

位の御好意を深謝申上げる。(昭. 31~6 月寄稿)

文 献

- 1) A. H. Waine; JISI, 165 (1950), July, p. 279
- 2) 足立: 電気製鋼, 26 巻, 3 号, p. 109, 同 26 巻 4 号, p. 166
- 3) 桑原: 鉄鋼の冷間圧延 (1955), p. 45, p. 107, p. 225
- 4) 桑原, 三輪, 有賀: 鉄と鋼, 43 (1957) p. 24
- 5) A.S.T.M. Committee E-4: ASTM Proceedings, 50 (1950) p. 444, 52 (1952) p. 543, p. 573
- 6) A. E. Austin: ASTM S.T.P. No. 155, p. 109
- 7) W. Tofaute, A. Sponheuer u. H. Bennek: Archiv. f. d. Eisenhüttenwesen. 8 (1934/1935) p. 499

炭素鋼の水素脆化と内部摩擦*

美 馬 源次郎**・水 田 三千雄***

HYDROGEN EMBRITTLEMENT AND INTERNAL FRICTION OF CARBON STEEL

Genjirō Mima, Dr. Eng. and Michio Mizuta

Synopsis:

Hydrogen in steel is a harmful element which causes hydrogen-embrittlement phenomena; i. e. white spots, hair-line cracks and pickling embrittlement etc.

Therefore many investigations as to behaviors of hydrogen in steel were previously reported. However even at present, there are many unsolved problems.

Accordingly an experiment on some hypo-eutectoid carbon steels including pure iron and eutectoid steel was made. The authors measured amounts of evolved hydrogen, changes of internal friction as a structure-sensitive quantity and mechanical properties as a measure of actual embrittlement during the evolution (at room temperature) of electrically charged hydrogen, and then investigated the relationships among them.

The results obtained on these steels are summarized as follows. Microscopically speaking, diffusible hydrogen (at room temperature) was much absorbed in free ferrite than ferrite in pearlite, but macroscopically existed in uniform distribution of concentration. This hydrogen evolved with the diffusion process described with the Fick's formula, and the diffusion constant was calculated to be $D=3.7 \times 10^{-5}$ cm²/mn. (at room temperature). On the other hand decrease of the elongation and reduction of area in tensile testing, decrease of the impact value, and increase of the internal friction were caused by absorbed hydrogen, but each change took its own form of recovery by aging; i.e. though the recovery of ductility in tensile testing was parallel to hydrogen evolution, the one of internal friction was more rapid than the former and the one of impact value was far more rapid.

I. 緒 言

鋼の中の水素は白点, 毛割れ, 酸洗脆化等の脆化を起し材質を劣化さす重要な因子であると一般に考えられ, かゝる水素の挙動については多方面にわたり多数の研究結果が報告されている。しかしながら現在の所なお未解決の問題が多く残されている。

著者らは亜共析範囲の炭素鋼数種に電解法により水素を吸収せしめて後常温放置し, この水素の放出過程にお

ける放出水素量と構造敏感な量としての内部摩擦および実際の脆化の尺度としての機械的性質の変化を比較検討する目的にて測定した。以下えられた結果とその考察の結果について報告する。

* 昭和 31 年 5 月本会および日本金属学会関西支部共催京都講演会にて報告

** 大阪大学教授, 工博

*** 大阪大学大学院学生, 工修

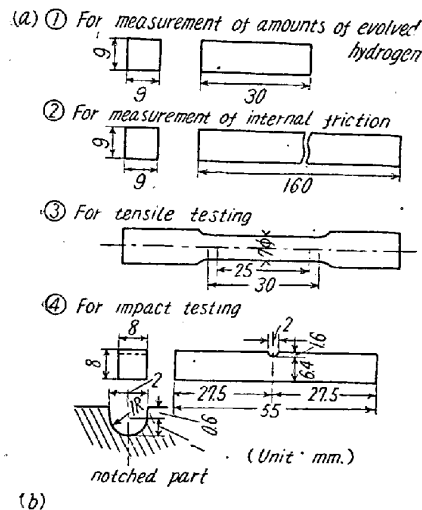
II. 試料および実験方法

(i) 試験片の調製および炭素含有量

Table 1. Chemical composition of samples.

| Elements | C | Si | Mn | P | S | Cu | Cr |
|----------|--------------------------------------|------------------------------|------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Wt. % | 0.07 0.16 0.37 0.68 0.84 | 0.18 0.27 0.25 0.30 | 0.28 0.53 0.65 0.67 | 0.004 0.010 0.036 0.035 | 0.015 0.023 0.036 0.035 | 0.18 0.14 0.13 0.14 | 0.05 0.06 0.07 0.08 |

試料には純鉄の外、Table 1 に示す化学組成を有する亜共析炭素鋼の計6種の鍛造材を使用した。これらの材料は約10×10×200 (mm) の大きさに鍛造した後焼鈍し、Fig. 1-(a) に示す寸法の試験片に仕上げた。これらの試片は組織をさらに均質にするために、それぞれA₃ 点以上60~70°Cにて30mn加熱保持した後200°Cまで炉冷しこの温度にてさらに20h保持した後炉冷して試験に供した。また試片の焼鈍はすべて真空中で行った。なお200~20h保持処理は炭素等の析出が構造敏感な内部摩擦に影響することを予防するために行った。



(b)

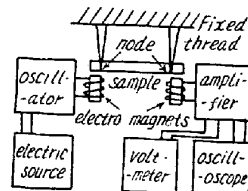


Fig. 1-(a) Size of testing piece.

2-(b) Schematic diagram of the apparatus for measurement of internal friction.

(ii) 水素吸収法

鋼の水素吸収法としては従来高圧水素法、水素焼鈍法

加熱酸洗法、電解法等が用いられているが、操作が容易なることおよび他の方法にくらべ参考報告¹⁾が多いため本実験では電解法を採用した。

一定条件の電解にて水素吸収せしめた直径5mmの低炭素鋼鋼線の繰返し曲げ試験を予備実験として、つきのごとき試験片電解条件、すなわち、電解液: 5 vol.% H₂SO₄ aq. 水素吸収増加剤: (1 grs. P in 20cc CS₂)0.2 vol. %, 電流密度: 0.1 amp./cm², 電解時間: 3h.

(この条件下での水素吸収を飽和値に達せしめるに十分な時間と考えられる)、陽極: 内径60mm. の炭素円筒陰極: 試片, 浴槽温度: 室温, 等を決定した。また試片の表面はエメリー紙0番まで研磨して表面状況を一定とし、電解前 CCl₄ にて脱脂を行つた。

(iii) 水素放出量の測定

水素放出量の測定は一般に用いられている方法、すなわち試片を水銀中に浸漬して拡散放出する水素を水銀上に捕集しその容積を測定する方法を用いた。また常温で放出しない残留水素は学振法により求めた。なお放出ガス量の表示は試料100g当りのcc数を以つて表わすこととする。

(iv) 内部摩擦の測定

内部摩擦の測定は磁気歪振動法²⁾によつた。すなわち試片の一端を発振器に連結した電磁石に接近させて配置し交番磁界を作用させて試片を振動させ(横振動2K.C程度)他端に接近して配置してある第2の電磁石により伝えられる誘導起電力を増巾してうけ取る方法であつて電磁振動の周波数を電気容量を変化させることにより変化させて試片の固有振動数と一致した時の共鳴曲線の半価より内部摩擦を算出する。測定装置³⁾の配置の概略はFig. 1-(b)に示すごとくであつて試片振巾の変化は真空管電圧計を用いて電圧の変化として測定した。

(v) 機械的性質の測定

機械的性質の測定は0.07% Cの試料につき静的引張試験と動的曲げ、すなわち、衝撃試験とを行つた。

引張試験にはアムスラー引張試験機(5t)を用い無荷重引張速度を5.33mm/mnに一定して抗張力、伸び率および断面収縮率を測定した。

また衝撃試験はシャルピー衝撃試験機にて行つた。

III. 実験結果とその検討

(i) 水素放出の様相

水素を吸収せしめた各試料は、ただちに常温放置し、放出される水素量の時間的経過を測定した。その結果をFig. 2に示す。この図で0.07% C試料をみると、水

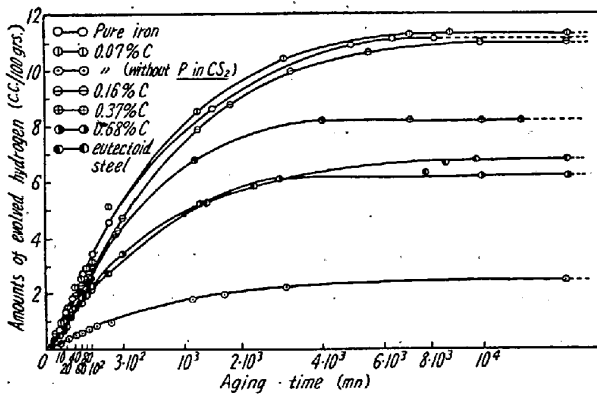


Fig. 2. Curves of hydrogen evolution at room temperature.

素吸収増加剤を (P in CS₂) を添加して電解した場合と未添加の場合とでは全放出水素量はいちじるしく異なりその値はそれぞれ 11.3 および 2.5cc/100g である。すなわち前者は後者の約 4.5 倍にも達する。この事実から水素吸収増加剤を添加した電解液は未添加の単純 H₂SO₄ ag. 電解液に比して鋼の水素吸収量をいちじるしく増大することが分かる。

つきに試料の炭素量と全放出水素量との関係を示すと Fig. 3 のごとくになる。

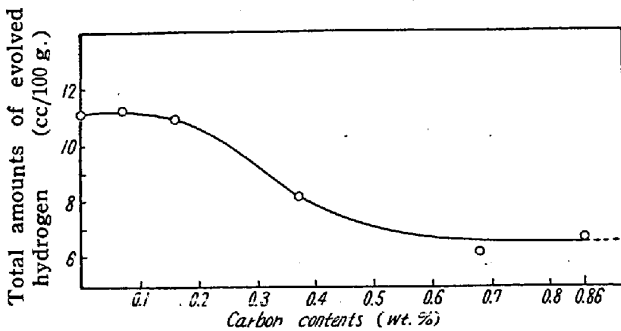


Fig. 3. Relation between carbon contents and total amounts of evolved hydrogen.

この図から全放出水素量、すなわち、常温拡散性の水素量は含有炭素量の増加とともに減少することが明瞭にわかる。いま (1) セメンタイトの水素吸収量を 0, (2) 遊離フェライトとパーライトの水素比吸収量は等しいと仮定すると、純鉄および共析組成の両試料はそれぞれフェライトおよびパーライトのみより成るゆえ純鉄、したがってフェライトの常温拡散性水素量が 11.1 cc/100g なる測定値を示した結果、共析組成のそれは 11.1cc/100g × 0.873 = 9.7cc/100g になるべきである。ただしここで 0.873 はパーライト中のフェライトの割合である。しかるに共析組成附近の 0.84% C 試料の常温拡散

性水素量の測定値は 6.8cc/100g なるゆえ両者の値の間に大きな差が生ずる。前記仮定ではセメンタイトの水素吸収量を 0 としたが、セメンタイトもいくらかの水素を吸収すると仮定すると前記両者の差はより一層大きくなるから、前記仮定の (2)、すなわち、遊離フェライトとパーライト中のフェライトの水素比吸収量が等しいとした仮定が誤りで、常温拡散性水素の比吸収量はパーライト中のフェライトよりも遊離フェライトの方が大きいこととなる。

つきに Fig. 2 の縦軸を水素放出率に描き直すと Fig. 4 になる。

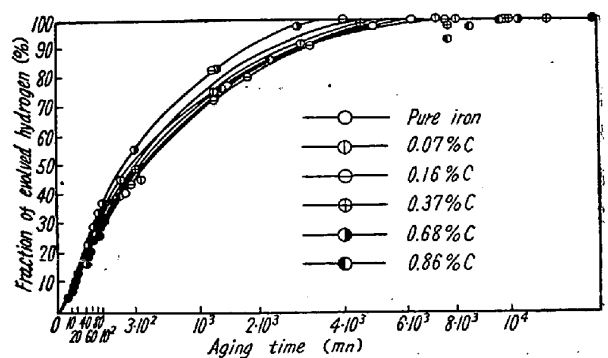


Fig. 4. Fraction curves of evolved hydrogen.

この図からパーライト組織の垂共析炭素鋼においては水素放出は大体一樣な形をとることがわかる。つきにその水素放出型について考えてみる。

Fick の 3 次元拡散式をこの場合に適用して解くと、放出水素量 U は次式のごとく表わされる。

$$U = abc \cdot C_0 - \int_{-a/2}^{a/2} \int_{-b/2}^{b/2} \int_{-c/2}^{c/2} C \cdot dx \cdot dy \cdot dz$$

$$= abc \cdot C_0 \left[1 - \left\{ \frac{8}{\pi^2} \sum_{\lambda} \frac{1}{(2\lambda + 1)^2} e^{-(2\lambda + 1)^2 \pi^2 Dt/a^2} \right\} \right. \\ \left. \left\{ \frac{8}{\pi^2} \sum_{\mu} \frac{1}{(2\mu + 1)^2} e^{-(2\mu + 1)^2 \pi^2 Dt/b^2} \right\} \right. \\ \left. \left\{ \frac{8}{\pi^2} \sum_{\nu} \frac{1}{(2\nu + 1)^2} e^{-(2\nu + 1)^2 \pi^2 Dt/c^2} \right\} \right] \dots (A)$$

ここで (a, b, c) : 直方体試片の 3 稜の長さ, C : 濃度 (C_0 : 初濃度), (x, y, z) : 直交座標, D : 拡散恒数, t : 時間, (λ, μ, ν) : 0, 1, 2, なる自然数, を表わす。

また t が小なる時は U は近似的に

$$U = \frac{4C_0\sqrt{Dt}}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a} + \frac{1}{b} + \frac{1}{c} \right)$$

で表わすことができる。

いま (A) 式を $\pi\sqrt{Dt}/a$ をパラメーターとして図示すると Fig. 5 のごとくになる。

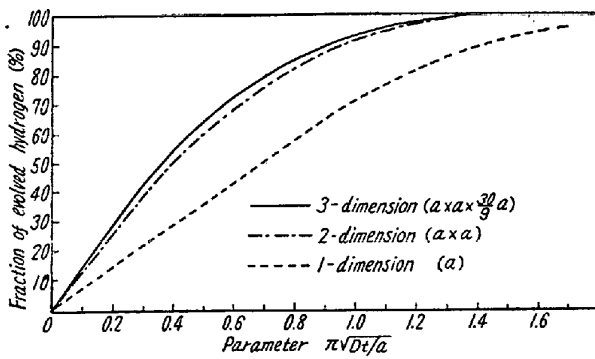


Fig. 5. Theoretical fraction curves of hydrogen evolution.

この図で点線および1点鎖線は、厚さ a の平板および断面が $(a \times a)$ の無限角柱から水素が放出する時の理論曲線である。実線は本実験で用いた $9 \times 9 \times 30$ (mm) 試片 ($a \times a \times \frac{30}{9} a$ の形) についての理論的水素放出曲線である。

ゆえに実測曲線 Fig. 4 の平均値と理論曲線 Fig. 5 とを比較すると Fig. 6 のごとくなる。

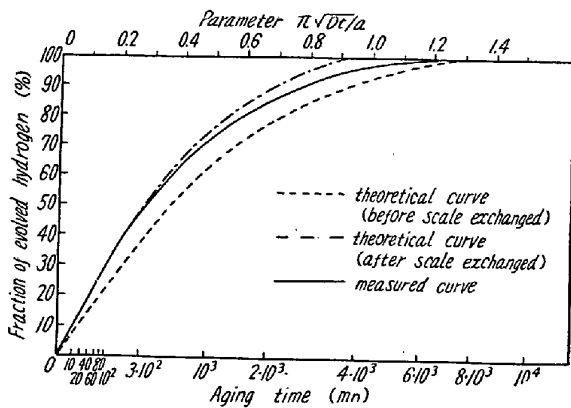


Fig. 6. Relation between theoretical and measured curve of evolved hydrogen.

この図においては、実測値は放置時間に対して描き、理論値は点線で示したように初めパラメータ $\pi\sqrt{Dt}/a$ の任意のスケールに対して描いた後両曲線の直線部分が一致するように座標転換を行つたもので、この理論値は1点鎖線で描いてある。その結果、実測値は理論値とかなりよく一致することが認められる。従来水素の放出過程については拡散過程のみにはしたがわれないとする考え方⁴⁾と拡散過程のみから成るとする考え方⁵⁾の2つがあるが、本実験の結果よりすれば拡散にしたがう過程のみから成ると考えることが妥当のようである。そこで水素の拡散恒数を計算してみるとつぎの値がえられた。

$$D = 3.7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{mn} \text{ (常温)}$$

(ii) 内部摩擦の変化

水素吸収による内部摩擦の変化と常温放置によるその

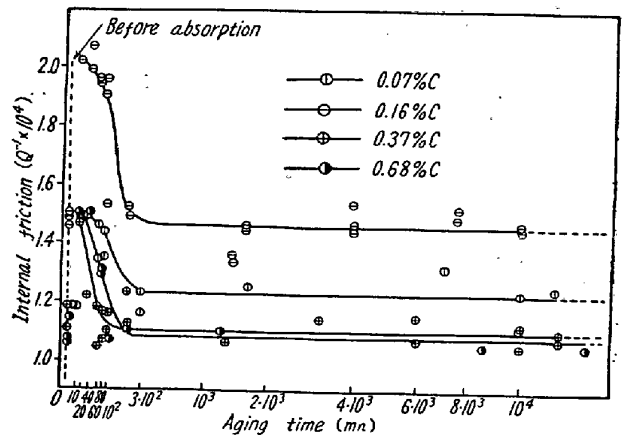


Fig. 7. Changes of internal friction caused by absorbed hydrogen and their recovery for aging (at room temperature).

回復状況を示したのが Fig. 7 である。

つぎに内部摩擦の変化を水素放出率に対して描くと Fig. 8 のごとくなる。

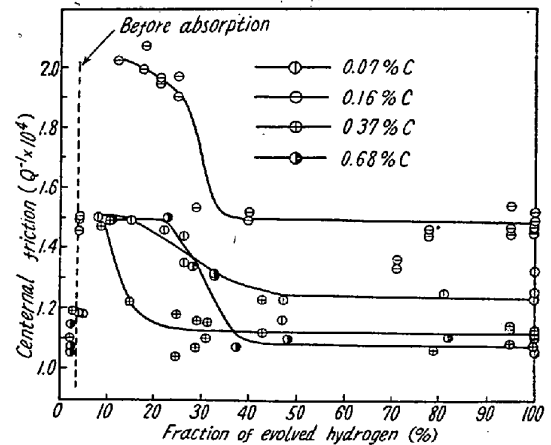


Fig. 8. Relation between changes of internal friction and fraction of evolved hydrogen.

この図よりわかるごとく電解により水素を吸収せしめた状態の内部摩擦は 10^{-4} の程度で水素吸収前の値より約 30~50% 増加しているが、およそ 10~40% の水素を放出する間にその値を急激かつほとんど完全に吸収前の値に回復する。Dijkstra は α 鉄中の水素は $-40 \sim 100^\circ\text{C}$ の温度範囲で内部摩擦に影響しないと報告⁶⁾しているが、これは水素吸収量の少ない場合についての結果ではないかと考えられる(原論文入手できざるため詳細はわからない)。また鋼中の水素による内部摩擦増加の原因としては $K\epsilon$ が内部摩擦ピークの測定から転位と水素の相互作用についての説明⁷⁾を与えている。鋼中に吸収された水素が転位に拘束されて安定化することは当然考えられることであるが、内部摩擦増加の原因についての詳細はいろいろ問題があるのでここではその考察を

割愛する。

(iii) 機械的性質の変化

0.07% C 試料について、水素吸収により変化した引張り性質の常温放置による回復状況と常温放置時間との関係を示したのが Fig. 9 である。

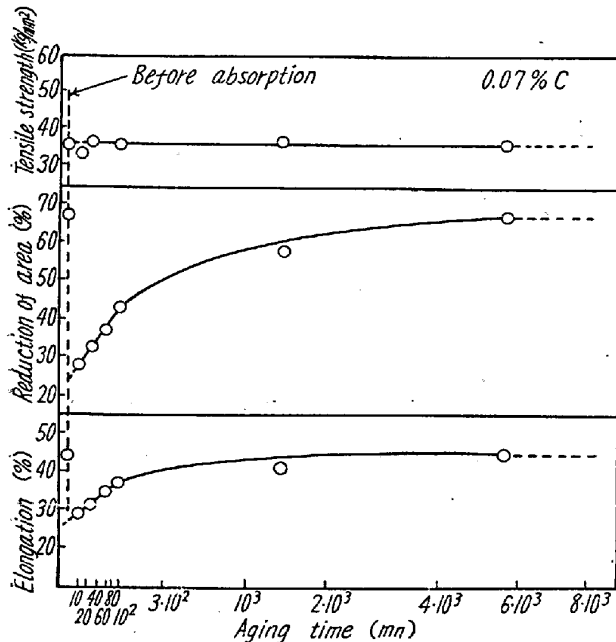


Fig. 9. Changes of tensile properties caused by absorbed hydrogen and their recovery by aging (at room temperature).

この図よりわかるごとく抗張力は水素吸収により全く変化せず、従来の報告¹⁾と一致する。また伸び率および断面収縮率はそれぞれ 44.0%, 67.2% のものが水素吸収により 28.8%, 27.5% に激減するが、常温における水素放出経過に平行して回復し本試片では 5835 mn 後には完全に吸収前の値に戻っていることが認められた。かくのごとく伸び率および断面収縮率の回復は内部摩擦の回復とは全くその状況を異にする。

また 0.07% C 試料についての衝撃値の変化は Fig. 10 よりわかるごとく、水素吸収前の 12.4 および 12.8 kg m なる衝撃値(非破断)は、吸収後の常温放置 10mn 後ではわずか 2.7 kg m の値に低下した。従来の報告²⁾では水素は衝撃値にはほとんど影響しないとされているのでこの点は全然異なるわけである。

なお Fig. 10 より衝撃試験のごとき動的変形における水素脆化(拡散性水素による)の回復は静的変形におけるそれとは異なつてその回復は急激に起こることが分かる。またこの傾向は前述した内部摩擦の回復傾向と似ているが、内部摩擦の回復の方が時間的に遅い。

また常温では非拡散性として残留した水素を 0.07% C

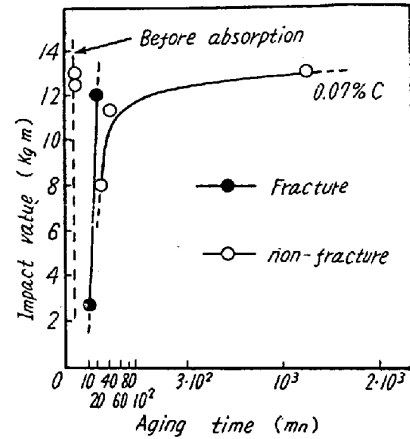


Fig. 10. Changes of impact value caused by absorbed hydrogen and their recovery by aging (at room temperature).

試料につき学振法により定量したるに 2.5cc/100 g の値をえた。したがつてこの程度の水素が残留していても内部摩擦、機械的性質のいずれにも影響を与えないことがわかる。これは Sykes etc. の報告³⁾と一致する。

IV. 総 括

本研究の実験結果とその検討の主要点を取りまとめて列挙するとつぎのようになる。

- ① 水素吸収増加剤 (P in CS₂) を添加した電解液は未添加の単純 H₂SO₄aq に比して鋼の水素吸収量をいちじるしく増大する。
- ② 組織的にみると遊離フェライトはパーライト中のフェライトよりも多量の水素を吸収する。
- ③ 常温拡散性水素の鋼中での濃度分布は巨視的には均一であると考えられる。したがつて常温拡散性水素の放出量は Fick の拡散式より求めた理論値とかなりよく一致する。
- ④ 鋼中の水素の拡散恒数を実験結果より求め、 $D = 3.7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{mn}$. (常温) なる値がえられた。
- ⑤ 静的変形としての引張試験では、水素吸収により抗張力は変化せず伸び率および断面収縮率は激減するがこれらは常温放置による水素放出経過に平行して回復し吸収前の値にもどる。
- ⑥ 内部摩擦は 10⁻⁴ 程度で水素吸収前の値より約 30 ~ 50% 増大するが、常温拡散性水素のおよそ 10 ~ 40% を放出する間にその値を急速かつほとんど完全に吸収前の値に回復して引張試験における延性の回復とは状態を異にする。
- ⑦ 動的変形としての衝撃試験では水素吸収により衝

撃値は激減するが、水素放出により急激に回復し、この回復は内部摩擦の回復傾向と似ているが内部摩擦の回復よりは時間的にはやく起る。

終りに本研究を行うに当り試料を御提供頂いた住友金属 K.K. 製盤所および試片の機械加工の一部を御引受け下さった日立造船 K.K. 技術研究所に対して厚く感謝の意を表する次第である。(昭. 31—7 月寄稿)

文 献

- 1) 例え
J. B. Seabrook, N. J. Grant and D. S. Carney: Jnl. Metals 188 (1950) 1317
J. D. Hobson and J. Hewitt: Jnl. Iron and Steel Inst. 173 (1953) 131
- 2) T. S. Kê etc.: Progress in Metal Physics 4 (1953) 28
- 3) 美馬源次郎・井本正介: 大阪大学工学部報告 vol. 2 No. 33 (1952) 93
- 4) 例え
Bleton, Mischonsniky, Coin and Bastien: Rev. Metall. 48 (1951) 471
Fast: Chemisch Weekblad (1941) Philips Review No. 1528
- 5) F. A. Mannier, Al. Demarez and G. Hock: Acta Metallurgica 2 (1954) 214
- 6) Dijkstra: Progress in Metal Physics 4 (1953) 123
- 7) T. S. Kê and P. T. Yung: Scientia Sinica vol. 3 No. 3 (1954) 261
- 8) 例え
C. E. Sims, G. A. Moore and D. W. Williams: Jnl. Metals 176 (1948) 283
J. D. Hobson and J. Hewitt: Jnl. Iron & Steel Inst. 173 (1953) 131
- 9) C. Sykes, H. H. Burton and C. C. Gegg: Jnl. Iron & Steel Inst. 156 (1947) 155

高炭素鋼の炭化物亀裂による欠陥について (III)*

上 杉 年 一**・渡 辺 洋 一**

STUDIES ON CEMENTITE CRACKS OF HIGH CARBON STEEL (III)

Toshikazu Uesugi, and Yoichi Watanabe

Synopsis:

Special kinds of carbides like the big carbide which is the product of eutectic reaction, the net carbide which is precipitated at Acm transformation and the plate carbide which is precipitated at A₁ transformation, have the tendency to make cracks easily than matrix-ferrite or martensite

These cracks in carbides made the rupture strength of steel decreased considerably.

Net or massive carbides which are precipitated at Acm transformation in 1.4% C file steel show different kinds of cracks depending on different kinds of stresses—compressive or tensile.

When compressive stress was forced to the sample, unusual cracks such as "burst of carbide" were observed.

I. 実 験 概 要

第2報において、Acm 変態で析出した網状炭化物は過飽和水素によつて、ソルバイトあるいはパーライトより早期に亀裂を起し、これが過共析鋼の白点となることを明らかにした。

そこで、かかる網状あるいは特殊形態の炭化物に、水

素の代りに外力を作用させると、基地のソルバイト、フェライトあるいはマルテンサイトより、これら炭化物は早期に亀裂も起すことが必然的に考えられる。本報では水素の代りに外力を作用させて、各種形態の炭化物の

* 昭和 31 年 10 月本会講演大会に発表

** 山陽製鋼株式会社