

で、靱脆遷移温度がみいだされた。すなわち、衝撃引張試験における遷移温度は、静的引張試験の場合より約60°C 高い。また、この遷移温度は、結晶粒度が大きくなるにつれて上昇する。試料 N1 (結晶粒平均直径: 0.091 mm) の遷移温度は N3 (同直径: 0.017 mm) のそれより約 40°C 高い。この 40°C は、N1, N3 両試料のシャルピー衝撃曲げ試験で求めた遷移温度の差に等しい。

(3) 降伏点および引張強さのいずれも、温度一定の下では、 $\sigma = A \log \dot{\epsilon} + B$ (σ : 降伏点あるいは引張強さ、 $\dot{\epsilon}$: 歪速度、 A, B : 定数) に従う変形速度依存性をもつが、この依存性は、引張強さに対するより、降伏点に対していちじるしい。延性破壊の温度範囲では、低温になるほど、変形速度の影響が大きくなり、特に降伏点でそれが顕著である。脆性破壊を示す温度では、降伏強さ(脆性破壊強度)の変形速度依存性は激減する。

(4) 静的、衝撃いずれの引張試験においても、下降強さ(あるいは脆性破壊強度)は、 $\sigma_u = \sigma_i + k d^{-1/2}$ の関係によくしたがう。 k の値は、静的試験より衝撃試験における方が大きい。

(5) 延性破壊の温度範囲では、定数 k は、温度に無関係な、変形速度のみの函数である。また friction stress σ_i は、温度と変形速度の函数で、変形速度一定

の下では、 $\sigma_i = \alpha \exp(-\beta T)$ なる形の温度依存性をもつ。それに反して、脆性破壊の場合には、 k の値は大きくなるが、変形速度と温度の両者に無係な定数となる。また、 σ_i は変形速度の影響をわずかにうけるのみで、温度には関係しない。

おわりに、本研究の一部は、昭和36年度文部省科学研究費によったことを附記する。

文 献

- 1) たとえば, B. L. AVERBACH et alii: Fracture, p. 91
- 2) 作井, 中村, 大森, 布村: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 55
- 3) S. SAKUI, T. NAKAMURA and M. OHMORI: Tetsu-to-Hagané Overseas, 1 (1961), p. 38
- 4) M. EVERS: Z. Metallkde, 52 (1961), p. 359
- 5) G. T. HAHN, M. COHEN and B. L. AVERBACH: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 200 (1962), p. 634
- 6) J. HESLOP and N. J. PETCH: Phil. Mag., 2 (1957), p. 649
- 7) A. H. COTTRELL: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 212 (1958), p. 192
- 8) H. G. BARON: J. Iron & Steel Inst. (U.K.) 182 (1956), p. 45

焼き入れ炭素鋼の水素脆化について*

山 根 寿 巳**

On the Hydrogen Embrittlement of a Quenched Plain Carbon Steel.

Toshimi YAMANE

Synopsis:

To investigate the hydrogen embrittlement of a quenched plain carbon steel, the specimens of 0.3% carbon steel were annealed at 700°C, and quenched in a martemper oil and in water. Then, tensile tests of the specimens were carried out right after the specimens were made to absorb hydrogen through electrolysis. The volume of hydrogen which the quenched and annealed specimens absorbed was measured and the internal friction of the specimens before and after absorbing hydrogen was measured by a transversal vibrating method.

The experimental results were as follows:—

(1) The degrees of the hydrogen embrittlement of the specimens quenched in water, quenched in a martemper oil and annealed at 700°C after hot rolling, were 7.2, 38.5 and 42.8% respectively, where the degree of hydrogen embrittlement was shown by $\{(\epsilon_0 - \epsilon) / \epsilon_0\} \times 100$, and ϵ_0 was the reduction of area before hydrogen absorption, ϵ was the minimum value of reduction of area owing to the increasing of the volume of absorbed hydrogen in the steel.

* 昭和37年10月本会講演大会にて発表 昭和38年1月23日受付 ** 日立造船株式会社術研究所 工博

(2) The hydrogen evolution at the room temperature was almost finished in two hours and both elongation and reduction of area recovered.

(3) Both internal frictions at the room temperature of the sample after and before hydrogen absorption were the same. (Received 23 Jan. 1963)

I. 緒 言

鋼に対する水素脆化の研究は数多くあり、その主なものは鋼への水素の拡散吸収に関する研究^{1)~5)}、と水素吸収による鋼材の諸性質の変化^{6)~10)}などがある。この水素の鋼におよぼす影響で機械的性質の劣化、特に引張り性質の絞りと伸びおよび靱性の低下については焼鈍状態の鋼で広く研究されている。また冶金的因子として合金組成の影響¹¹⁾あるいは冷間加工の影響¹²⁾などについての研究もあるが、焼入の効果について調べた研究は比較的少ない。

本研究はこのような観点から水焼入れおよび油焼入れした比較的炭素含有量の高い炭素鋼 (S30C) に電解により水素の吸収を行ない引張り試験により水素脆化の挙動を知ると共に内部摩擦を測定し興味ある実験事実を得たのでここに報告する。

II. 実験方法

実験に供した試料は Table 1 に示す組成を有する炭素鋼であり、50mm φ の圧延棒より平行部が 8mm φ の Fig. 1 に示すような引張り試験片を切出した。

この試験片に熱処理を与えた後に試験片を陰極にして陽極の黒鉛中空円筒の真中におき、2% の硫酸水溶液中にて 0.01~0.3 A/cm² の電流密度で水素が飽和する 1 h 電気分解を行ない、水素を吸収させ、直ちに20トンアムスラー引張り試験機にて引張り試験を行なった。

水素の吸収量を調べるには流動パラフィン中に電気分解による強制水素吸収試験片をおき、放出する水素を捕集してその容量を測定した。

内部摩擦の測定は 5×10mm の断面に 200mm の長

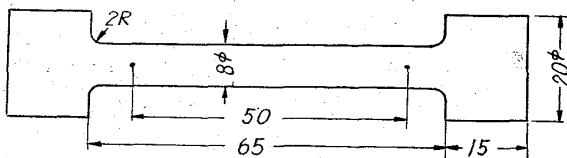


Fig. 1. Tensile specimen. Unit: mm

Table 1. Chemical composition of sample wt.%

C	Si	Mn	P	S
0.30	0.27	0.49	0.011	0.061

さに加工した試料に所定の処理を与え、すでに発表されていると同じ電磁的励起方法で電磁石により共鳴横振動を試料に与え励起電力を切り試料の振動振幅が 1/n (本実験では 1/4) に減衰する時間を測定して

$$Q^{-1} \frac{\ln n}{\pi f_0 t_n} \dots \dots \dots (1)$$

(但し、Q⁻¹: 内部摩擦, f₀: 共鳴周波数 cps, t_n: 振幅が 1/n になるまでの時間 s) により計算して求めた。

III. 実験結果

1. 水素吸収後の引張り性質の変化

900°C から水焼入れ、900°C からマルテンパー油に焼入れおよび熱間圧延したままの材料を 700°C に焼きなました各引張り試験片に水素を吸収させたあとで、直ちに引張り試験を行なった結果を Fig. 2 に示す。引張り強さはいずれの処理をした試料でも水素を吸収することによりほとんど変化はないが、伸びと絞りは水素

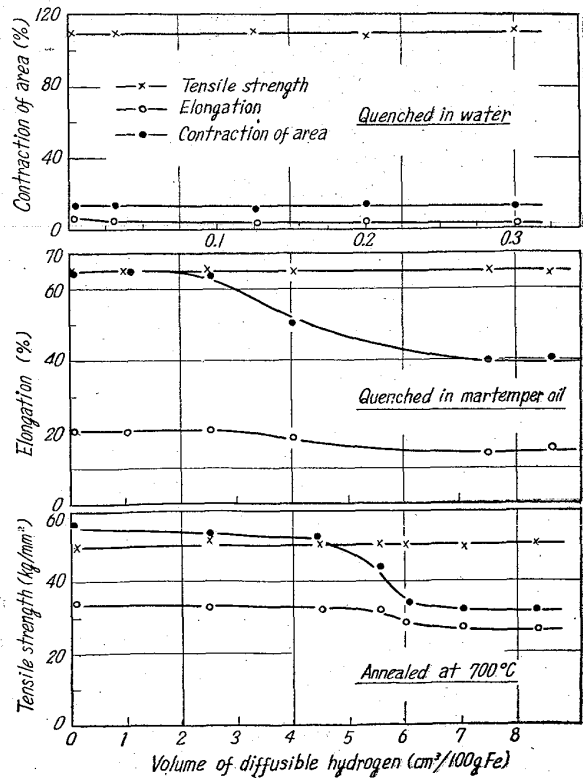
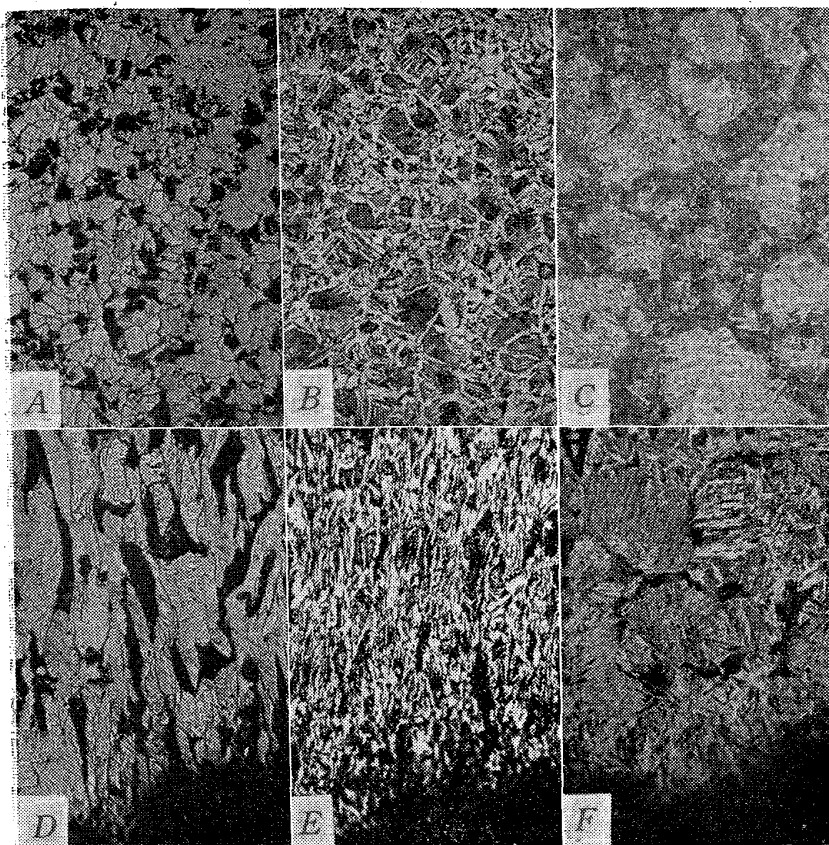


Fig. 2. The relation between tensile properties and the volume of diffusible hydrogen in specimens quenched in water and in martemper oil from 900°C, and annealed at 700°C for 30 mn.



(A) Fully annealed
 (B) Quenched in martemper oil from 900°C
 (C) Quenched in water from 900°C
 (D) A fully annealed specimen tensile tested after hydrogen absorbtion 7cc/100gFe.
 (E) A martemper oil quenched specimen tensile tested after hydrogen absorbtion 7cc/100gFe.
 (F) A water quenched specimen tensile tested after hydrogen absorbtion 0.3cc/100gFe.

Photo. 1. Microstructures of the sample given various treatments. ×200 (2/3)

を吸収することにより低下を示す。水素による脆化は油焼入、マルテンパー油焼入、焼きなましをした試料の順に大きくなっている。いま水素による脆化度を $\{(\epsilon_0 - \epsilon) / \epsilon_0\} \times 100$, 但し, ϵ_0 は水素を吸収する前の絞り, ϵ は水素を吸収させた時, 水素吸収量の増加と共に最低値を示した絞り。にて表わすと, 水焼入れした試料では 7.2%, マルテンパー油焼入れの場合は 38.5%, 焼きなまし試料では 42.8% となつている。

このように Photo. 1 に組織が見られるようにマルテンサイト (水焼き入れ) 状態では水素脆化度が小さく, ベーナイト状組織 (マルテンパー油焼入), パーライトとフェライトの標準組織 (焼きなまし) になるに従つて水素脆化度は大きくなっている。Photo. 1(D) は焼きなまし処理をした (A) の組織の試料に水素を 7cc/100g, 吸収させ引張り試験を行なつたあとの破断部の近くの組織であり, (E) はマルテンパー油に焼入れた試料に 7cc/100g の水素を吸収させた引張り試験後の組織を, (F)

は水焼入試料に 0.3cc/100g の水素を吸収させた試料の引張り試験後の組織である。これらの組織からマルテンサイトでは伸びが小さいのに比してベーナイト状および標準組織では結晶がかなりの伸びを示しており, 水素による割れは結晶粒内粒界ともに認められない。

2. 水素吸収後の室温放置による引張り性質の変化

Fig. 3 は水焼入試料に 0.3cc/100g, マルテンパー油焼入試料では 7.5cc/100g, 焼きなまし試料に 6cc/100g の水素を吸収させて室温に放置して吸収水素を放出させて引張り性質の回復を調べたものである。

伸び, 絞りの回復は水素の放出と全く対応している水素の放出は約 2 h でほぼ完了している。

3. 焼入焼戻しによる水素吸収量

電解電流密度を 0.1 A/cm² に一定にして電解による吸収水素量と, 水焼入試料およびマルテンパー油焼入した試料を各温度で 30mn 間焼戻した場合の焼戻温度の関係を示すと Fig. 4 のようになる。マルテンサイト組織では水素吸収量は少いが焼戻してマルテンサイトの分解につれて水素吸収量が次第に多くなつていくのが認められる。

4. 水素吸収試料の内部摩擦について

焼入後の焼戻し過程ではマルテンサイトの分解と共にマトリックスの中に強制固溶状態の炭素が炭化物として析出したり炭化物の分解化合などの変化がおこつている。この変化と水素吸収とは密接な関係があることを3にて述べたが, その結果からも考えられるようにさらに組織の変化に非常に敏感な内部摩擦を測定した。

試料の焼入後の焼戻しによる水素を吸収しない場合の引張性質の変化は Fig. 5 に示すとおりである。Fig. 4 の水素吸収量と焼戻し温度の関係と Fig. 5 の伸びと絞りの焼戻しによる増大とはよく似た傾向を示している。900°C から水焼入した試料の室温内部摩擦を測定したあとで 0.1 A/cm² で 1 h 電解により水素を吸収させた直後に再び内部摩擦を測定し, 次に同じ試料を 150°C に 30mn 間焼戻しをしたあとで内部摩擦測定, 0.1 A/cm² で水素吸収, 内部摩擦測定, 次に 250°C 30mn 間焼戻し……と次第に高温度に同じ試料について内部摩擦を測定した結果を Fig. 6 にマルテンパー油に焼入した試

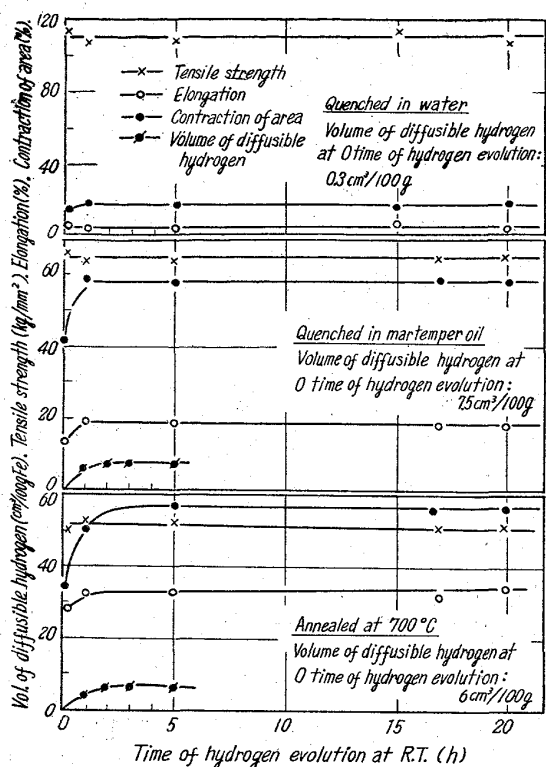


Fig. 3. Relation between tensile properties and time of hydrogen evolution at room temperature 20°C, volume of diffusible hydrogen is 0.3cm³/100g Fe in the water quenched specimen, 7.5cm³/100gFe in the martemper oil quenched specimen, and 6cm³/100g Fe in the annealed specimen respectively at first.

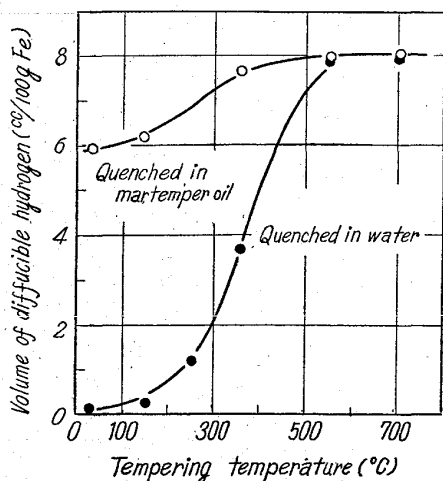


Fig. 4. Absorbed volume of diffusible hydrogen by electrolytic current 0.1A/cm² in the specimen tempered at each temperature for 30 mn after quenching from 900°C.

料を水焼入の場合と同じように処理して測定した結果を Fig. 7 に示す。Fig. 6, 7 共に水素を吸収した場合の

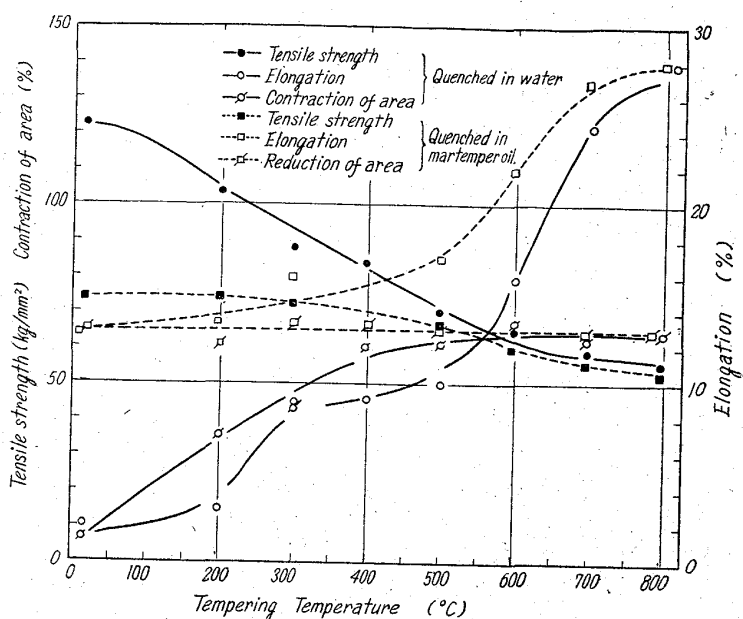


Fig. 5. Tensile properties of the sample tempered at each temperature for 30 mn after water quenching or martemper oil quenching from 900°C.

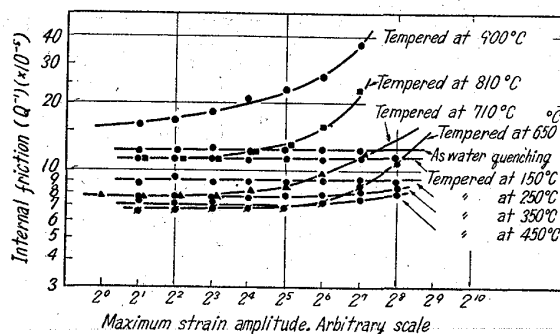


Fig. 6. The strain amplitude dependence of the internal friction of the hydrogen absorbed plain carbon steel which is tempered from the lower temperature to the higher temperature step by step on the same sample for 30 mn after water quenching from 900°C. Electrolytic current is 0.1A/cm², absorbed diffusible hydrogen volume is shown in Fig. 4.

内部摩擦の振幅歪依存性を示したものであるが内部摩擦の値は水素を吸収する前の内部摩擦の値と全く同じであった。水焼入したままでは全く振幅歪依存性はなく、焼戻し温度が高くなるに従って次第に大きな振幅歪依存性を示すようになっていく。マルテンパー油焼入試料の場合も水素を吸収した場合と水素吸収前の内部摩擦の値は全く同じである。焼入のままでも少し振幅歪依存性を示すが焼戻し温度が高くなるに従って大きな振幅歪依存性を示すようになる。そして 350°C 以上の焼戻しでは A₂

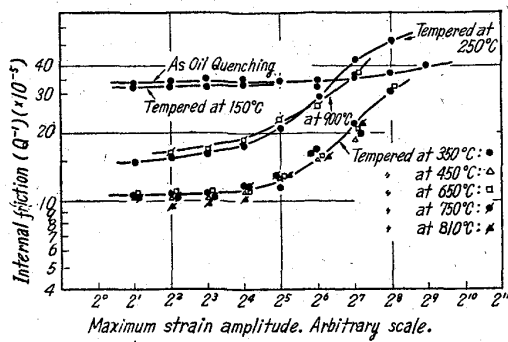


Fig. 7. The strain amplitude dependence of the internal friction of the hydrogen absorbed plain carbon steel which is tempered from the lower tempering temperature to the higher temperature on the same sample for 30 mn after oil quenching from 900°C. Electrolytic current is 0.1A/cm², absorbed diffusible hydrogen volume is shown in Fig. 4.

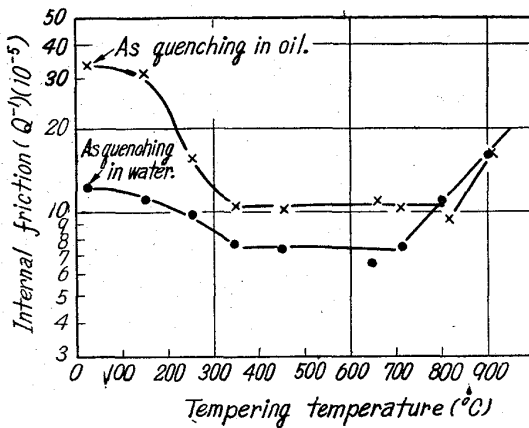


Fig. 8. The relation between the strain amplitude independent internal friction of the hydrogen absorbed specimen and tempering temperature.

変態点温度を越えない範囲でほとんど一定値を示している。

振幅歪に非依存性の低歪振幅における内部摩擦と焼戻し温度の関係を示すと Fig. 8 に示すようになる。これら内部摩擦は前述したように水素吸収前後で同じ値を示している。内部摩擦の変化は 350°C の焼戻しまでは急激な低下を示しているが約 700°C まではほぼ一定値を示し、それ以上の温度での焼戻しにより内部摩擦の上昇が認められる。これはマルテンサイトが分解してフェライトとパーライトになった状態とオーステナイトが直接に分解してフェライトとパーライトに分解した場合の他の内部摩擦的な硬さが異つて来るためであろうと考えられる。

IV. 考 察

マルテンサイトのような焼入組織に対する水素脆化度

は焼きなまし状態の水素脆化度より小さいことがわかつたが、これは結晶格子の違いと共に炭素の強制固溶の影響も考えに入れねばならないであろう。Fig. 4 に見られるように吸収水素量が焼戻し温度によつて大きく変わるのは 300~500°C の焼戻し温度の範囲である。一方、引張り性質が焼戻し温度によつて変わるのは 200~700°C と全焼戻し温度範囲にわたっているが、内部摩擦は 150~300°C である。マルテンサイトの分解の始まるのは約 150°C あたりからと言われており、固溶炭素が炭化物として析出しはじめると共に正方晶が次第に焼戻し過程の進行と共に立方晶になるにつれて原子状水素は格子を通りやすくなるものと考えられる。従つて水素が吸収されやすい状態になると水素による鋭い切欠きを有する微小割れを生じ¹³⁾脆化していくものと考えられる。

V. 結 言

上述の諸実験結果をまとめると次のようになる。

- (1) 水焼入試料, マルテンパー油焼入試料および焼きなまし試料の水素脆化度はそれぞれ 7.2, 38.5 および 42.8% であつた。ただの水素脆化度は $\{(\epsilon_0 - \epsilon) / \epsilon_0\} \times 100$ にて表わしたもので ϵ_0 は水素を吸収する前の絞り, ϵ は水素を吸収させた場合, 水素吸収量の増加と共に最低値を示した絞りである。
- (2) 吸収水素の室温における放出は約 2 h でほぼ完了し、伸び、絞り共に回復した。
- (3) 水素を吸収させる以前の試料の内部摩擦と水素を吸収させた後の試料の内部摩擦の値は全く同じであつた。

文 献

- 1) H. BENNECK, D. KLOTZBACK: 4 (1941), p. 47
- 2) 岩瀬慶三, 福島政治: 日本金属学会誌, 1 (1937), p. 151, 202
- 3) W. BAUKLOH, R. MÜLLER: Arch. Eisenhüttenw., 11 (1937/38), p. 509
- 4) H. BENNECK, D. KLOTZBACH. Tech. Mitt. Krupp Forsch, 4 (1941), p. 47
- 5) W. R. HAM: Trans, ASM, 25 (1937), p. 536
- 6) F. KÖSTER, J. MEHOVOR: Stahl u. Eisen, 55 (1935), p. 916
- 7) E. HOUDREMOUNT, H. SCHRADER: Arch. Eisenhüttenw., 15 (1941), p. 87
- 8) J. H. ANDREW, A. K. BOSE, H. LEE, A. G. QUARRELL: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 146 (1942), p. 203
- 9) J. T. BROWN, W. M. BALDWIN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 200 (1954), p. 293
- 10) G. CHAUDRON, L. MOREAU, Compt. rend.

- 219 (1944), p. 206
 11) W. EILENDER, YÜ CHI CHIU, F. WILLEMS
 Arch. Eisenhüttenw., 13 (1939). p. 309
 12) U. V. BHAT, H. K. LLOYD: J. Iron & Steel

- Inst. (U.K.), 165 (1950), p. 382
 13) J. G. MORLET, H. H. JOHNSON, A. R.
 TROLANO: J. Iron & Steel Inst. (U.K.),
 (1958), p. 37

焼入油の組成に関する一考察ならびに 油脂および脂肪酸エステルの焼入効果について*

(油の焼入効果に関する研究—II)

藤村全戒**・佐藤知雄***

The Composition of Quenching Oil and the Quenching Effects of Fatty Oil and Fatty Acid Ester.

(A study on the quenching effects of oil for steel—II)

Yoshinori FUJIMURA and Tomo-o SATO

Synopsis:

The quenching effects of several kinds of commercial mineral oil were examined using test piece A (0.7% C steel, 11.5 ϕ \times 20 mm). Further, the quenching effects of various fatty oils, fatty acid ethyl esters and fatty acids were tested. The following conclusions were obtained:

(1) The quenching effect of oil must be studied from the point of view of its boiling point, the intensity of polarity and contents of some hydrocarbons having higher boiling points.

(2) The phenomena observed during quenching are closely related to the composition of mineral oils. Generally, the duration of gas film adhering to the specimen during quenching is shorter for the oil in which the thermal cracking of hydrocarbons takes place remarkably.

(3) Quenching effects of rape seed oil and soya bean oil are almost the same, so all fatty oils having higher molecular weight will give the same quenching effect.

(4) Castor oil gives more marked quenching effect, because of its thermal instability.

(5) The esters and the fatty acids have almost the same quenching effects, which are lower than those of fatty oils.

(Received 5 Oct. 1962)

I. 緒 言

油は物理および化学的性質が異なる各種炭化水素類の複雑な混合物である。したがって油の焼入効果を究明するには、炭化水素の性質あるいは油の化学組成などに着目して研究を進めることが望ましい。本報告では焼入油の化学組成などに関する予備的研究の結果、さらに油脂および脂肪酸エステルの焼入効果に関して得られた結果について述べる。

II. 焼入油の化学組成に関する一考察

本節では、一定の炭素鋼試験片を用い数種の鉱物油に

ついて実験し、焼入効果および焼入の際おこる諸現象が、試料油の組成などと密接な関係にあることを確認した。

1) 試料油

市販潤滑油のうちから、FRENCH¹⁾、大和久²⁾らの研究を参照して、沸点(一定減圧下での50%溜出点)が異なる3種の鉱物油および高沸点炭化水素を含有しているバルボリン油を選定し試料油とした。さらにこれらの鉱物油を処理して得られた各調製油、および市販パラフィ

* 昭和26年10月本会講演大会にて発表

昭和37年10月5日受付

** 静岡大学工学部, 工博

*** 名古屋工業大学, 工博