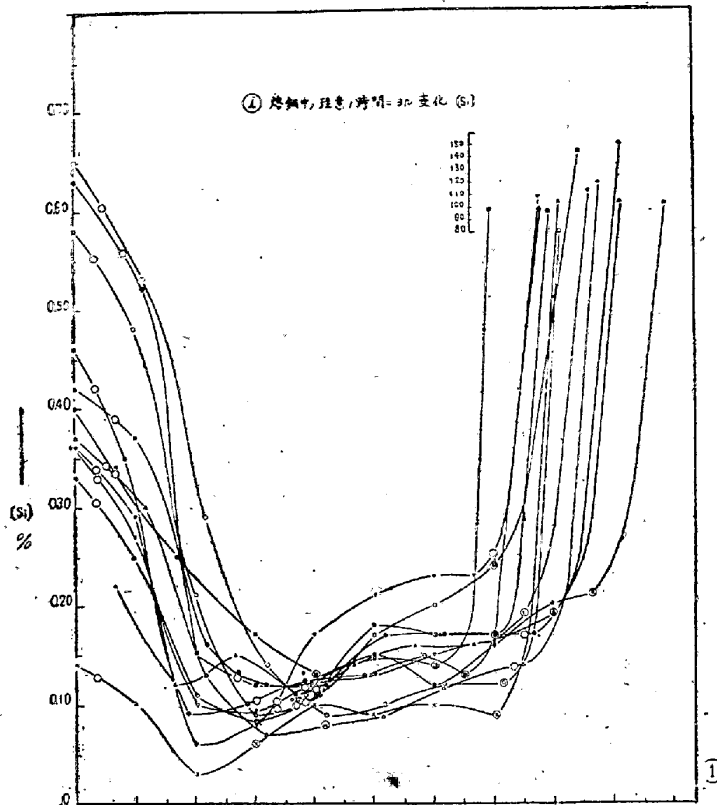
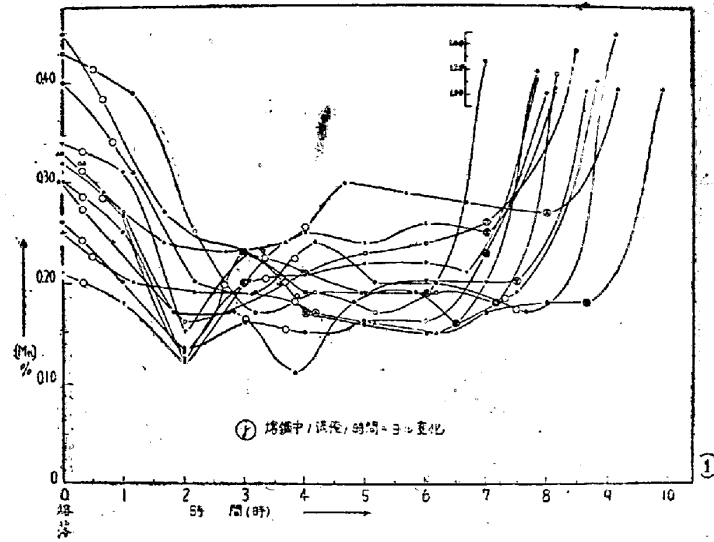


第 1 圖 (i)



第 1 圖 (j)



(昭23.8月寄稿)

白點狀缺陷に關する研究 (III)

— 白點發生に及ぼす水素の影響 —

(昭和 18 年 10 月本會講演大會講演 註：本論文第 2 報は日本金屬學會誌第 11 卷第 9 號に掲載)

下 川 義 雄*

STUDIES ON THE FLAKE-LIKE DEFECTS IN STEEL. (III)

— Effect of Hydrogen —

Yoshio Shimokawa.

SYNOPSIS:— The effect of hydrogen on the flakeformation was summarized as follows:

(1) The degree of flakeformation was generally parallel to the total hydrogen content of steel, that is, if the total hydrogen content increase, flakes appeared more violently and if the content decrease, the appearance of flakes weakened and then vanished. As the more quantitative representation, if the total hydrogen content be more than $6 \times 10^{-4} \% \text{H}_2$, flakes appeared surely, but less than $4 \times 10^{-4} \% \text{H}_2$, flakes vanished. Then it was confirmed that steel has a critical total hydrogen content to the flakeformation, but this critical value has a wide range of about $2 \times 10^{-4} \% \text{H}_2$.

(2) The degree of flakeformation related more closely to the hydrogen content evolved from the steel in the room temperature than the total hydrogen content did not relate at all to the hydrogen content evolved only in the high temperature. That is, if the hydrogen content evolved in the room temperature be less than the critical value, flakes would not appear even if this steel has a high total hydrogen content, but if more than critical value, flakes would appear even if the steel has a less

total content than the former. In this experiments the critical value was about 2 cc H₂/100 g Fe, but also had a narrow breadth.

(3) From the results of this and the former (2nd Report) experiments, it was confirmed that the supersaturated hydrogen in steel would be playing a substantial role in the frakeformation.

I. 緒言

第2報¹⁾の白点時効現象が鋼中の過飽和水素殊に低温で移動する水素によつて説明し得ることは既報の通りであるが、又従来多くの研究者によつて行はれた人工白点は凡て鋼中に水素を富化せしめる事によつて得られてゐる。之等の事實は白点が水素と最も密接な関係を有する事を示すものと考へて差支無い。然るに水素と白点との間で定量的関係を求めた結果は H. Benneck 及び D. Klatzbach²⁾ の實驗以外殆んど存在しない。これは鋼中水素の絶対量を求める事の困難に基くものであるが單に發生傾向の大小と鋼中水素量との相對的關係を求めただけであれば、學振法でも試料採取に特別の注意を拂ひ出来るだけ一定な條件のもと

で行へば或程度迄この關係を追求する事が可能であると考へられる。筆者は斯る立場より白点と水素の關係を追求した。

II. 實驗結果

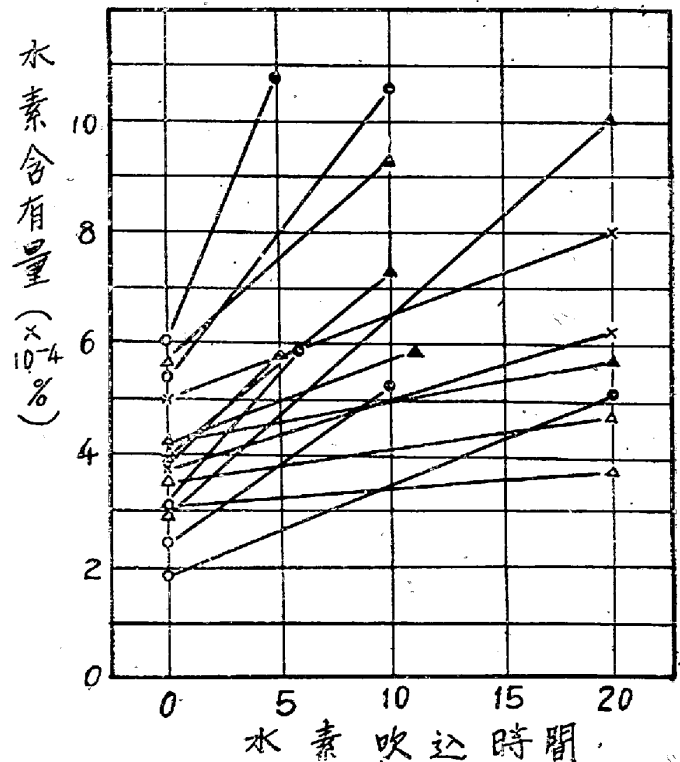
(1) 白点と鋼中全水素量との關係

鋼中の全水素が全面的に白点發生に關係するといふ事は多くの實驗事實より考へ難いが鋼中の全水素量が高ければ白点に關係ある水素の量も多くなるものも考へても差支ない故先づ鋼中の全水素量と白点との關係を求めた。熔鋼中に水素を添加し全水素量が高くなれば白点が發生する事實は第1圖に示した如く H の水素吹込前 (H₂ × 10⁴ % = 2.9) には白点無く、水素吹込後 (H₂ × 10⁴ % = 10.1) に白点發生を見てゐる事よりも明らかである。

白点と鋼中全水素量との關係を高周波電氣爐での水素吹込、或は鹽基性電弧爐或は平爐よりの試料より求めた。第2圖第3圖に高周波電氣爐で水素吹込前と後の水素量と白点發生の關係を示した。これより明らかな如く熔鋼中の水素量の大小は水素吹込時間に關係なく白点發生も又關係がない。又水素吹込前のものでも

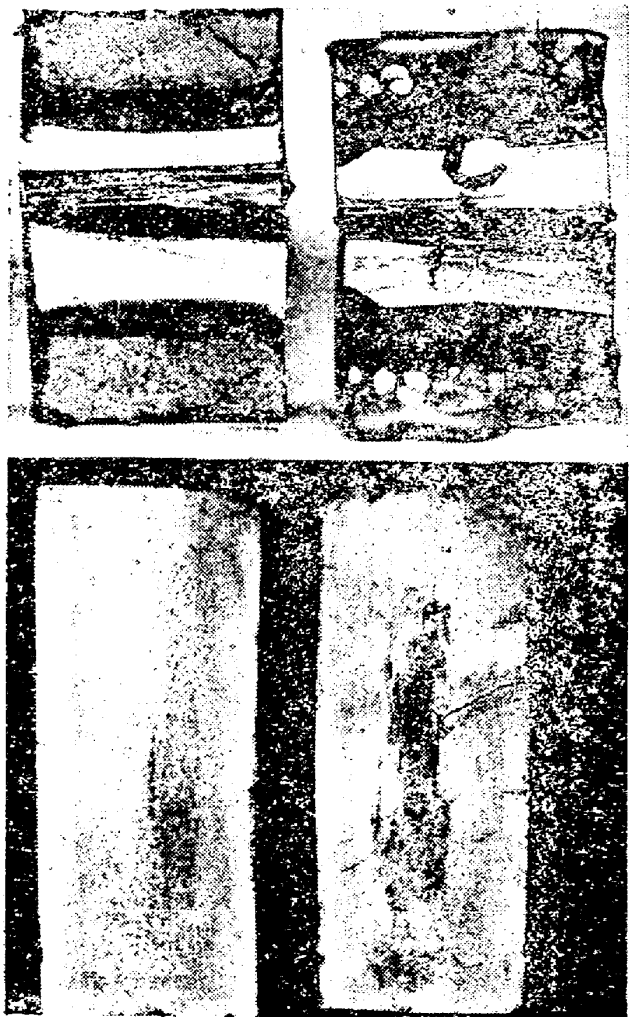
第2圖

白点と鋼中水素量との關係 (その1)



* 扶桑金屬工業鋼管製造所

第1圖 白点發生に及ぼす鋼中水素の影響 (H1-1 水素吹込前 H 1-2 水素吹込后)



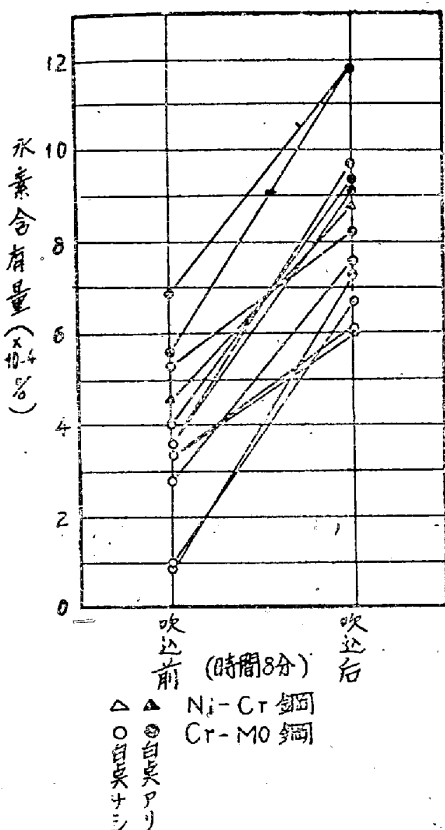
H 1-1

H 1-2

H₂: 2.9 × 10⁻⁴%

10.1 × 10⁻⁴%

第 3 圖
白點と鋼中水素量との關係 (その2)



水素量の高いものは白點が発生し、水素吹込後でも水素量が低いものには白點は発生していない。これより白點発生は水素添加の如何に關係あるものではなく、鋼中水素量と關係し熔鋼中の全水素量が高いものは白點発生傾向が大きく、低いものは白點発生傾向が小さい。これは高周波電氣爐の水素添加の場合に限らず鹽基性電弧爐鋼約 130 熔解の平均全水素量と白點發生率との關係を求めると

熔鋼中の全水素量 ($\times 10^{-4}\%$)	3.4 以下	3.5~ 4.4	4.5~ 5.4	5.5~ 6.4	6.4~ 以上
白點發生率 (%)	0	30	58	75	100

となる事實、或は白點發生傾向の大小と全水素量との關係

白點發生傾向	白點なし (僅か)	白點あり (少し)	〃 (普通)	〃 (相當多し)	〃 (極めて多し)
鋼中平均水素量 ($\times 10^{-4}\%$)	4.2	4.4	4.8	5.2	6.0 7.1

となる事實より全體的傾向として鋼中の全水素量が高くなれば白點發生率、白點發生の程度が共に大きくなり、低ければ共に小となる傾向は明らかに認められる。併し個々の試料を比較すると白點を發生した鋼の水素量が白點を發生しなかつたものよりも低いといふ實例も多數あり、白點發生不發生を劃する一定の臨界

水素量の存在は求められなかつた。この原因の一部は勿論水素分析の誤差に基くものであらうがそれ以外も原因は存在する様に思はれる。

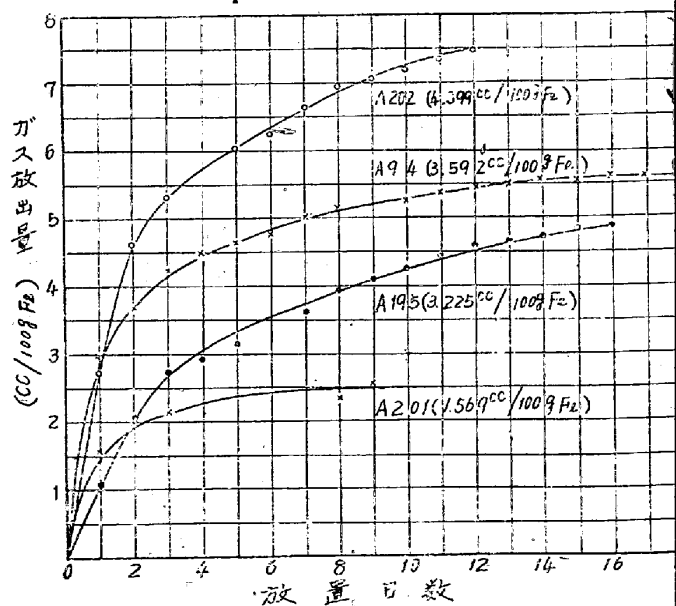
併し熔鋼中の全水素量が約 $4 \times 10^{-4}\%$ 以下であれば大體白點発生を見ず、 $6 \times 10^{-4}\%$ 以上になれば略白點が發生する故白點の發生不發生の混入してゐる範圍大體 $2 \times 10^{-4}\%$ 位であつて之の値は後述の如く Al 鎮靜しない水素分析試料から高温で始めて抽出された水素量が約 $2 \times 10^{-4}\%$ 以下である點と一致してゐるは注目してよいと考へられる。尙鹽基性電弧爐或は電爐の精鍊で取鋼水素を $4 \times 10^{-4}\%$ 以下に常に保つことは容易でないので、精鍊のみで常に白點發生傾向の低い鋼を作ることは頗る困難であることが判る。

(2) 常溫で放出される水素量との關係

上述の實驗結果により鋼中の水素量は白點發生との關係のある事を知つた。併し前報で白點時效現につき考察した際にも白點發生には鋼中の水素の即ち常溫で動き易い水素が關係するであらうといふを述べた。即ち常溫に放置されてゐる間に白點が發生して來る故若しそれが水素に原因を有するならば常で擴散移動の可能な水素でなければならぬ。筆者次の實驗により之れを定量的に追求した。

第 4 圖

常溫に於けるガス放出量及び水素放出量 (括弧内の字は水素量を示す)



試料は何れも白點試料の一部に採り、大體 20mm 角さ 30mm 位の試料を鍛造の際作製之れを白點試料共に水冷し、水素試料は直ちに Eilender¹⁾ 等が用ひと同様な目盛附容器に入れて常溫で發生する瓦斯量測定し、瓦斯發生が始んど終了した後之の中の水素を定量更に別に試料中に殘存する水素も定量した。器中に保存中の瓦斯發生の狀況は第 4 圖に示す通りある。Eilender は之の容器を使用して常溫に於る水放出量に及ぼす合金元素の影響を論じてゐるが筆者場合は之れと白點との關聯を求めるのが目的である。鋼種は一定にして實驗した。實驗結果によれば第 4 圖よりも明らかな如く常溫で放出される水素量は試料によつて著しく異なる。之れは大體熔鋼中の水素量によつて鍛造鋼片中に殘存する水素量の差に基くものと思はれるが試料採取の際の誤差も多少あるものと思はる。

第 2 表

記 號	C %	Mn %	Cr %	添加物	高温抽出水素量 cc/100g Fe
A 272	0.43	1.10	0.53	MnO ₂	0.6
A 282	0.55	0.84	0.64		0.8
A 283	0.52	0.89	0.72	Fe ₂ O ₃	1.2
A 284	0.47	0.74	0.71	Fe ₂ O ₃	1.3
A 285	0.60	0.86	0.47	Fe ₂ O ₃	1.2
A 288	0.47	0.92	0.59	Fe ₂ O ₃	1.5
A 289	0.49	0.93	0.56	Fe ₂ O ₃	0.8
				Fe ₂ O ₃	1.3
				Fe ₂ O ₃	1.0
				Fe ₂ O ₃	1.3
				Fe ₂ O ₃	1.6
				Fe ₂ O ₃	1.9

ないといふ事になり、之の結果は H. Benneck 及び D. Klatzbach の白點發生には 400°C 以上で抽出される水素量には關係がないといふ結果と一致する。又

第 1 表

記 號	C %	Mn %	Cr %	試料處理	常溫放出水素量 cc/100g Fe	高温放出水素量 cc/100g Fe	白點狀況
A 194	0.42	1.14	0.69	—	3.6	0.5	白點(猛烈)
A 195	0.47	1.19	0.64	250°C (IH) 水冷	3.2	微量	ナシ
A 198	0.50	1.00	0.59	300°C (IH) 水冷	3.5	0.7	白點(相當)
A 201	0.45	0.97	0.66	350°C (IH) 水冷	(1)	0.6	ナシ
A 202	0.46	1.08	0.72	400°C (IH) 水冷	1.6(0.5)	0.4	白點(猛烈)
A 207	0.47	1.25	0.57	650°C (IH) 水冷	4.3	2.1	ナシ
A 235	0.37	1.22	0.76	300°C (IH) 水冷	2.2	1.0	白點(僅カニアリ)
A 237-2	0.45	1.17	0.62	350°C (IH) 水冷	2.1	0.9	ナシ
A 243	0.46	1.12	0.68	350°C (IH) 水冷	2.6	1.5	白點(猛烈)
A 253	0.51	1.22	0.60	300°C (IH) 水冷	1.5	0.3	ナシ
A 284	0.47	1.02	0.80	300°C (IH) 水冷	3.4	0.8	白點(僅カ)
					3.6	0.8	ナシ
						0.6	白點ナシ
						0.8	ナシ
						1.0	白點(輕度)
						1.6	ナシ
						0.5	白點(極メテ僅カ)
						0.2	ナシ
						0.1	白點(猛烈)
						1.2	ナシ
						0.9	白點(輕度)

(1) 350°C で加熱ノ際試料ヨリ發生シタ水素量

常溫で放出される水素量と同時に同一試料より得た白點試料に生じた白點との關係を第 1 表に示す。第 1 表より明らかな如く常溫で多量の水素が放出される場合には白點は激しく發生し常溫放出水素量の少い場合には白點發生を見ないか或は極めて僅かしか發生して見ない。又同一試料の常溫放出水素量を除いた 800°C で抽出した水素量と白點發生との間には全く何等の關係も見られない。即ち白點發生には水素が影響を有する事は明らかなであるが白點に關係する水素は常溫で動ける水素のみで高温に於て始めて動き得る水素では

250°C 以上の短時間加熱によつて斯る動き易い水素の大部分が逸出し去る狀況は第 1 表より明らかなであつて之等の溫度に加熱した白點試料に何れも白點が發生しなかつた事實とよく一致する。

それでは高温で始めて動き得る水素は何によつて左右されるかに關しては Eilender の多數の實驗或は筆者の後報の實驗等より明らかな如く鋼中に含有されてゐる合金元素の種類及び量に影響される事は勿論であるが同一鋼種では Benneck 或は Houdremont⁴⁾ が指摘してゐる如く鋼中の酸化物も考慮すべきである。之

第 3 表

記 號	添 加 物	O ₂ %	常溫放出水素量 cc/100g Fe	高温抽出水素量 cc/100g Fe	白 點 狀 況
A 307	Fe ₂ O ₃	0.017	4.4	1.1	アリ (相當=)
		0.047	3.5	1.2	アリ (相當=)
A 308	Fe ₂ O ₃	0.009	3.5	0.4	アリ (相當=)
		0.027	3.6	1.2	アリ (相當=)

れを確かめるため筆者は同一熔鋼より大型杓杓で試料を汲取り一方の杓中にスケール、二酸化 Mn、酸化鐵等を添加して酸化物量だけが異なると考へられる二種の試料を作製した。其の際得た高温抽出水素量の比較を第 2 表に示す。之等の常溫放出水素量は容器破損の爲め得られなかつたので改めて實驗し第 3 表の結果を得た。何れの場合にも酸化物の増加によつて高温抽出水素量は増加してゐるがその量は餘り多いものではない。併しこの程度の差でも酸性鋼と鹽基性鋼の白點發生感度の差を説明するには役立つ。これは鋼中に存在する酸化物は僅かである故若し酸化物の差に基くと考へればその差の少いのは不思議ではない。尙高温で抽出される水素は一部は小林氏⁵⁾ 或は Herasymenko⁶⁾ が指摘してゐる如く水分の形で酸化物と結合して居り、他は地の組織と何等かの形で結合してゐるのであらう。

以上の實驗より白點發生傾向の大小は大體に於て常溫で放出される水素量と關係し、高温で始めて抽出される水素量とは無關係な事が明らかになつた。之の關係を一層明瞭ならしめるためこれを第 5 圖に圖示した。常溫放出水素量の少い所に例外が見られるが之の程度(約 2cc/100g Fe)では白點發生は何れも極めて輕微であつて、他の因子により影響を受けて發生不發生が決定される可能性が無いとは言えない。即ちこれは白點發生に水素が唯一の因子であると云へない事を示してゐるものとする事が出来る。

III. 結果の考察

本報の實驗結果は緒言にも述べた如く白點發生と鋼中水素量との間の定量的關係を追求する目的で行つたものであるが其の結果を要約すれば次の通りである。

(1) 白點發生傾向の大小は熔鋼中の全水素量と著しい關係を有するも白點發生不發生を劃する一定の臨界水素量は見出されず、白點發生不發生の鋼中水素量には相當廣い幅があり約 $2 \times 10^{-4} \% H_2$ に達する。

(2) 白點發生傾向の大小は常溫で放出される水素量とは更に密接な關係が見出されるが一方高温で始めて抽出される水素量とは全く無關係である。尙本報の如き實驗方法では白點發生不發生を劃する常溫放出水素量は約 2cc/100g Fe であるが之の附近に多少の幅が

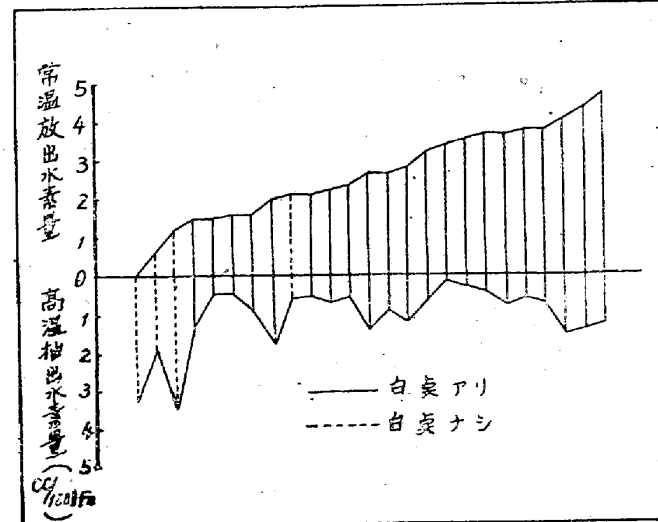
見出されるが之れが實驗誤差によるものか本質的なのか明らかでない。

(3) 高温で抽出される水素量は鋼中の酸化物量によつて影響される事が略明らかとなつたがその程度のは白點發生傾向と別に關係があるとは思はれなかつた。

尙實驗結果中に述べた如く白點發生には從來多くの研究者によつて述べられて來た如く鋼中水素が著しい關係を有し而も之の關係は相當定量的に關係づけられる。更に常溫で容易に移動し得る水素量が白點發生傾向の大小と略直線的に比例するといふ事實は白點發生

第 5 圖

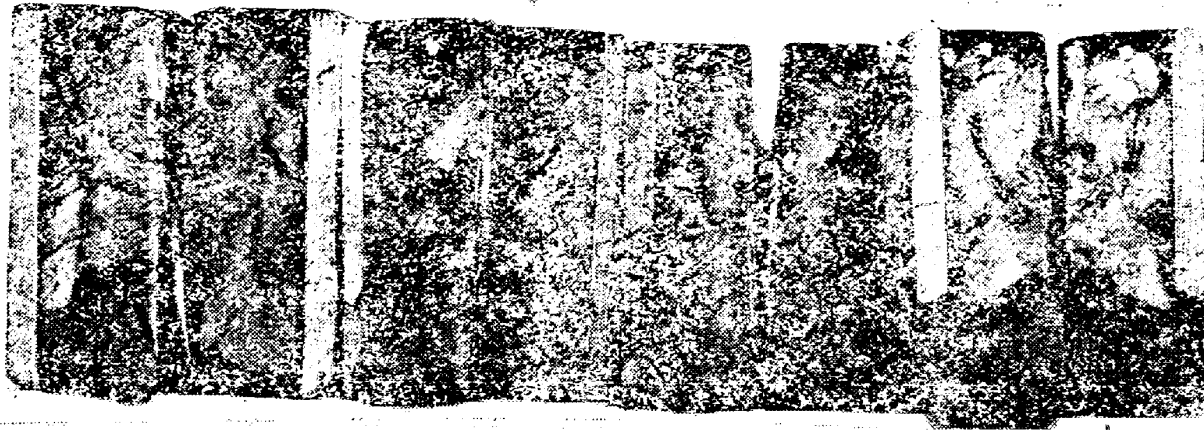
常溫に於ける水素放出量及び高温 (900°C) に於ける抽出水素量と白點との關係



- 1) 下川: 日本金屬學會誌 11 (昭 22) No.9, 28
- 2) H. Benneck, D. Klatzbach: Tech. Mitt. Krupp. Forsch. 4 (1941) 47
- 3) W. Eilender, Yü Chi Chiu, F. Williams: Arch. Eisenhüttenwesen 13 (1939/40) 309
- 4) Ed. Houdremont, H. Schröder: Tech. Mitt. Krupp. Forsch. 4 (1941) 67
- 5) 小林佐三郎: 鐵と鋼 24 (昭 13) 227
- 6) P. Herasymenko, P. Dombrowski: Arch. Eisenhüttenwesen 14 (1940/41) 109

第6圖 常溫放置中の白點發生狀況 (A247)

- | | |
|---|------------|
| 1 | 水冷後 8 時間放置 |
| 2 | 〃 16 時間放置 |
| 3 | 〃 22 時間放置 |
| 4 | 〃 116 時間放置 |



1

2

3

4

せしめる直接原因の第一が鋼中水素殊に過飽和水素あることを示してゐると考へる事が出来る。之れは2報の白點時効現象が既述の如く過飽和水素の作用して説明し得る事の他の一つの證據であると思へる。兎に角白點發生に過飽和水素が本質的役を演じて居り、過飽和水素の多少が白點發生傾向に定的な作用を有してゐる事は略前報及び本報で明らかになつたが、之等の實驗のみで過飽和水素が如何にて白點狀缺陷を發生せしめるかと云ふ機構に對して何等貢獻する點がない。併し第6圖に示した常溫放中に次第に成長する白點の初期に於る微小白點が略形に近い形を有してゐるといふ事實は初期白點が均組織内の空隙に靜壓が働き更に之れに一定方向の應

力が作用した時の破壊面と一致して居る故白點發生に對する斯る水素の役割は不十分ながら鋼中に於る靜壓の發生にあると推定する事が出来る。尙白點發生には過飽和水素量が或一定値を越える必要のある點は興味ある點で將來考慮に値する點と考えられるが、現在ではこの下限の存在に對して明確な解釋は行い難いことを附記して置きたい。

IV. 結 語

本報は鋼中水素と白點發生との關係を定量的に追求した結果を述べたもので、白點發生機構上への水素の役割を或程度明らかにし得た。併し未だ不明の點が多いので更に水素と他應力との關係に對して全然別個の見地より追求中であり何れ後報の豫定である。