は認められなかつた。この平均は 1.07 cc/100g になるが、この値は純鐵の同一温度に於ける水素の吸収量 1.55 cc/100g に比べると少々少ない。尚ほ窒素氣中で加熱せる試片の水素量は 0.11 cc/100g と測定せられたから實際上水素は無いものと見做れる。

變態點以上の温度の場合： 720°C に加熱した場合は

水素氣中加熱のものに對しては悉く水冷によつて縦方向に焼割が生じた。そのため引張試験成績は正確な値を得られなかつたが、縦方向の疵は餘り抗張力には影響ないと考へられるので参考迄に示すと第2表の實驗1の如くである。

第 2 表

實 驗	熱 處 理	窒素氣中加熱		水素氣中加熱		備 考
		抗張力 kg/mm ²	斷面絞 %	抗張力 kg/mm ²	斷面絞 %	
1 (試験片 直徑7mm)	720°C より水冷 同 上	106.5	2.9	44.1 46.9	0	割疵あり 同上
2 (試験片 直徑6mm)	800°C より湯冷 同 上	170.5 176.0	32.6 46.5	107.8 103.1	3.9 3.9	割疵無し 同上
3 (試験片 直徑6mm)	800°C より湯冷 の後 10 日經て	170.7	47.5	175.5	38.6	同上

これによれば水素加熱によつて抗張力が窒素の場合の半分以下になつてゐる。次に焼割を防ぐために直徑 6mm 試験片を用ひ 800°C より 100°C の湯中にて冷却し、3 分後に取り出して更に常溫の水にて冷却し引張試験を行った結果は第2表の實驗2に示した様に、焼割が無くともやはり水素加熱によつて抗張力は窒素の約 40% も減少して居り斷面絞も窒素が平均 40% に對し 4% に迄低下して居る。冷水にて冷却した場合に容易に焼割が生じたのは水素によつて斯くの如く破斷力が低下し且つ脆くなつたことが原因である。しかるに 100°C の湯中に焼入後常溫に 1 週間放置後試験すると第2表實驗3の様に水素加熱のもの抗張力も斷面絞も窒素の場合と殆ど等しい値に回復してゐる。

尚ほ前同様 10mm 直徑、100mm 長さの試片を 830°C の水素及び窒素に加熱して水冷し、水素分析を行った結果は第3表の如く水素は變態點以下の場合に比べると非常に多く含まれてゐる。

第 3 表

830°C の水素及び窒素氣中に 1 時間半加熱せる試料の水素量	
熱 處 理	水素量 cc/100g
水素氣中加熱	3.81
窒素氣中加熱	痕 跡

衝撃引張試験： ピックリングによる水素脆性は有溝衝撃試験に對しては現れないことが報告⁹⁾されてゐる。有溝衝撃試験は溝の形の第二次的影響が問題を複雑にする考へたので、茲では衝撃引張試験を行ふことにした。第4表がその試験結果である。即ち 650°C で吸収された水素の影響は吸収勢力にも斷面絞にも全く現れてゐない。しかるに變態點以上の溫度の場合には水素脆性が多少認められる

ことは注目に値する。

第 4 表

熱 處 理	窒素氣中加熱		水素氣中加熱	
	吸収勢力 kg.m	斷面絞 %	吸収勢力 kg.m	斷面絞 %
670°C より水冷	26.27	64.2	26.90	62.3
	21.93	64.2	26.63	64.2
800°C より湯冷	23.22	50.2	18.13	40.2
	27.04	48.0	22.03	39.3

この實驗結果から變態點以下の溫度で吸収された水素は常溫で過飽和の状態にあつて、内部歪により初めて析出されるので變形速度が遅い時にのみ脆性を與へるが、變態點以上の溫度で吸収された水素は常溫にて一部分が既に析出状態にあるため、衝撃試験に影響を現はすものと解釋される。水素の一部が析出状態になるのは變態點以上では水素の吸収量が著しく多いことと同時に、焼入による變態歪が析出を促すためにもある。

斯様に焼入の場合は水素が冷却によつて既に一部が析出して居るが故に前述の如く抗張力（今は破斷力と同じ）の激減や焼割が生ずるのである。

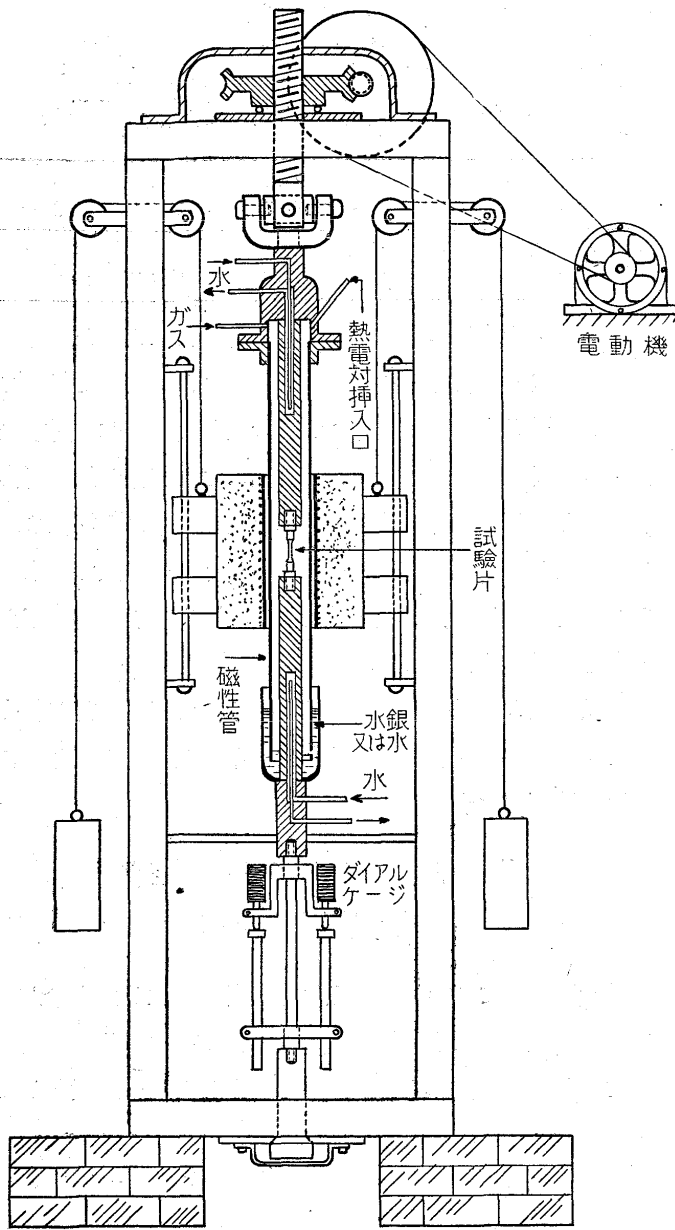
II 高温の機械的性質に及ぼす 水素の影響（其の1）

前實驗に於て 300°C 以上の各溫度で吸収した水素が、常溫の脆性に及ぼす影響が明にされたが、次にその溫度に於ては如何なる影響を與へるものであるかを一應實驗して見た。

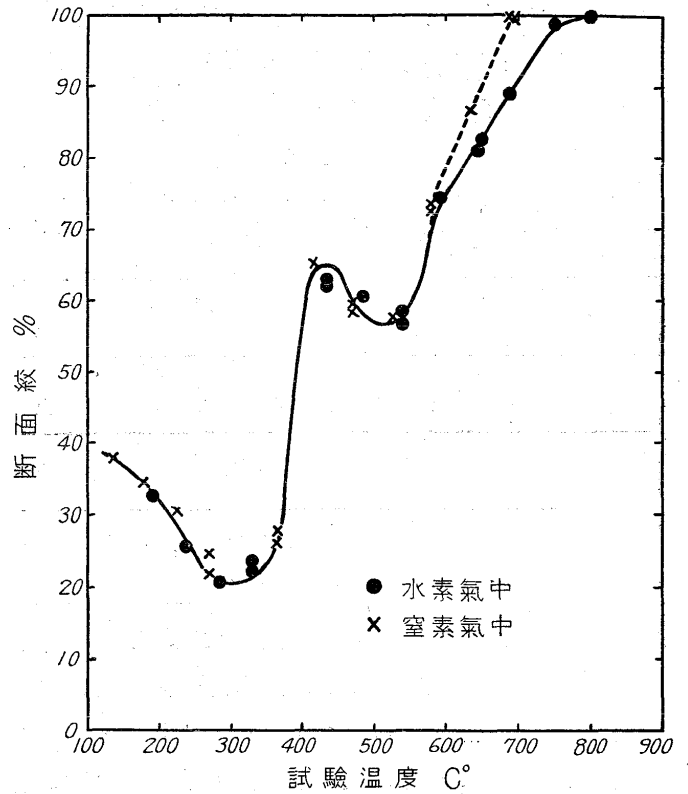
實驗方法： 試験装置は第8圖に示す。ポーセレン管を用ひて試験片をガス中にて加熱する部分の装置は前と全く同様であつて、試験片は兩端で棒に捻ぢ込まれ下の棒は標準應力棒に連なつてゐる。試験片はウオームギヤを通過して電動機によつて引張られ、その際試験片が伸びても差支へない様にポーセレン管の下端は充分深く水中に入れて置く。荷重は應力棒の伸によつて測定する様にしたのであるが、ダイヤルゲージの指度か振動に對して不安定であつたため充分信頼し得る値が得られなかつたので、本實驗に於ては抗張力は測定せず専ら斷面絞のみを測定し水素脆性の有無を實驗した。

試験片は前と同様のものを用ひ、溫度の測定も前述の方法によつた。但し熱電對は試験片の表面に細いニクロム線で結び付けた。溫度分布は各溫度に於て測定した結果、兩端が稍々低いが中央に兩端の溫度差は全試験溫度範圍で最

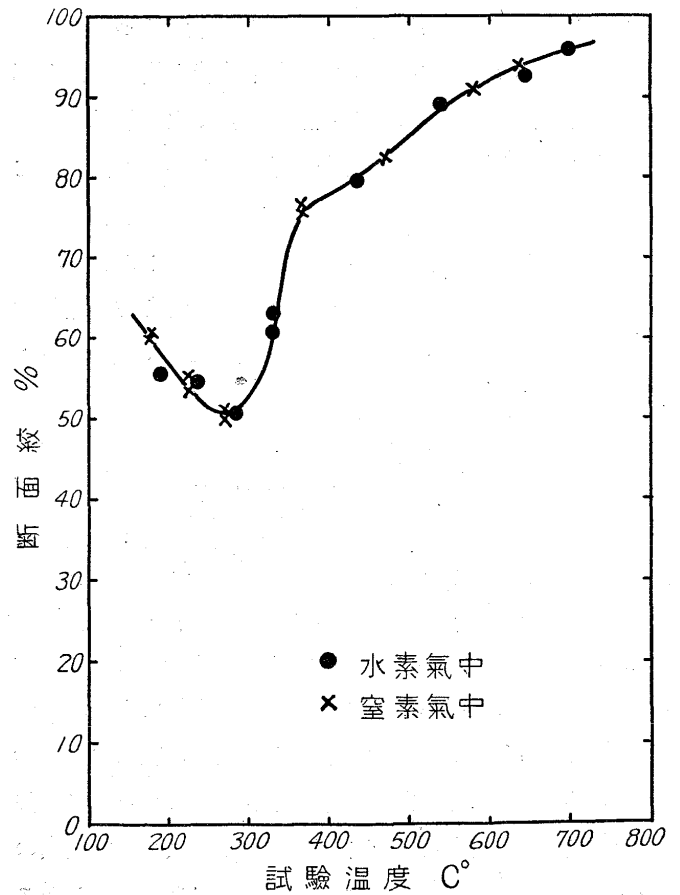
第 8 圖



第 9 圖 1,200°C より爐冷せるもの



第 10 圖 830°C より爐冷せるもの

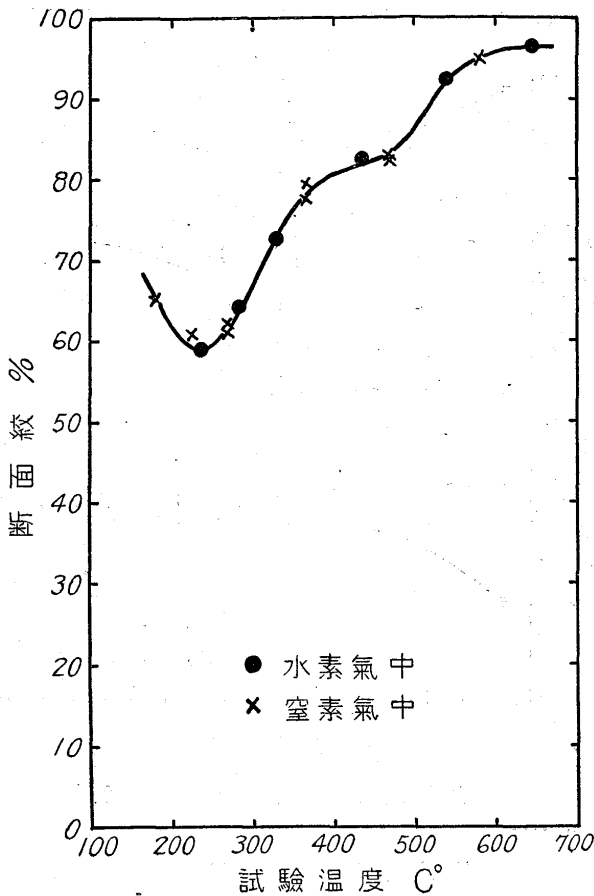


大 10°C を超へる様なことはなかつた。加熱時間は前同様 1 時間半とした。

實驗結果： 試料の成分及び熱處理は前實驗と全く同様のものである。1,200°C 爐冷, 830°C 爐冷及び焼入戻の場合に對する實驗結果を第 9 圖, 第 10 圖及び第 11 圖に示した。

1,200°C 爐冷の場合に 600°C 以上の點に微かに脆性が認められる以外はいづれの場合も水素脆性は見當らない。1,200°C 爐冷の場合には青熱脆性の他に第二次脆性も現れてゐるが、これに對しても水素は影響してゐない。また 600°C 以上の温度で僅かに脆性を示してゐるのは結晶粒が粗いために水素が試験片の表面の粒界を浸蝕した結果で内部に溶け込んだ水素の作用ではあるまい。

第 11 圖 830°C 油冷 680°C 油冷せるもの



III 高温の機械的性質に及ぼす 水素の影響 (其の 2)

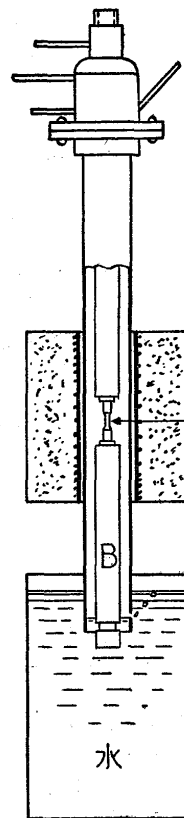
前実験によれば高温に於て単にその溶解度以内で溶け込んでゐる水素は脆性の原因とはならないことが知れた。それで各温度が過飽和の水素が含まれる様にして実験を行つて見た。

実験方法： 引張試験を行ふ温度よりも高い或る一定の温度の水素氣中に試験片を加熱し、これを所要の試験温度に保たれた鹽浴中に急冷し、かくして得られる過剰の水素が逃げ去る時間が無い様に手早く鹽浴中でその儘引張試験を行ふ様にした。試験片から水素が成るべく逃げ難い様に試験片の直径を前回の場合よりも太く 10mm とした。

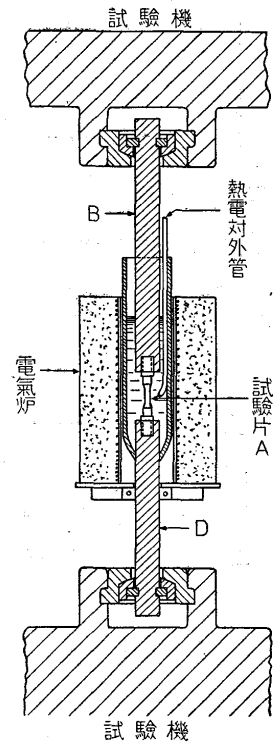
水素氣中に加熱する方法は第 12 圖の略圖の様にし、棒 B を捻れば試験片 A が一緒に付いた儘取り出される様になつてゐる。加熱操作及び温度の測定は前回と同様の方法によつた。水素中で加熱後試験片を取り出すには 2~3 分間窒素を通じてからにした。試験片を取り出してから 1 秒内外に第 13 圖に示した浴槽中に捻ぢ込むのである。

浴槽の容器は引張棒 D に熔接された直径 6cm の軟鋼

第 12 圖



第 13 圖



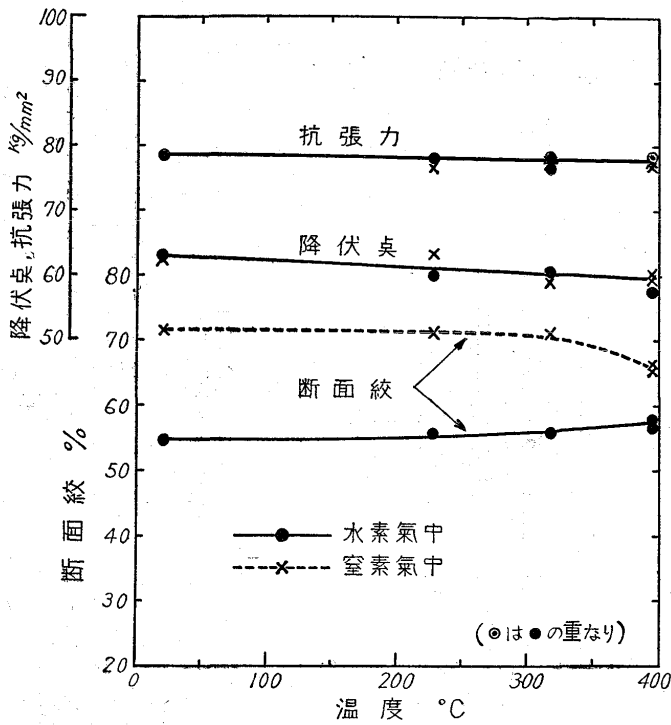
の圓筒にして、電気爐によつて所要温度に加熱され試験片挿入と同時に電流を切ることとした。棒 D の下端には豫じめ引張試験用のチャックを取り付けておき、試験片を挿入してから手早く棒 B の上端にチャックを取り付け電気爐を付けた儘松村式 30t 引張試験機にかけ、試験片を挿入後 3 分間経過するを待て引張を始め 2 分以後に切断する様にした。鹽浴には亞硝酸曹達 45% と硝酸加里 55% を用ひた。(100°C に對しては沸騰水を使用した) 鹽浴の温度は引張試験中は測定せず、別に全く同じ條件の下に鋼の外管中に挿入したクロメル-アルメル熱電對をもつて鹽浴に試験片が挿入された後 3 分から 5 分の間の平均の温度を求め、試験温度と定めた。而して此の時間内に於ける温度の變化は極めて僅かであつた。

試料は次の如き成分の Ni·Cr 鋼を用ひ、熱處理は 1,200°C 爐冷と焼入戻の 2 種とした。

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu
0.26	0.17	0.48	0.021	0.011	3.38	0.68	0.05

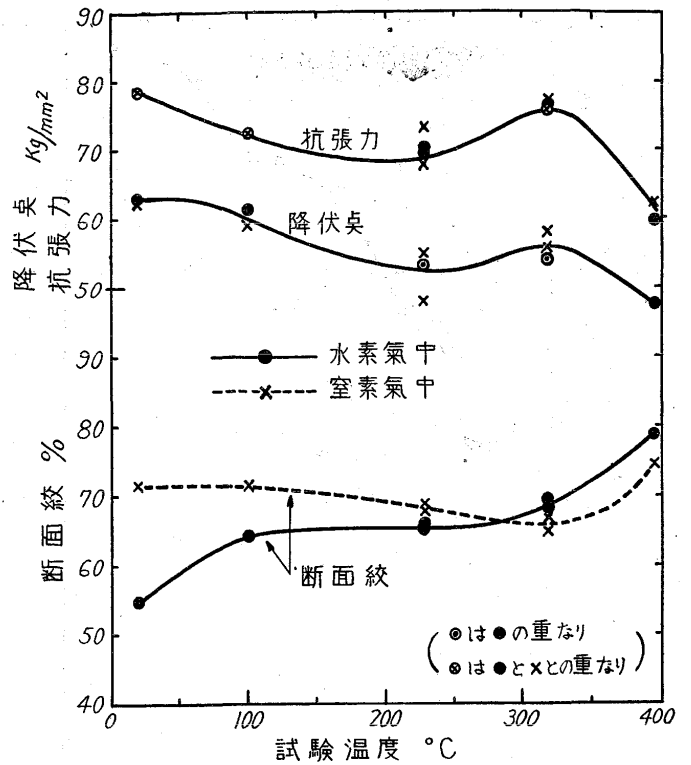
650°C で加熱した場合： 高温試験を行ふ前に果してかかる方法によつて水素が充分過剰で保たれて得るか否かを調べるため、焼入戻の試料を 650°C の水素及び窒素氣中に加熱し前述の操作にて各温度の鹽浴に試験片を挿入し高温引張を行はずに 5 分の後に取り出し、水冷後常温引

第 14 圖 830°C 油冷 680°C 焼戻油冷せるもの



650°C に加熱後各温度の浴槽に 5 分間置き後
水冷して常温引張試験す

第 15 圖 830°C 油焼入 680°C 焼戻油冷せるもの



650°C に加熱後各温度の浴槽中に於て高温引張試験す

張試験を行て見た. その結果は第 14 圖に示す如く少くとも 300°C 附近迄は水素脆性は 650°C から直ちに水冷したものと變りが無く, 水素は充分過剰に保たれてゐることがわかる.

水素の分析は試片が小さいので充分正確には求められないが, 前述の様に直径 10mm, 長さ 100mm の圓柱狀試験片を用ひて同様の處理を行ひ充分注意して水素量を測定した結果は第 5 表の如く, 温度の増加と共に減少の傾向にあるが 300°C 迄は大部分が残てゐる.

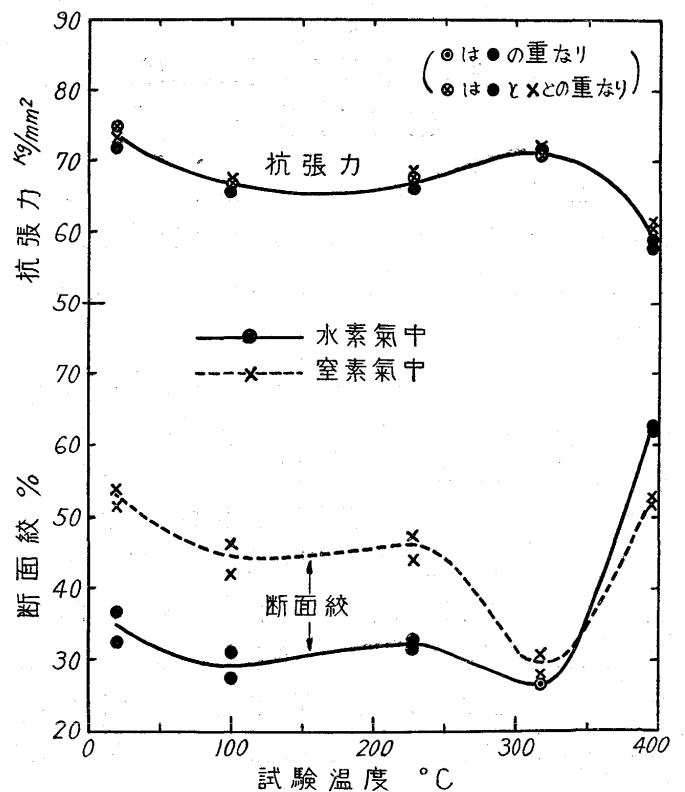
第 5 表

ガス (650°C)	浴温度 °C	水素量 cc/100g
水 素	常 温 (水)	1.07
	100° (水)	1.07
	200° (鹽浴)	0.79
	300° (〃)	0.86
	400° (〃)	0.58
窒 素	常 温 (水)	0.11
	200° (鹽浴)	0.15

しかるに高温引張試験を行た結果は第 15 圖及び第 16 圖に示す如く, いづれの熱處理の場合にも水素の影響は温度の増加と共に減少し 300°C 附近の青熱脆性範圍以上に於ては全く水素脆性は起らない.

800°C に加熱した場合: 更に多量の水素を與へるため焼入戻の試験片を 800°C に加熱して同様の試験を行た

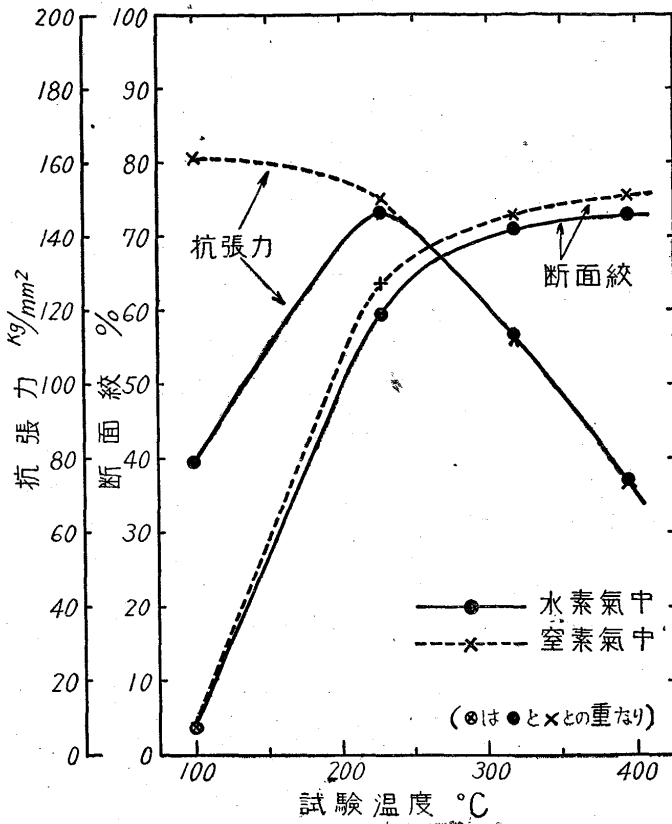
第 16 圖 1,200°C より爐冷せるもの



650°C に加熱後各温度の浴槽中に於て高温引張試験す

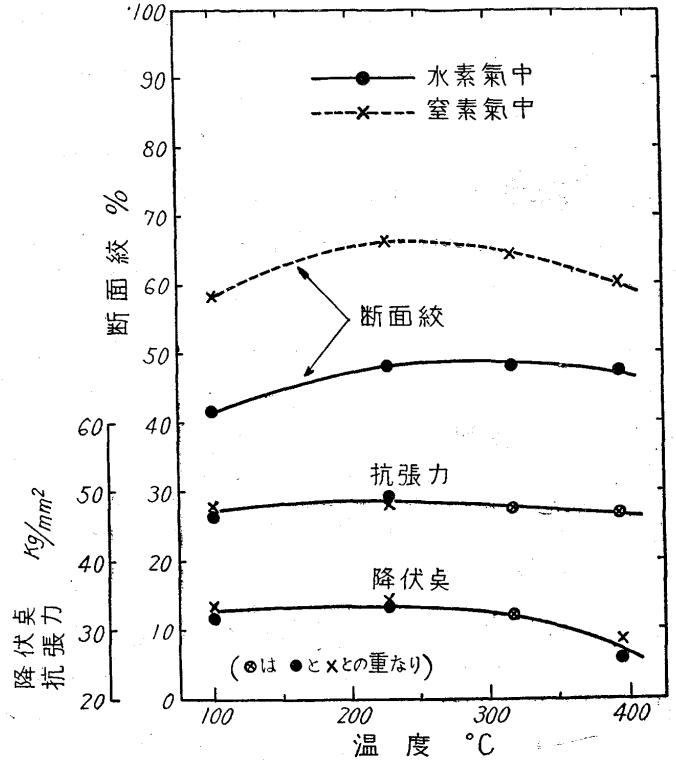
結果は第 17 圖の如くである. 100°C に於ては水素を含んだ場合の抗張力が著しく低くなつてゐることは前述の湯

第 17 圖 Ni・Cr 鋼



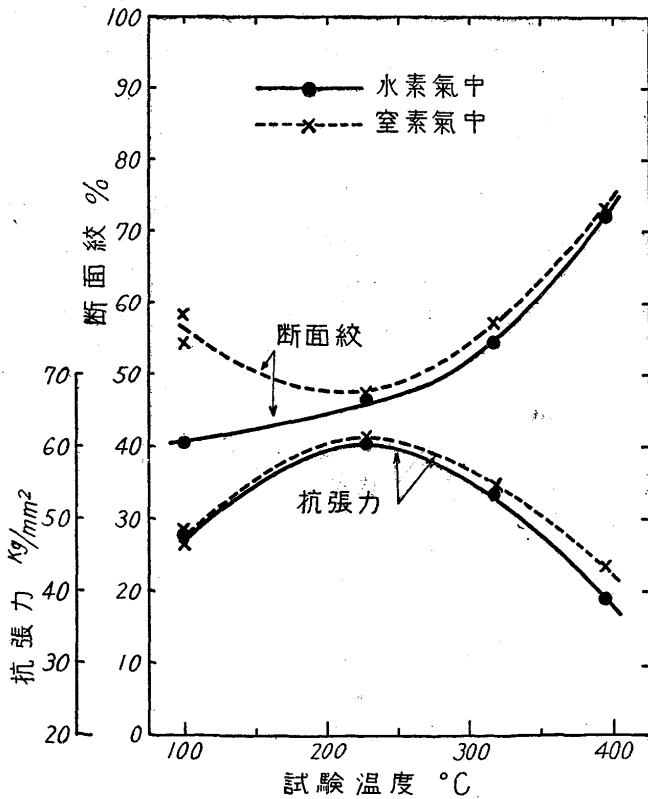
800°C に加熱後各温度の浴槽中にて高温引張試験す

第 19 圖 軟 鋼



800°C に加熱後各温度の浴槽に 5 分間置き
後水冷して常温引張試験す

第 18 圖 軟 鋼



80°C に加熱後各温度の浴槽中にて高温引張試験せるもの

中焼入後の常温試験結果(第 2 表)と同様である。しかるに 200°C に於ては抗張力は窒素の場合と變りが無く断面紋もまた大差が無い。即ち 200°C にて水素の影響は消失してゐる。

参考のため變態點以上から水冷しても焼きが入らないところの軟鋼(0.16% C)を用ひて同様の試験を行つて見た結果は第 18 圖の如く、100°C に於ては水素の影響は著しいが 200°C の青熱脆性を生じてゐる温度及びそれ以上では水素の影響はやはり消失してゐるのである。念のため同一操作にて各温度に急冷し 5 分後更に水冷して常温で試験した結果は第 19 圖の如く、400°C 迄は充分水素脆性が保たれてゐる。また水素分析の結果も 200°C に於て 1.3 cc/100 g の水素を保有して居り、且つ 200°C に於て抗張力迄引張してから 1 分間放置した場合でも同様の水素を持ってゐることを確めた故に、引張歪によつて水素が速に逃げ去つたと言ふ懸念もない。

水素の溶解度は 200~300°C 附近に於ては殆ど零であるから此等の温度で水素は常温に於けると同様過剰に存在して居なければならぬ。しかも 200~300°C なる温度は所謂青熱脆性の温度範囲であるから普通の考へでは水素脆性の感受性は常温より増してもよい筈である。しかるに

以上に示した諸實驗によれば水素脆性は青熱脆性温度以上には存在しないことが明となつた。此の原因については色々考へられる。例へば温度と共に水素の擴散速度が増加することを原因に擧げることが出来る。即ち鋼中に大小種々の空隙* が不規則に散在してゐるとき變形によつて比較的短時間に析出を強制された、水素は最も間近にある空隙に先づ析出を餘儀なくされるから小さい空隙は著しく高い壓力を受け、また大きな空隙は殆ど壓力を受けないと言ふ様な壓力の不均一が生ずるのであらう。水素が微量であるため全空隙に対する平均の壓力は極めて僅な場合でもこの局部の高壓によつて水素脆性を生ずることになる。しかるに温度が増加すると水素の擴散速度が増加し、從て變形によつて析出する水素の壓力は直ちに均一せられ脆性を消失すると考へることが出来る。

また 200~300°C に於て極く微量乍ら水素に対する溶解恒数が在ると假定してもこれを説明することが出来る。即ち今 $0.0155 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ の水素が $0.0135 \text{ mm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ の空隙に析出するとして、本多、廣根⁷⁾ 兩氏の計算方法に從て計算すれば 300°C に於ては 24 kg/mm^2 の壓力を呈することになるが、若しもこの時 $0.001 \text{ cm}^2 \text{ Press}^{-\frac{1}{2}} \text{ g}^{-1}$ なる微量の(實驗精度以内と見られる)溶解恒数があるとすれば壓力は 2 kg/mm^2 に減少することになるのである。

或はまた温度が高くなると水素が無害なある化合物の形で析出すると云ふ風にも考へることが出来る。

總 括

本實驗の結果を總括すれば次の如くである。

變態點以下の温度で水素を吸取した鋼を急冷する場合に生ずる水素脆性は鋼の組織によつて異なり、1,200°C か

ら爐冷した粗い結晶粒のものが焼入戻若しくは 830°C から爐冷したものに比べて最も多く脆くなる。しかしいづれの場合にも抗張力には變化はなく、また衝擊引張試験にも水素の影響は現はれない。

しかし變態點以上で水素を含んだ鋼を焼入する場合は抗張力及び断面絞共に激減し、その結果容易に焼割れを生ずる様になり、また衝擊引張試験に對しても水素脆性が現はれて来る。

高温に於ける試験の結果は水素が溶解限度以内に溶解されてゐる場合はその温度に於て脆性を起さない。

また高温に於て水素がかなり過剰に吸収されてゐる様な場合でも青熱脆性温度及びそれ以上の温度では水素脆性が無くなる。

終りに臨み本研究の發表を許可された日本製鋼所並に御指導と御配慮を賜た改良部長黒川慶次郎氏に深厚なる謝意を表すと共に多大の援助を與へられた改良部小林佐三郎、太田雞一、三田村勇吉の諸氏に深く感謝する次第である。

以 上

参 考 文 獻

- (1) Heyn: Stahl u. Eisen, 20 (1900) 537.
" 21 (1901) 913.
- (2) Bardenheuer & Ploum: Kais.-Wilh.-Inst. Eisenforsch 16 (1934) 129. 又は S. U. E. 57 (1937) 593 参照.
- (3) C. Drescher, & R. Schäfer; Arch. Eisenhüttenwes. 10 (1936) 327.
- (4) 太田雞一: 鐵と鋼, 23 (1937) 354.
鐵と鋼, 24 (1938) 1005.
- (5) L. Luckenmeyer u. H. Schenck, Archiv. f. d. Eisenhüttenwes, 6 (1932) 209.
- (6) I. G. Slater: Jl. I. & S. Inst. No. 2 (1933) 237
- (7) 本多, 廣根: 日本學術振興會, 第 19 小委員會報告 II, (昭和 11 年) III.

* Smekal の所謂 Lockerstelle の如き微細構造缺陷をも含めて考へる。