

應力下に於ける鋼中水素の舉動 (I)

(昭和 28 年 4 月 本会講演会にて講演)

下 田 秀 夫*・小野寺 真 作*

BEHAVIOURS OF HYDROGEN IN STEEL SUBJECTED TO ELASTIC STRESS (I)

Hideo Shimoda and Shinsaku Onodera

Synopsis:

Among the several theories on the cause of flaking in steel, the hydrogen theory is most plausible. The theory is acknowledged to be more conclusive if co-working stresses of various kinds are taken into account, but the relation between both factors has been left rather unnoticed.

The authors found, as formerly reported in this Journal, (Tetsu-to-Hagane, No. 5, 1953 p.524~531) that the evolution of hydrogen from steel specimen was accelerated by stress.

This report was the first step of the fundamental studies on this finding, the outline of method and results of which were stated as follows:

1. Experimental method:

From a 0.4%C basic steel forging with 180mm dia., at sufficient distance from ends, two adjacent disks of thickness 21mm were removed; then machined and lightly polished to 20mm along the adjoining surfaces of both slices. Next a sheet of cellophane was attached to each finished surface by means of small quantity of oil.

While the specimen thus arranged was left in room temperature, the evolving hydrogen was captured between the cellophane and surface in the form of dispersed bubbles, the total area of which showed the rate of evolution. Under the action of stress the area increased, thus indicating the accelerated evolution of hydrogen in a qualitative way.

The effect of stress was known by comparison between the two specimens, one of which was a given stress.

2. Results:

When the specimens were subjected to stresses under 12 kg/mm², tensile or compressive, the promoted evolution of hydrogen by stress was the more marked, if

- 1) The sharper was the concentration gradient of hydrogen near specimen surface.
- 2) And the larger was the magnitude of stress.

I. 緒 言

1935 年 H. Schenck 等によつて提唱せられた水素説¹⁾、その後多くの追試を経て、現在鋼中に形成される白点若しくは之に類似の欠陥に対する最有力な説の一つになっているが、従来の諸家の実験結果はいわば現象の観察の断片であり、白点発生の原因の本質を調べ充分条件を与えるには未だ前途程遠きものを感じる。

水素説を支持する多数の実験結果を理論的に裏付けるのは鋼中の微細空所に発生すると推論される尨大な水素

圧力であり、各種の応力が同時に作用すれば一層白点の発生が容易になるという水素応力共同説²⁾はこの意味で更に確からしさを増す。然し従来の実験では水素と応力との齟齬す共同の影響は観察されたが、之等 2 条件間の関係については殆んど注目されなかつたといえる。

さきに著者等は鋼中水素の一部が応力の附加によつて逸出せしめられることを見出したが³⁾、この事実を考慮すれば、水素と応力の作用は互に独立ではあり得ず、互

* 株式会社日本製鋼所室蘭製作所研究課

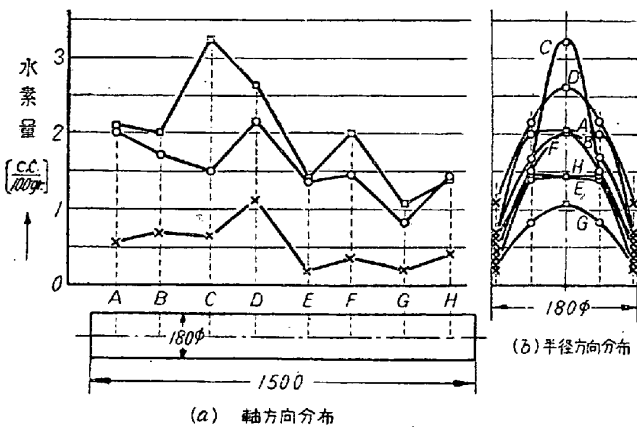
に他の因となり果となりつつ共同の影響を及ぼすことになる。

以下本報告ではこの問題の系統的研究の第一歩として後述の如き方法によつて応力下に於ける鋼中水素の挙動に対する濃度勾配の影響、並びに応力の大きさの影響を定性的に調べた実験の結果を記す。

II. 実験方法及び試験片

前報告に於いては直径 18mm の円柱型試験片及び 9.9mm 抗張試験片に水素気流中加熱によつて 2.5cc/100gr 程度の水素を含有せしめ、降伏点以下の応力の附加によつて含有水素の一部が逸出せしめられることを示したが、試験片中の水素濃度を一樣にすることが難しく殊に最も肝要な試験片表面附近の濃度或は濃度勾配を知ることが困難な為に実験結果は満足すべきものではなかつた。

本実験では溶解時に吸収されて大型鋼材の肉厚深部に高濃度にて残留する水素を利用することにした。予備的な調査により鍛造直径約 200mm の中炭鋼材の軸心部でも第 1 図の如く 1.5~3.0cc/100gr 程度の水素を含む (15mm×50mm 程度の試料を約 900°C にて真空加熱抽出により分析) ことが知られたので、この鍛材の黒皮を除去したものから試験片を切り出して次の如き方法によつて実験を行った。



第 1 図 供試鋼材中水素量分布の一例

尚、この鍛材は第 1 表の如き化学成分を有する塩基性平炉鋼の 1.5ton 鋼塊を 2 回の加熱によつて鍛造後普通

第 1 表 供試材の化学成分

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
0.37	0.58	0.45	0.031	0.025	0.12	0.18

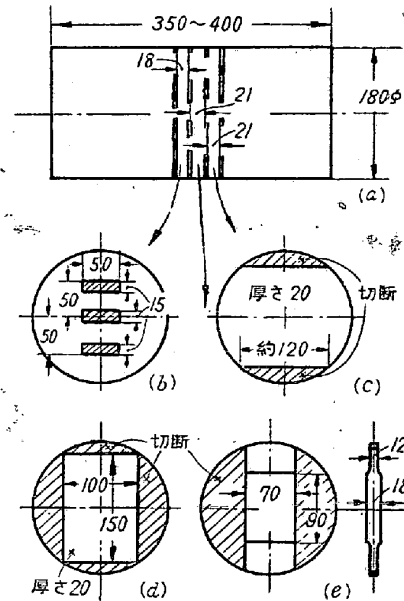
焼鈍したものであるが、意外に著しい水素の偏析の影響

を出来るだけ避ける為に、後述の如く連続する 2 枚の円盤の相隣る面からの逸出水素量を比較する方法をとつたのであり、鋸の切断代を 3mm とすると $(20/2+1) \times 2+3=25$ mm の間では水素濃度に大きな変化はないと見做すわけである。水素の偏析については別に発表する⁴⁾。

供試材の抗張力及び降伏点は夫々約 55 kg/mm² 及び 30 kg/mm² である。

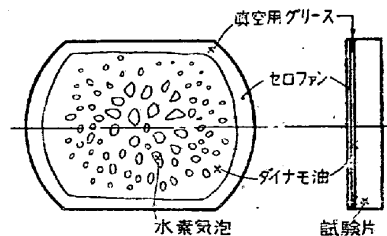
i) 圧縮応力を加える場合

供試材は 35~40cm に切断して実験室に運び、中央部より第 2 図の如き 3 枚の円盤を切り出してその中の 1



第 2 図 試験片切出し要領

枚より水素分析試料を採る。他の 2 枚は同図 (c) 又は (d) の如くに端部を切断後相隣る面を機械仕上して厚さ 20mm とし、更にエメリー紙で軽く磨く。後述の水素気泡の出初めの状況は試験片表面が或る程度平滑でないとは不明瞭である。

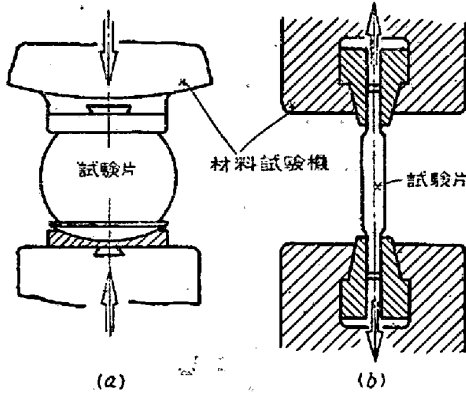


第 3 図 セロファン貼布による逸出水素の捕集法

次に第 3 図の如くこの仕上面に少量のダイナモ油を塗つてセロファンを貼布し、周囲を真空用グリースで封ずる。2 枚 1 組の試験片を切断仕上してセロファンを貼布し終る迄の所要時間は 4~5 時間である。

かかる試験片を常温に放置すると、鋼中から拡散逸出

する水素はダイナモ油の中に気泡の島を作りつつ鋼片表面とセロファンとの間に捕捉されるから、2個の試験片中の1個に第4図(a)の如くに圧縮応力を加えて、応力



第4図 応力の加え方

を加えぬものと水素気泡の面積を実験開始後の各時刻に於いて比較することにより応力の影響を知り得ることになる。水素気泡が次第に増大する状況は各試験片の前にカメラを置き、適宜の時間々隔を置いて同時に撮影記録した。

この際2個共応力を加えずに放置すれば両者の水素気泡の面積に殆んど差がなく、又切断後かなり時間を経過して試験片中の水素が殆んど拡散し去つたと考えられる場合には、セロファン貼布後2、3日を経過しても気泡は観察されない。気泡中のガスを注射器で採集して分析すると大部分は水素で、残余は実験の操作中に不可避免的に侵入する空気と思われるが、加える応力が降伏点よりも遙かに低いことと拡散恒数の相違から見て、窒素は一応問題にならないと仮定する。

この方法は曾つてクラック軸焼嵌部の水素気泡問題の研究に當つて著者等が用いたものであり、類似の方法もあるが⁽³⁾のダイナモ油の代りにグリースの如きものを使用すれば水素気泡はグリースの中につきささり、気泡の面積によつて水素量の比較をすることは困難である。油も出来るだけ薄く塗布する必要がある。試験片切断後の経過時間が少い場合には水素の逸出はかなり顕著で、実験開始後十数時間を経過すれば逸出する水素の圧力はセロファンに沿つて油を押し除けるのみならず、セロファンをその剛性に勝つて膨れ上らせるに至り、最早この実験の意味がなくなるので実験は最長20時間で打ち切つた。

ii) 引張応力を加える場合

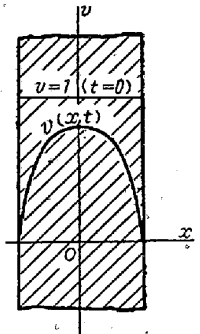
第2図(e)の如き試験片を第4図(b)の如くに引張る以外は、圧縮応力を加える場合と全く同様である。

III. 実験結果

水素気泡を観察し得るのは供試鋼材の表面から或る深さ入つた部分(第1図及び以下の各写真参照)であるから、試験片中の水素の拡散は厚さの方向の一次元拡散と見做して差支えない。

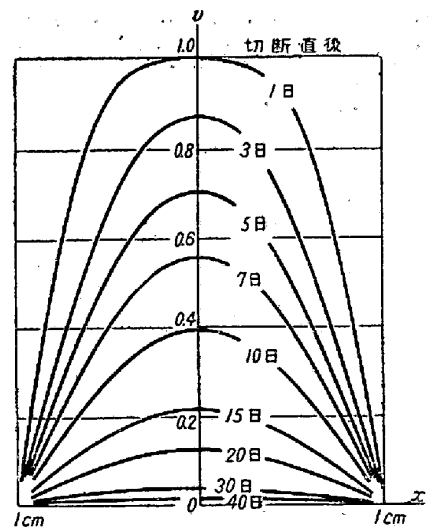
今円盤の肉厚中心を原点として厚さの方向にx軸をとり、水素の初期濃度が厚さの方向に一様に1であるとすれば、時刻tに於ける試験片中の水素濃度は次式の如くに表わされる*。

$$V = \frac{4}{\pi} \sum_{n=1,2,3,\dots} e^{-\frac{D(2n-1)^2\pi^2 t}{4}} \times \frac{(-1)^{n-1}}{(2n-1)} \cos \frac{(2n-1)\pi x}{2}$$



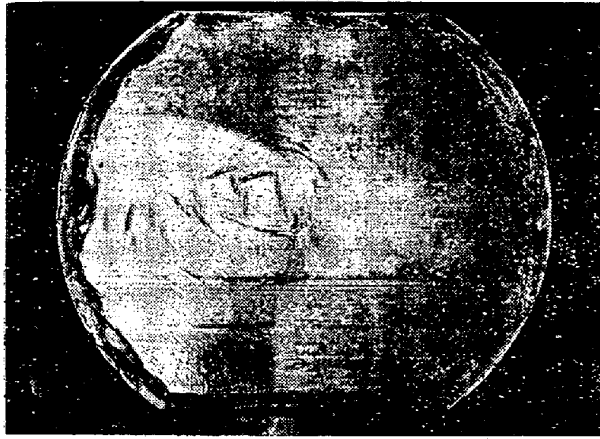
第5図

この式に従つて切断後或る日数経過した試験片中の水素濃度分布の変化を図示すれば第6図を得る。拡散恒数は



第6図 試験片肉厚方向水素濃度の経日減少の状況

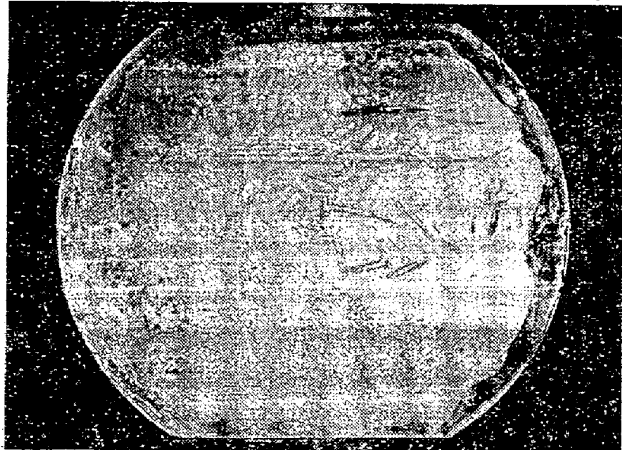
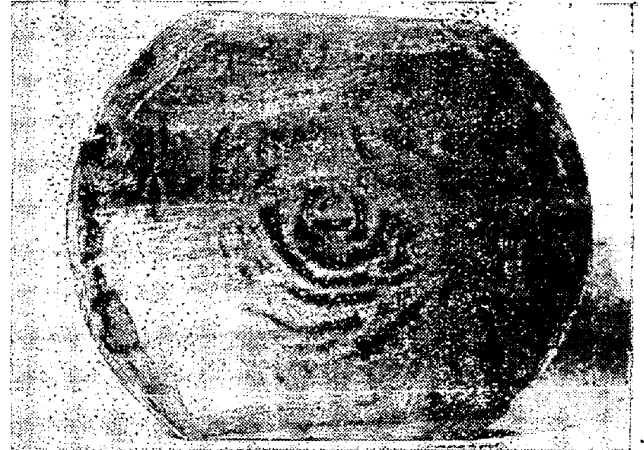
* Fick の第2方程式(一次元)を境界条件 $x=l$ にて $v=0$, $x=0$ にて $\partial v/\partial x=0$ によつて解く。



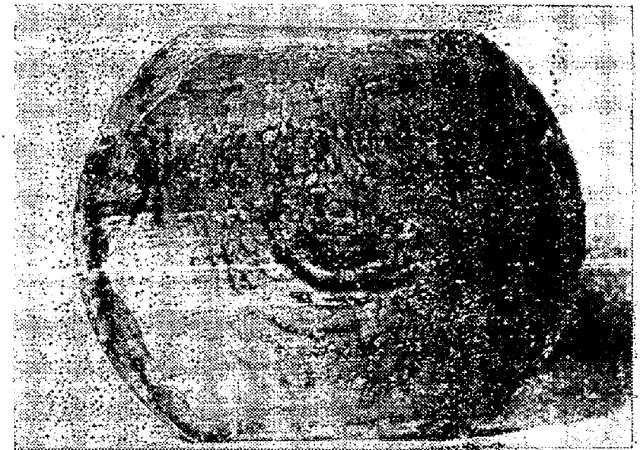
実験開始後 40分



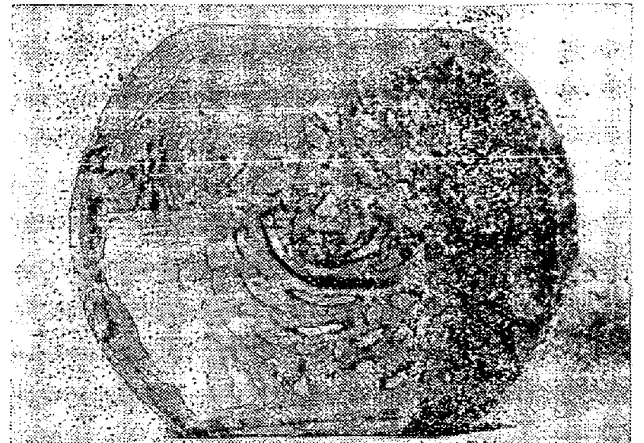
2 時間



4 時間30分



応力下の試験片 8 時間30分



応力を加えぬ試験片

写真 1 切断後 5 時間, 圧縮応力の場合

$5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ を採用した。応力を加えぬ場合の濃度及び濃度勾配が、略々かくの如くであると想像しつつ、水素気泡の出現速度に及ぼす応力の影響を、以下に観察する**。

i) 圧縮応力の場合

イ) 試験片表面附近の水素濃度勾配の影響

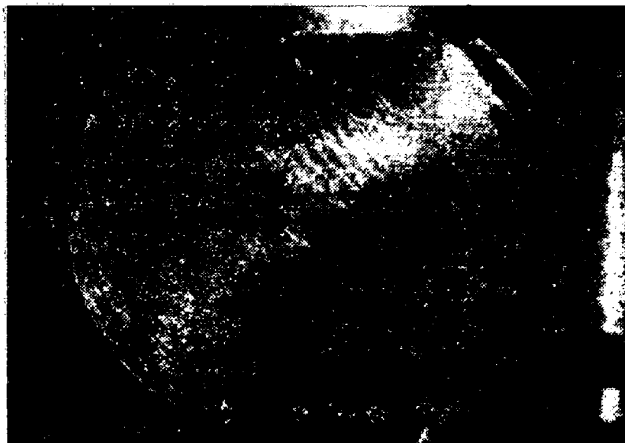
第2図(c)の如き試験片に24~25tonの押圧力を加え(試験機との接触圧力は 10 kg/mm^2)、試験片切断後5時間、1日、4日、7日、10日、14日及び37日の場合に

加する。この間応力を加えぬ試験片には全然気泡は認められないが、実験開始後1時間半位から現われ始め、気泡の島の総面積は両試験片間に差を保持しつつ夫々次第に増加する。実験開始後10~15時間を経過すれば前述の如く水素気泡がセロファンを膨れ上らせるに至るので実験を打ち切つた。写真に示す如く、供試材軸心部に該当する試験片中心部の濃度高き部分より多量の水素が逸出する状況も明らかである。

切断後1日の場合は写真1と略々同様である。切断後



実験開始後 4時間30分



応力下の試験片 16時間



応力を加えぬ試験片

写真2 切断後14日、圧縮応力の場合

つき夫々数回の実験を行つた。実験時の室温は $14 \sim 22^\circ \text{C}$ であつた。

写真1は試験片切断後5時間の場合であり、応力を加える試験片表面には実験開始後20分で既に気泡が認められ、40分、1時間と経過するにつれて気泡の面積は増

** 応力による水素の移動の方向が試験片の厚さの方向と一致するか否かは、本実験の段階では知り得ない。

4日の場合には、応力下の試験片では実験開始後30分、応力を加えぬ試験片では2~3時間で気泡が現われ始めるが、実験開始後の時間の経過と共に両者の差は次第に少くなり、切断後10日の実験では一層不明瞭になる。写真2は切断後14日の場合であるが応力の影響は殆んど認められない。切断後37日では拡散逸出する水素は最早殆んど残つておらず、応力の影響も観察し得ない。

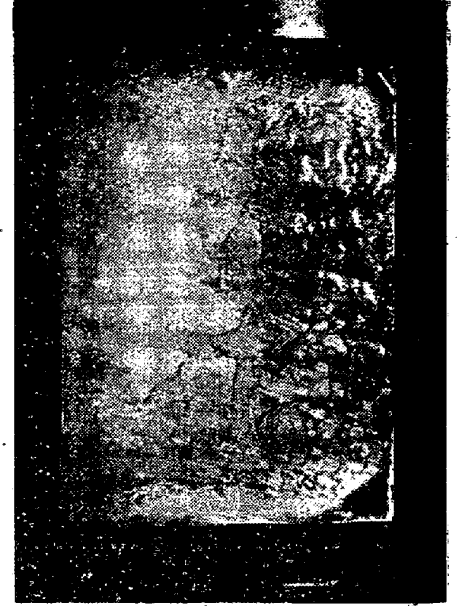
以上により、試験片表面の水素濃度勾配が或る程度以上の大きさであれば、応力の附加によつて鋼中水素の逸



実験開始後 40分



1時間40分



4時間10分

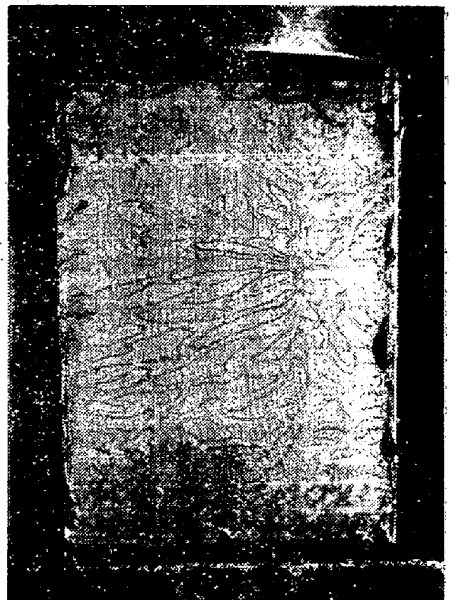
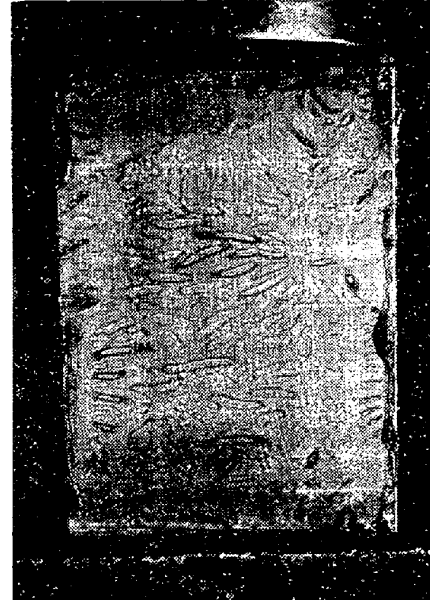
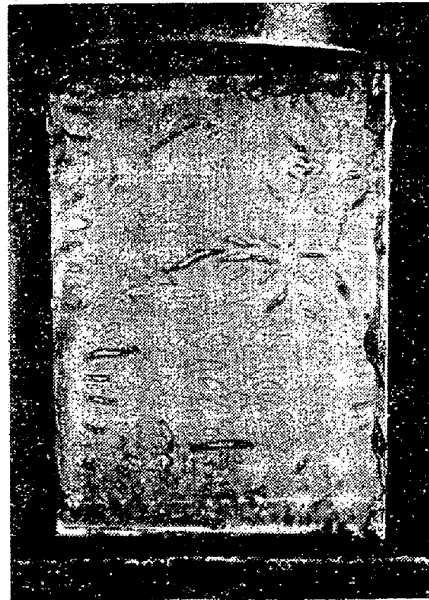


写真 3 切断後 5 時間、圧縮応力の場合 (上列 4kg/mm², 下列 12kg/mm²)

出の促進されることが結論される。

ロ) 応力の大きさの影響

切断後 5 時間を経過した第 2 図 (d) の如き試験片に夫々 4 kg/mm², 12 kg/mm² の応力を加えた。実験開始後 10~15 分で両試験片共気泡が現われ始めたが、特に水素濃度の高かつた為か、(軸心部で 4.3cc/100gr) 写真 3 の如く気泡の発生及び増加は極めて顕著であり、気泡間の油の中に出現する小さな泡が上方へ移動してより大きな泡に到達して合同し、かくして泡が次第に大きくなる状況が極めて明瞭に観察された。

附加応力の大きさの影響は明らかであり、応力の大きな方の試験片に於ける水素の逸出はより顕著であつた。試験機中の一台は油圧式の為長時間連続使用が不能で、

実験は 4~5 時間で打ち切つた。

ii) 引張応力の場合

切断後 5 時間を経過した第 2 図 (e) の如き試験片の一方に 12 kg/mm² の引張応力を加えて実験を行い、引張応力も圧縮応力と同様に水素の逸出を促進することを認めた。

IV. 結 言

軸心部に 1.5~3.0cc/100gr の水素を含有する直径約 180 mm の炭素鋼材から切り出した厚さ 20 mm 円盤の面に平行に力を加えつつ、その表面から拡散逸出する水素を鋼片表面と貼布したセロファンとの間の薄油膜中に気泡として捕える方法によつて、降伏点以下の応力の附

加によつて鋼中水素の逸出が著しく促進されることを示し、

- 1) 鋼片表面附近の水素の濃度勾配の急な程応力の影響は顕著である。
 - 2) 応力の大きな程、応力による促進の度合は著しい。
 - 3) 応力は圧縮でも引張りでも同様に水素の逸出を促進するように思われる。
- 等の事項を定性的に確認した。

この方法にはなお検討の余地もあると思われるが、応力の影響の機構並びに定量的関係についての考察等と併せて、更に実験を重ねてから報告することにした。

最後に、この研究の発表を許可された株式会社日本製鋼所室蘭製作所長常務取締役柳武氏に敬意を表すると共に、種々の御指導を賜つた常務取締役小林佐三郎博士並びに熱心に実験を援助された山形幸蔵氏、水素分析及び写真撮影に尽力された安藤重友氏及び工藤良助氏に深

甚なる謝意を捧げる次第である。(昭和 29 年 5 月寄稿)

文 献

- 1) H. Bennek, H. Schenck & H. Müller: Stahl u. Eisen, 55 (1935)
- 2) 例えば E. Houdremont & H. Schrader: Stahl u. Eisen, 61 (1941), 649~653.
- 3) 下田秀夫, 小野寺真作, 山形幸蔵: 鉄と鋼, 39 年 (昭和 28 年) 5 号, 524~531.
- 4) 阪部喜代三, 川口三郎, 小野寺真作: 昭和 29 年春季本会講演会にて発表.
- 5) W. Baukloh & W. Retzlaff: Arch. Eisenhüttenw., 11 (1937/38), 97~99.
- 6) C. A. Zapffe: J. Iron & Steel Inst., Vol. 154, No. 2 (1946), 123~131.
- 7) G. Chaudron: Rev. de Métaux et Corrosion, 1944, Sept.-Oct., 92.

高炭素-クロム鋼のマルテンパー処理に就て

(昭和 28 年 10 月本会講演大会にて講演)

安 田 洋 一*・村 治 敏 明*

STUDIES ON THE MARTEMPERING TREATMENT OF HIGH CARBON-CHROMIUM STEELS

Y. Yasuda and T. Muraji

Synopsis:

In order to harden, without quenching cracks, the small but complex shaped forgings of high carbon-chromium steels containing about 1% C and 0.1~0.4% Cr, the authors studied on the fundamental conditions about the martempering treatment.

The results obtained were as follows:

- 1) As for the cooling abilities of quenching media, the so-called "severity of quench" H was determined. H of the Pb-Cd-Sn metal bath and the NaNO_3 - KNO_3 - NaNO_2 salt bath were 0.95 and 0.5~0.7 respectively. But H of the latter was apt to decrease during the use.
- 2) At the martempering treatment of the steel bars of 1" diameter which had the larger hardenability than that of 0.4% Cr steel, the state of hardening was not influenced by the heating temperature between 830 and 880°C.
- 3) Under the above conditions, the state of hardening of martempering treatment was the same as that of quenching in water, so far as the holding time above the M_s point was shorter than the transformation-beginning period.
- 4) The authors measured the residual stress at the various heat treatment. The result

* 新理研工業株式会社