

4	13.0	15.0	21.8	13.0	78.2	8.8	480.9
12	15.7	18.7	28.4	15.7	71.6	12.7	481.5
D	15.0	16.5	24.7	15.0	75.4	9.7	475.2
16	15.5	16.9	21.4	15.5	78.6	5.9	481.9

終りに臨みて本研究を遂行するに當り藤井式測色機の使用を許可され、且つ御援助並びに御指導を賜った工業技術廳陶磁器試験所所長藤井博士に深甚なる謝意を表します。

又種々御助力して頂いた京都大學工學部冶金學教室田田研究所員に心から感謝致します。

(昭和 24 年 12 月寄稿)

文 献

- 1) 藤井兼籌：商工省陶磁器試験所報告，第 23 號，昭和 20 年 3 月
同 第 24 號，昭和 21 年 4 月

鋼中に於ける水素の挙動に就て (I)

(水素の溶解と擴散)

(昭和 23 年 10 月本會講演大會にて講演)

河 合 正 吉*

ON THE BEHAVIOURS OF HYDROGEN IN STEEL

(Solution and diffusion of hydrogen in steel)

Masayoshi Kawai

Synopsis:— According to a theoretical consideration about the solution and diffusion of hydrogen in steel, it is shown that the solution coefficient is expressed as

$$K = K_1 \text{Te}^{-\frac{T_1}{T}}$$

and that the diffusion coefficient as

$$D = D_0 \text{e}^{-\frac{T_2}{T}}$$

Then each constant is determined by the readjustment of the former researched results. A calculating chart for the remaining rate of hydrogen in the steel heated at constant temperature is worked out from the above-mentioned expressions; and these are ascertained to be useful for investigating semi-quantitatively into the behaviours of hydrogen in steel, as a result of comparing calculated values obtained by the chart with observed values concerning diffusion.

I 緒 言

水素が白點の一原因たる事は既に議論の餘地のない事實として認められている。水素を中心とした白點の研究は H. Bennek 等の研究以來非常に盛んとなり、一時は白點が鐵冶金學に於ける中心問題の如き觀をなしたが我が國に於ては 1940 年頃を境として、白點の出易い比較的大型の特殊鋼の製造が漸減したので、白點の研究も次第に影を潜め、最近では餘り問題とされてない。併し實際的には白點は依然として困難な問題を殘して居り又

水素は單に白點のみでなく、其の他色々な冶金上の諸問題とも關連して居り、特に水素の研究の最大の武器たる水素分析法に關して多くの疑義が存在する現状である。従つて水素に關する各種の實測値は現在の處、理論的な根據とはなり難いものが多く、唯理論的考察の補助資料として役立つに過ぎないであろう。此の意味に於て此の分野の探究に將來益々多數の有能なる研究者の參加されん事が切望される次第である。

* 長崎製鋼株式會社社長崎製鋼所

本論文は比較的信頼度の高い鋼の固態に於ける水素に関する諸実験を基礎として、鋼中の水素の挙動を吟味し白點に関する研究前進の一資料たらしめんとするものである。

II. 水素に関する諸実験値の整理

1. Sieverts の法則

A. Sieverts は鋼中に溶解する水素の濃度 C と、之と平衡する氣體水素の壓力 P との間に

$$C = K_1 \sqrt{P} \quad (1)$$

なる法則が存在する事を明かにした。他方熱力學的に K は絶対温度 T と

$$C = K_1 T^{\frac{\mu}{2}} e^{-\frac{\lambda}{2kT}} \quad (2)$$

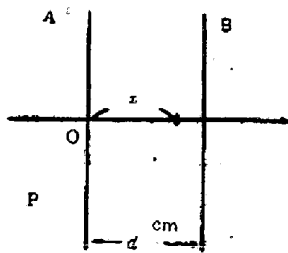
なる關係を有し、而も $\mu/2 = 1$ なる事が知られ、又

$$T_1 = \frac{\lambda}{2k}$$

と置けば、(2) 式は

$$K = K_1 T e^{-\frac{T_1}{T}} \quad (2')$$

と書換えられる。



鋼壁

第 1 圖

2. 擴散係數

一定温度 T に於て、厚さ d cm なる鋼壁の側 A に P 氣壓の水素を置き、他側 B を眞空に保ち、鋼壁を通して A から B に擴散して來る水素を捕捉して、其の量を測定するものとする。(第 1 圖)

然る時擴散の方程式

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (3)$$

を

$$\left. \begin{aligned} C_{x=0} &= C_1 = K_1 \sqrt{P} T e^{-\frac{T_1}{T}} \\ C_{x=d} &= 0 \end{aligned} \right\} (4)$$

なる條件の下に之を解けば、定常状態に於ては

$$C = C_1 \left(1 - \frac{x}{d}\right) \quad (5)$$

但し C は鋼 100g 中の水素量を NTP に於ける cm^3 で

表すものとする。他方 B 側に於て鋼壁 1cm^2 當り 1h 中に出て來る水素量を NTP に於ける cm^3 で表し、之を Q とすれば

$$Q = K_0 \frac{\partial c}{\partial x} = K_0 \frac{C_1}{d} \quad (6)$$

又擴散係數の物理的意義より

$$D = \frac{100}{P} k_0 \quad (7)$$

茲に ρ は g/cm^3 で表した密度とすれば、 D は cm^2/h なる dimension を有する。他方擴散の活性化エネルギーを E とすれば

$$D \propto e^{-\frac{E}{2kT}}$$

依つて

$$E = 2kT_2$$

と置けば

$$D = D_0 e^{-\frac{T_2}{T}} \quad (8)$$

従つて (4), (7), (8) 式より

$$Q = \frac{P}{100} D_0 k_1 \sqrt{\frac{P}{d}} T e^{-\frac{T_2+T_1}{T}} \quad (9)$$

依つて

$$T_0 = T_1 + T_2, \quad Q_0 = \frac{P}{100} D_0 k_1$$

と置けば

$$Q = Q_0 \sqrt{\frac{P}{d}} T e^{-\frac{T_0}{T}} \quad (10)$$

(3) 各常數値の決定

L. Luckenmeyer-Hasse, H. Schenck は (1) 式に對し

$$\left. \begin{aligned} \alpha\text{-Fe} &: 5.33 \cdot 10^{-3} (T-273.2) - 1.911 \\ \gamma\text{-Fe} &: 9.78 \cdot 10^{-3} (T-273.2) - 4.133 \\ \delta\text{-Fe} &: 6.67 \cdot 10^{-3} (T-273.2) - 3.333 \end{aligned} \right\} (11)$$

$$L\text{-Fe} : 30.56 \cdot 10^{-3} (T-273.2) - 19.50$$

を、又柴田、柳澤兩式は 773.2°K 以下に於て

$$K = 97.4 e^{-\frac{4050.3}{T}} \quad (12)$$

を得ている。而して此等の値は鋼中に含まれる合金成分の影響を受ける事は勿論である。従つて後述する計算の基礎として採用する數値を、上述の結果並びに其の他の研究者の得た實驗結果と理論式 (2) とを對照して第 1 表に示すが、之等は飽迄嚴密な意味を持つものではない。第 2 圖に各研究者の得た結果と著者の採用した數値との比較を示す。

次に問題とする擴散係數に關しては、 P を 1 氣壓、 d を 1mm とした時の Q の値を Q_1 とすれば、(10) 式

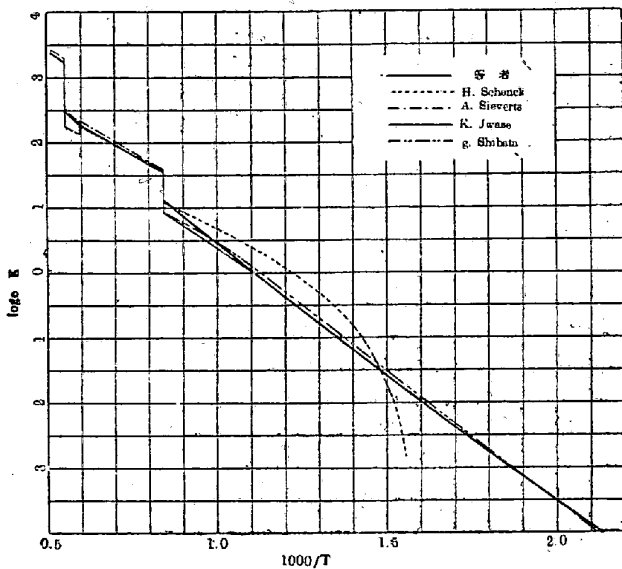
より

$$Q_1 = 10 Q_0 T e^{-\frac{T_1}{T}}, \quad (10')$$

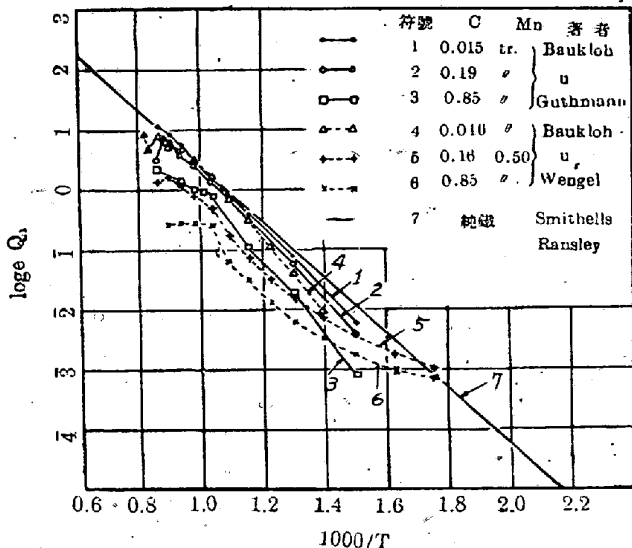
$$D = \frac{10Q_1}{PK} \quad (13)$$

第 1 表

相	$K_1 \times 10^3$	T_1
α	40.4	3250
γ	14.5	1500
δ	40.4	3250
L	73.9	3000



第 2 圖



第 3 圖

第 3 圖に各研究者の實驗結果を示す。即ち擴散量は研究者及鋼種に依つて著しく異り、正確な實驗式を導出する爲の基礎とはなり難い。又求められているのは主として α 領域のみであり、 γ 域に關して結論を引出す事は殆ん

ど不可能である。然し概括的に次の様な傾向が認められる。即ち $\alpha \rightarrow \gamma$ 變態に際し、低炭素鋼に於ては、 Q_1 は略不連続的に減少し、温度の上昇と共に再び増加し始める。又共析鋼に於ては、 α 域自身に於ける Q_1 値が小であり、 $\alpha \rightarrow \gamma$ 變態に際し不連続的な變化は著しくない。此等の傾向は第 3 圖に於ける試料 2 及 3 に比較的明瞭に現れている。以上に依り正確な結論は得られないが、(10)' 式を對照して各恒數値を第 2 表の通り定め、之を第 4 圖に示す。但し ρ としては温度に依る變化は之を省略し、 7.7g/cm^3 を採用する。又 D_0 は cm^2/h で表したものである。之等の數値を用いて各温度に對する D の値を求めて第 5 圖に掲げる。

第 2 表

相	$Q_0 \times 10^3$	T_0	$P/100D_0$	D_0	T_2
α	360	5750	8.90	11.53	2500
γ	30.8	3500	2.12	2.75	2000

III. 水素擴散の計算圖表

後報に於ける計算の便を計る爲に、圓筒狀の鋼片に於ける水素擴散の計算圖表を求めて置く。

1. 初期に一樣な分布をなす場合

初期條件及境界條件を

$$\left. \begin{aligned} (C)_{r=a} &= 0 \\ (C)_{t=0} &= f(r) \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

とすれば

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right)$$

の解は

$$C = \frac{2}{a^2} \sum_{s=1}^{\infty} e^{-\frac{D\lambda_s^2 t}{a^2}} \frac{J_0\left(\frac{\lambda_s r}{a}\right)}{[J_1(\lambda_s)]^2} \int_0^a f(\xi) J_0\left(\frac{\lambda_s \xi}{a}\right) \xi d\xi \quad (15)$$

茲に λ_s は $J_0(x) = 0$ の根である。依つて一樣な分布をなす場合には

$$f(r) = C_0 \quad (16)$$

であるから、(15) 式は

$$C = C_0 \sum_{s=1}^{\infty} \frac{2}{\lambda_s J_1(\lambda_s)} \times X e^{-\frac{D\lambda_s^2 t}{a^2}} J_0\left(\frac{\lambda_s r}{a}\right) \quad (15)'$$

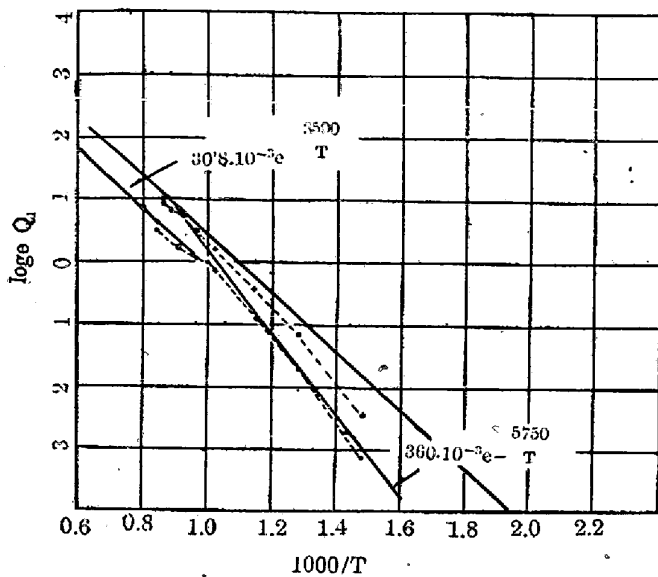
依つて單位長さの鋼片中に含まれる全水素量 Q は

$$Q = \int_0^{2\pi} \int_0^a \frac{\rho}{100} c r d\theta dr = Q_0 \sum_{s=1}^{\infty} \left(\frac{2}{\lambda_s} \right)^2 e^{-\frac{D\lambda_s^2 t}{a^2}} \quad (17)$$

依つて $t \ll 1$ なる時は

$$Q = Q_0 \left(1 - \sqrt{\frac{Dt}{\pi a^2}} \right) \quad (17)'$$

又充分時間を経過すれば、

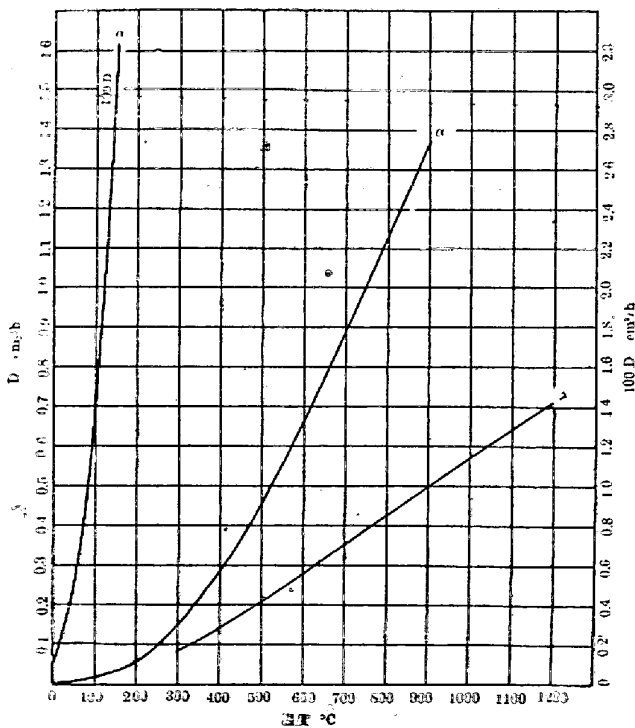


第 4 圖

$$C = C_0 \frac{2}{\lambda_1 J_1(\lambda_1)} e^{-\frac{D\lambda_1^2 t}{a^2}} J_0\left(\frac{\lambda_1}{a} r\right) \quad (15)''$$

$$Q = Q_0 \left(\frac{2}{\lambda_1}\right)^2 e^{-\frac{D\lambda_1^2 t}{a^2}} \quad (17)''$$

但し Q_0 は Q の初期値である。



第 5 圖

2. (15)'' 式を初期条件とする場合

長時間放置された銅片に於ては、水素は (15)'' 式の様な分布をなす。従つて之を初期条件とすれば、簡単な計算に依り

$$C = C_0 J_0\left(\frac{\lambda_1}{a} r\right) e^{-\frac{D\lambda_1^2 t}{a^2}} \quad (18)$$

$$Q = Q_0 e^{-\frac{D\lambda_1^2 t}{a^2}}$$

$$\text{但し } (C)_t = 0 C_0 J_0\left(\frac{\lambda_1}{a} r\right) \quad (15)'''$$

3. 計算圖表

上述の諸式、主として問題となる残留水素量 $Q_r = Q$ の計算には退屈な計算を必要とする。然るに (17) 及 (18) 式に於て

$$\nu = a^2/D$$

と置き、例えば a を cm D を cm^2/h で表し、

$$\nu_1 (10)^2 / 0.5 = 200$$

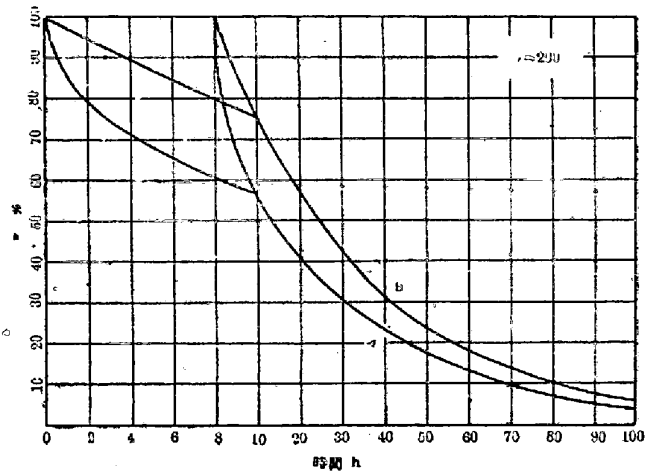
に就て計算して置けば、任意の ν に對し t に於ける Q の位は

$$t_1 = \frac{\nu_1}{\nu} t \quad (20)$$

に相當する Q_1 と等しくなる。第 6 圖は水素の残留率

$$\pi = 100Q_r/Q_0 \quad (21)$$

を $\nu = 200$ の場合に就て求めた圖表である。A 及 B 曲線は夫々 (17) 及 (18) 式に依つて求めた結果である。



第 6 圖

4. 實驗値との比較

小林式¹⁾の測定結果と上述の計算圖表よりの計算値との比較を行つて見る。

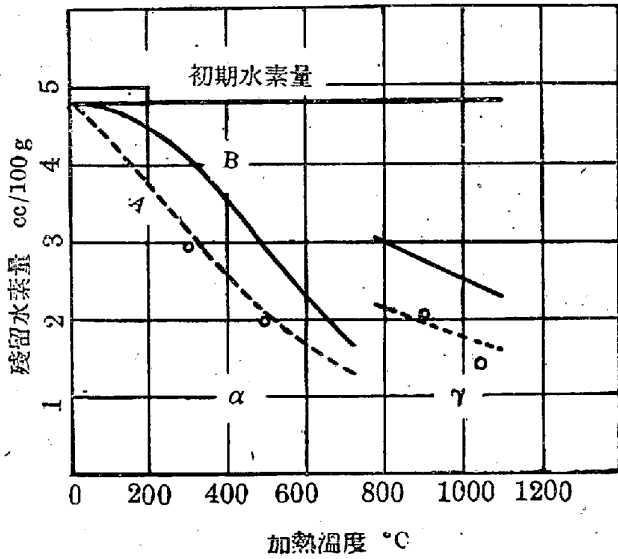
[實驗 I]: $45 \times 45 \times 85 \text{mm}^3$ 試験片を切出し各温度に 1h 加熱し、其の中心から再び $15 \times 15 \times 55 \text{mm}^3$ 試験片を切出して残留水素量を測定されているが、此の場合計算が複雑となるから、初期条件を (15)''' 式とし、棒材として計算する。然る時は

$$Q = Q_0 e^{-\frac{D\lambda_1^2 t}{a^2}}$$

$$a = \frac{4.5}{2}$$

1) 鐵と鋼, 25 (1939), 745

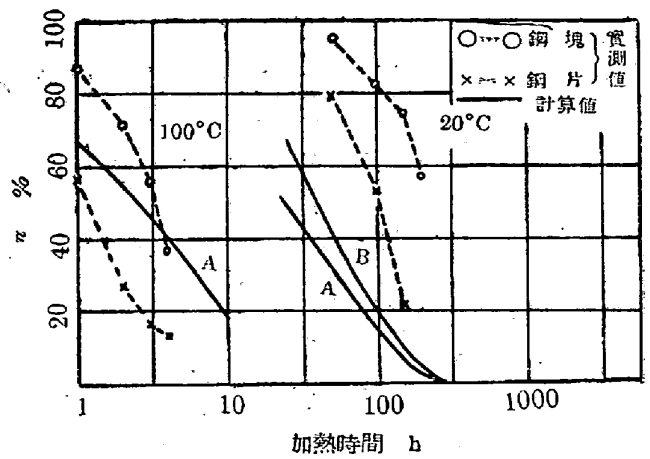
として、第6圖の曲線 B が利用される。此の際初期條件、 α の値、端面の影響の省略等は凡て π の値を高目にする事となる。従つて第7圖には参考迄に曲線 A より求めた値を點線で示す事とした。即ち豫想の通り B 曲線より求めた値は實驗値より高目にあるが、A 曲線の夫れは殆んど一致している。



第 7 圖

〔實驗 II〕：1000°C に於て水素氣流中に 3hr 加熱された 15mm 徑の試験片を常溫に放置した際、殘留率 π の値が放置時間に対して如何に變化するかを調査された。

1000°C の加熱に於ては $\nu_1 \doteq 1$ であるから、3hr の加



第 8 圖

熱で水素の分布は略一様になるものと考えて良い。又鋼塊及鋼片より同様な試験片を切出し、1000°C に保持した場合の π が求められた。第8圖に實測値と計算値とを比較する圖中、點線が計算値である。圖より兩者の一致は餘り良好でない事が分る。此の不一致は、斯かる低温では擴散係數が外挿法で求められた事、實測値自身の時間に対する變化が不規則なる事より試料の均一性が疑われる事、後述する空隙の効果が無視されている事等に依るものと考えられる。此の點に關しては更に兩面より吟味しなければならない。併し大體に於て溫度及時間に關し實測値と計算とは傾向的に一致している。以上に依り多くの實驗結果を整理して得られた擴散係數が、半定量的な吟味を行うのに役立つ事が略立證されたものと云ふ事が出來よう。

(昭和 25 年 1 月寄稿)