

技 術 資 料

鋼の水素脆化現象 (研究の歴史的考察ならびに現状)*

下 川 義 雄**

Hydrogen Embrittlement of Steel (Review of Past and Present Approaches)

Yoshio SHIMOKAWA

1. ま え が き

本報は工業的見地から最も重要と思われる2つの水素脆化現象、すなわち白点状欠陥と遅れ破壊現象を歴史的に考察し、比較検討してその共通点を明らかにし、それを最近10年間くらいの間に公表された文献をもとに解明しようというのが目的である。上に述べた2つの水素脆化現象は技術的見地を離れて歴史的に見ても不思議と共通点がある。第1にこの2つはいずれも今世紀最大の2つの大戦中に起きあるいは発見された。白点は第1次大戦時に、遅れ破壊は第2次大戦時に兵器の欠陥として発見された。第2に当時としては強度が強く最もすぐれた鋼と見なされる鋼種を中心に発生した。第3には何れも水素に起因することが戦後しばらくして多くの研究の積重さねの上で明らかにされている。

そこで技術的共通点を明らかにするため、白点は筆者が長い間行なつた研究を中心に¹⁾²⁾、また遅れ破壊は TROIANO らの研究を中心に、他の文献を参照して取りまとめることにした。

2. 白点状欠陥

白点状欠陥は特殊鋼鍛鋼材に主として現われる白点、毛割れ、溶接の際溶接部に見られる fish-eye などである。これらはいずれも破断面に白斑状の割れを見ることで共通点がある。

2.1 白点状欠陥の人工的再現法

白点状欠陥を人工的に再現させる方法は原因究明の第1歩である。現在その方法は別して3種類ある。第1の方法は実際の溶鋼から適当な大きさの鋼塊を作り、これを鍛造してその破面に発生する白点を検べる方法で、水素を添加した溶鋼から白点を持つ鋼材を得ることができると始めて示した BENNECK らの³⁾の研究がその最初である。それを完成したのが筆者の小鋼塊白点試験法で、溶鋼から汲み出した2~3kgの鋼塊を直ちに鍛造比3程度に鍛造し、水冷常温に放置後破断試験などを行なう方法である。第2の方法は MUSATTI および

REGIORI⁴⁾ によつて行なわれた方法で、鋼材を水素気流中で高温で加熱し焼入れしてその中に発生した毛割れを検出する方法である。

最近 HOFFMANN らの⁵⁾や NESS らの⁶⁾によつて150気圧程度の高圧水素ガス中で引張り試験を行なうことにより水素脆化の起こることが認められているが破面については記述がなく白点状欠陥の起こることが報告されていないので白点状欠陥の研究には使えないのであろう。第3の方法は三井⁷⁾によつて発見された方法で、硫化鉄(3g/l)を含む硫酸溶液(3%)中で酸洗または電解し、その直後引張りまたは曲げによつて破断しその破面を検べる方法である。筆者は第1と第3の方法を用いたが、第2の方法を用いている研究者も多い。

2.2 白点発生と潜伏期

白点が常温または常温附近の低温で発生することは現在では常識となつているが、白点の発生に潜伏期のあることは筆者と ANDREW らの⁸⁾によりそれぞれ独立して発見された。筆者は同一溶鋼から同時に採取した小鋼塊白点試験料を常温に保持して時効時間を変えてつぎつぎと破断し、白点の現われる状況とその大きさの変化を観察した。その結果を取りまとめて図示した結果が、図1である。図中には白点発生傾向の大小(これは長時間時効後白点発生が著しいかどうかで判断した)により3グループに分類して示してある。この図から明らかのように白点発生傾向の大きいものほど潜伏期間が短く、小さいものほど長くなることが推察される。また発生した白点ははじめ微小なものが大きく成長して普通の白点と変わることも明らかとなつた。図2はその一例である。図2の左側と右側の鋼材に発生した白点の差によりこれがきわめて明りようである。

ANDREW らの⁸⁾は MUSATTI と REGIORI の追試を行ない、毛割れの発生には焼入れ後一定期間の潜伏期が必要で、焼入直後切断または破断した試料には毛割れの発生は見られず、一定期間放置後発生してくるという。筆者

* 昭和46年1月13日 (依頼技術資料)

** 鈴鹿工業高等専門学校 工博

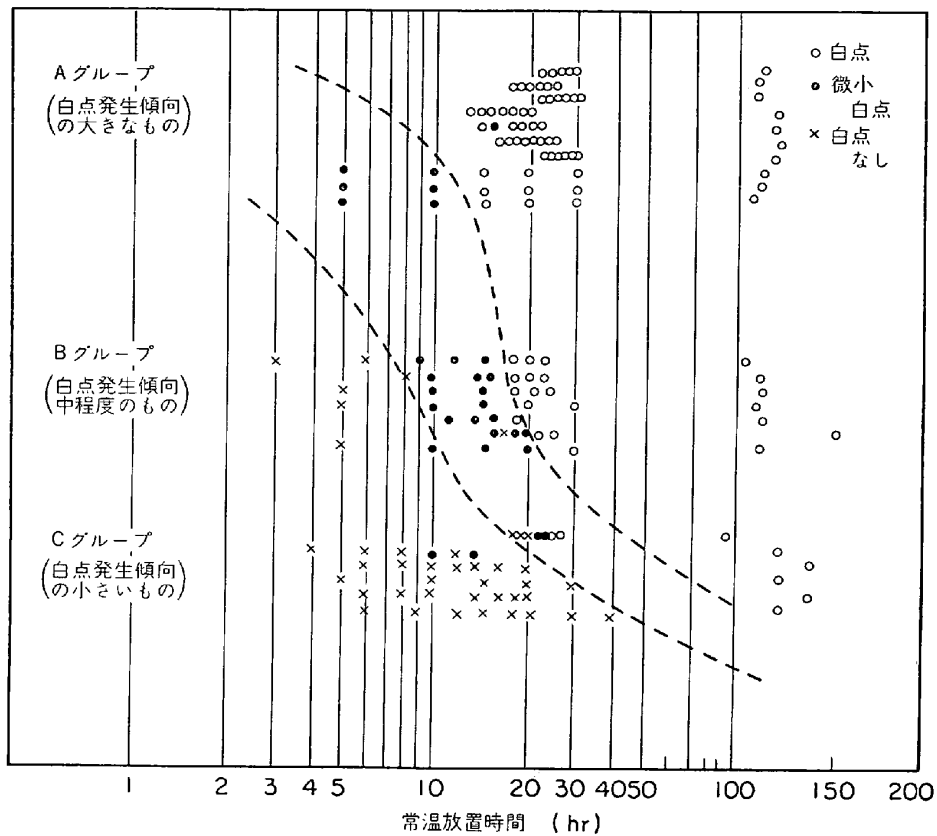
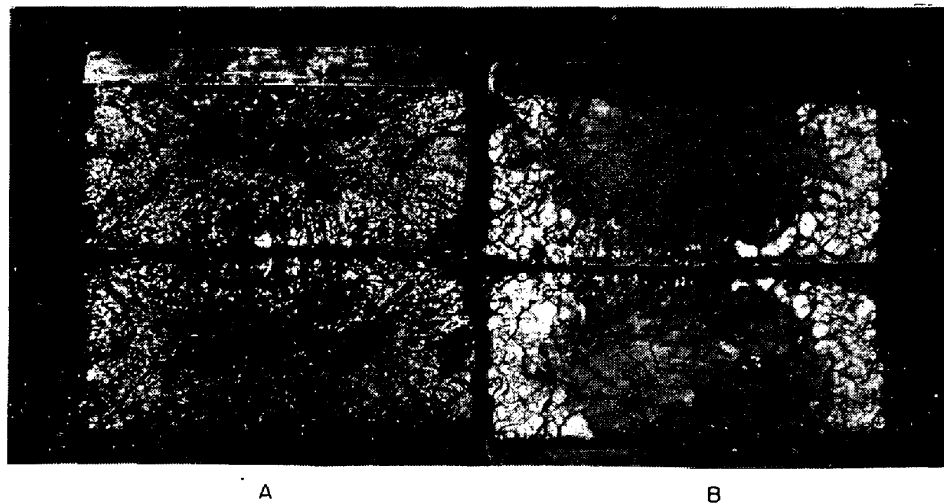


図1 白点発生傾向と潜伏期間の関係



A : 鋼材を鍛造水冷後、18hr 常温時効その後 650°C で 2 hr 加熱後破断したときの破面
 B : 同、10日 (240hr) 常温時効後同一処理したときの破面

図2 常温放置時間と発生白点との関係

の小鋼塊白点発生試験と同様の結果を得た。また同じ鋼では表1に示したように水素気流中での温度を変えて加熱を行なった実験で、高温加熱つまり吸収水素量の高い場合は潜伏期が短くなり、常温で発生するガス量が多くなることを示した。

2.3 白点発生鋼中水素量

白点発生が鋼中の水素と関係あることは明らかではあるが、きわめて低い水素量でも白点は発生したという報

告もあり定量的関係は必ずしも成り立たないと推察される。表2は小鋼塊白点試験法で検べた白点発生傾向と鋼中水素量との関係で、小鋼塊白点試験法というほとんど同じ条件のもとでも必ずしも白点発生と鋼中水素量との間に一意的に関係が成立しないことがわかる。

図3は ANDREW ら⁹⁾ の高温で水素添加した試料を所要の温度で恒温変態させた場合、鋼中水素量と恒温処理温度が毛われの発生にどう関係するかを示した結果で、

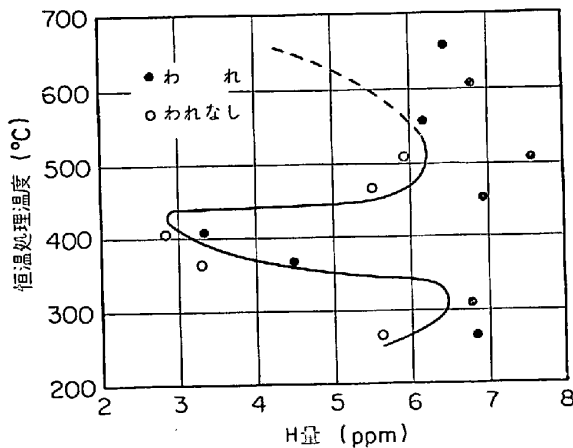
表 1 潜伏期と発生水素ガス量との関係⁹⁾

鋼種	化 学 成 分 (%)						潜伏期 (hr)	1 150°C 加熱	1 200°C 加熱
	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo			
C10	0.20	0.85	0.70	3.98	1.45	0.54	170	58	
C11	0.34	1.88	0.70	3.90	1.44	0.54	72	9	
							発生ガス量 (ppm)	発生ガス量 (ppm)	
							2.1	4.0	
							2.2	4.2	

表 2 白点発生傾向と鋼中水素量との関係

溶鋼中の全H量 (ppm)	白点発生率* (%)
3.4 以下	0
3.5~4.4	30
4.5~5.4	58
5.5~6.4	75
6.5 以上	100

* 白点発生率 = 白点の発生した試料数/全試料数

図 3 N22 (0.36C, 3.25 Ni) の恒温処理と毛割れ発生、水素量の関係⁹⁾

恒温処理温度、したがってその組織によりわれ発生に必要な水素量に著しい差のあることが示されている。

そのほか HOUDREMONT と SCHRADER¹⁰⁾ の結果、TROIANO ら¹¹⁾ の結果から見ても、白点発生は鋼中水素量のみによるものでなく、冷却応力、変態応力とくに偏析による局却変態応力あるいは組織などによつて著しく発生傾向は変わることが明らかである。

2.4 白点発生と応力との関係

以上に述べたように白点発生には応力がきわめて大きな影響を持つものと推察してよい。筆者はこの応力との関係を研究するには小鋼塊白点試験法は適さないので、第3の方法を用いて研究した。以下簡単に筆者の実験結果を述べる。表3は使用した鋼の化学成分で構造用特殊鋼、極軟リムド鋼、炭素量の異なる各種炭素鋼で、いずれの鋼種でも水素脆化を起し、破面には外観こそ異なるが白点類似の欠陥を発生した。ここでは白点との関連を求めるとして構造用特殊鋼についての結果を述

べ、必要に応じ他の鋼種の結果も併記することにした。

2.4.1 酸洗または電解により発生する白点伏欠陥について

基礎実験として 880°C で油焼入し、600°C で焼戻したA鋼の電解時間と機械的性質の変化を図4に、その破面を図5に示す。酸洗を行なつた場合は時間的には大きな変化はあるが、これと全く同じような結果を示している。いずれの場合も機械的性質、ことに伸びと絞り著しく低下し、破面に白点状欠陥を発生する。

電解 2 hr, 酸洗 4 hr で周辺部に輝いた白点状割れが発生し時間が長くなるとともに大きくなる。

常温放置または 100°C で煮沸した場合の脆化回復実験では図6に見られるように、伸び絞りの完全回復は見られなかつたが白点伏欠陥は常温で 48hr, 煮沸で 4 hr 後はじめて消失する。

以上の結果は試験片の熱処理条件を一定にして酸洗条件などを変えた結果であるが、つぎに酸洗条件を一定にして熱処理条件を変えて試験した。

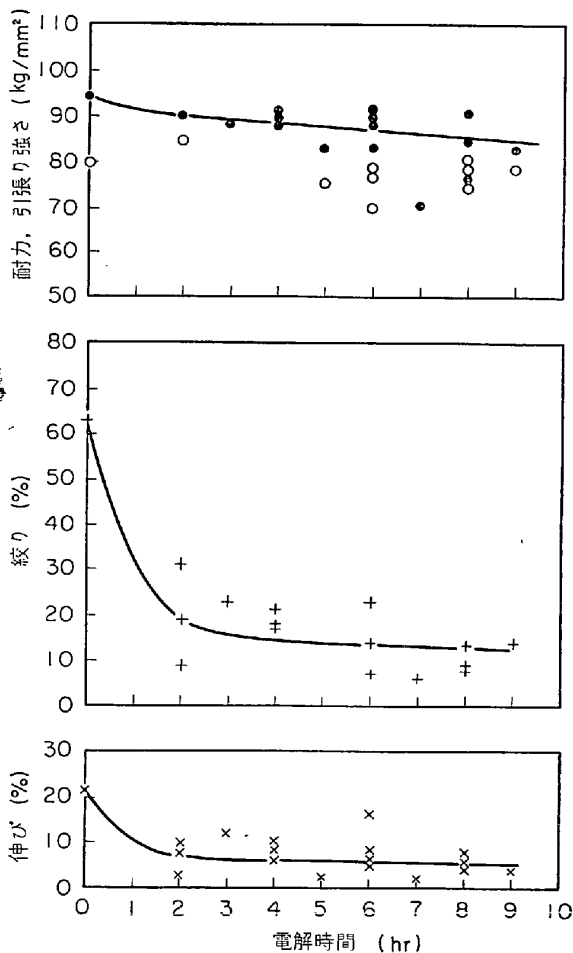
第1に焼入条件を変えて水素脆化および破面状況を検べた結果が表4である。本実験はB鋼の引張り試験片を900°Cの炉中に1hr保持し、その後炉冷、空冷、油冷、水冷を行ない、8hr酸洗後直ちに600°Cで焼戻した場合と、240hr常温に放置して脆化の回復がほぼ完全に行なわれたと考えられる時点で同じ温度で焼戻した場合である。炉冷、空冷の場合はいずれの場合もあまり大きな脆化は認められず、破面に白点状割れが見られなかつたのに対し、油冷、水冷の場合はいずれも著しい脆化をし、酸洗途上ですでに白点状割れが発生したことを示している。また油冷と水冷では後者が前者よりはるかに大きい脆化と白点伏欠陥を示している。これは焼入れのさいに起こる残留応力が白点状割れに関係あることを示すものである。

この残留応力の影響をさらに明りようにするため、880°Cから水焼入したB鋼の引張り試験片を低温から順次高温まで焼戻して8hr酸洗し酸洗後直ちに600°Cで1hr加熱してその脆化状況を検べた。その結果は表5のとおりで、破面に観察される白点状割れは焼戻しない場合が最も大きく、焼戻温度の上昇とともに小さくなり、500°C以上の焼戻では消失している。

また 880°C で水焼入れした試験片を酸洗時間を変え

表 3 試験用鋼材の化学成分ならびに製造履歴

試料号	C (%)	Si (%)	Mn (%)	P (%)	S (%)	Cr (%)	Ni (%)	Mo (%)	備 考
A	0.40	0.20	0.50	0.021	0.037	0.89	2.58	—	塩基性アーク炉鋼
B	0.31	1.10	0.95	0.026	0.028	0.86	—	—	塩基性平炉鋼
C	0.30	0.28	1.15	0.033	0.043	1.16	—	—	塩基性高周波炉鋼
D	0.26	0.27	0.50	0.024	0.037	0.98	—	0.52	〃
E	0.26	1.05	1.24	0.029	0.030	1.01	—	—	〃
F	0.26	0.96	1.17	0.030	0.042	0.98	—	0.49	〃
G	0.29	0.36	0.51	0.050	0.042	0.96	2.90	0.59	〃
H	0.39	0.39	0.55	0.017	0.012	1.34	3.51	—	〃
I	0.46	1.05	1.32	0.013	0.021	1.15	—	—	〃
J	0.17	tr	0.36	0.020	0.053	—	—	—	塩基性平炉製リムド鋼
K	0.23	0.25	0.44	0.012	0.007	—	—	—	塩基性アーク炉製キルド鋼
L	0.07	—	0.41	—	—	—	—	—	塩基性平炉製リムド鋼
M	0.13	tr	0.41	0.012	0.057	—	—	—	〃
N	0.21	〃	0.79	0.016	0.036	—	—	—	〃
O	0.22	〃	0.53	0.016	0.047	—	—	—	〃
P	0.22	0.21	0.30	0.027	0.027	—	—	—	高周波炉製キルド鋼
Q	0.16	0.28	0.43	0.018	0.015	—	—	—	〃
R	0.21	0.37	0.28	0.011	0.035	—	—	—	〃
S	0.46	0.30	0.32	0.013	0.032	—	—	—	〃
T	0.74	0.32	0.48	0.019	0.035	—	—	—	〃



A鋼 (880°C O. Q., 600°C A. T)
 電解条件 (220V-3A, 2% H₂SO₄+3gFeS/l)
 図 4 電解時間に対する機械的性質の変化

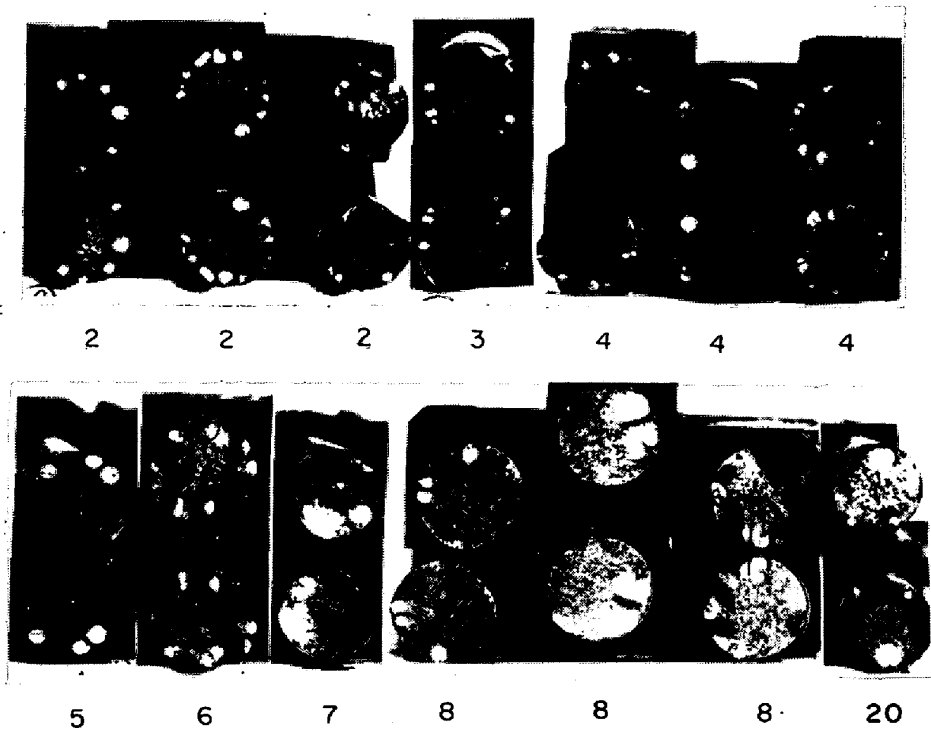
て白点状割れの発生状況を検べた結果が表 6 でその破面状況が図 7 である。この図より明らかなように酸洗時間 4 hr までは白点状割れは大きくなっていくが、それを越えると拡大せず、割れが外部と通じて汚染され見難くなる。これは 4 hr で焼入残留応力の中立点に達し、それより内部の圧縮応力の働いている部分には水素は入っても白点状割れは示さないことを意味するものと解することができる。またこれらの実験で酸洗中に発生する白点状割れは、鍛鋼材に発生する白点とその形態が全く同じであることが図 7 から見られるであろう。したがってこれは酸洗によつて水素添加した場合の人工白点と見似して差支えないであろう。

2.4.2 外部応力と白点状割れの発生

以上の実験で白点状割れの発生に应力がきわめて大きな影響をもつことが明らかとなつたが、この应力をもう少し定量的に検べるためつぎの実験を行なつた。

第 1 は焼入焼戻して焼入应力を除いた試験片を電解、酸洗し、アムスラー試験機で一定应力を加え、その後破断して、破断状況、破断面を検べた。その結果は表 7 の通りで、この程度の時間では破断面に変化は認められない。

第 2 は应力下で水素添加したとき、どうなるかを検べた。装置はクリープ試験機を改造した静荷重試験機である。その結果は表 8 に見られるとおりで、負荷应力の大きいときは途中で破断する。そのとき破断面は酸に侵されて不明確ではあるが、黒い円形の割れ目があり、再破断するとはつきりとした白点状割れがあつた。これは酸洗塗上白点状割れが、進行していることを示すものと解せられる。また同様な実験を極軟リムド鋼 O 鋼、炭素鋼 R 鋼、S 鋼、T 鋼について行なつたが、リムド鋼の場合は



(下の数字は電解時間 (h) を示す)
 図 5 A鋼を電解水素添加した際の引張り試験破面に見られる白点状割れ

表 4. 焼入れの際冷却速度を変えた場合の酸洗脆化状況

試料 記号	焼入 (900°C)	酸洗時間 (hr)	酸洗後の焼戻し処理 (600°C A T)	機 械 的 性 質			破 面 状 況
				引張強さ (kg/mm ²)	伸 び (%)	絞 り (%)	
B 101 B 102	炉 冷 炉 冷	8 8	直ちに焼戻し 240hr 後焼戻し	74.2 75.3	23 26	47 47	白点状割れなし 同 上
B 103 B 104	空 冷 空 冷	8 8	直ちに焼戻し 240hr 後焼戻し	83.2 83.0	24 22	55 56	同 上 同 上
B 105 B 106	油 冷 油 冷	8 8	直ちに焼戻し 240hr 後焼戻し	87.8 86.1	12 8	15 8	白点状割れあり 同 上
B 107 B 108	水 冷 水 冷	8 8	直ちに焼戻し 264hr 後焼戻し	54.0 54.0	1 3	3 4	白点状割れ著し 同 上
B 109 B 110	水 冷 水 冷	20 20	直ちに焼戻し 264hr 後焼戻し	51.0 55.4	2 3	2 3	同 上 同 上

fish-eye 状に、炭素鋼の場合は両者の中間のような形にと外観上の差は多少異なるがいずれも同様の結果が得られた。ただ白点状割れを呈するには負荷応力に下限があり、特殊鋼のB鋼では 15 kg/mm²程度、炭素鋼のT鋼では25 kg/mm²程度であり、特殊鋼の場合炭素鋼より約 10 kg/mm²程度負荷応力の低いことは、従来からよく知られている白点発生感度が炭素鋼より特殊鋼が高いという点から見て興味がある。

第3は酸洗前に適当な応力を与えて塑性変形を行なった場合の影響を検べた。最近水素脆化の核として転位の

集積などによる micro-void の存在が問題になっている。その結果は表9に示す。この場合0.2%永久伸びあるいはこれをわずか越える程度での塑性変形を与えた場合には白点状割れが若干著しいように思われるが、その差は大したものではなく、むしろ 10% 程度の塑性変形を与えた場合白点状割れの発生が阻害されているように見られることは注目し値する。

2.4.3 応力負荷速度と白点状割れ発生の関係

水素脆化現象は応力負荷速度によつて変わることが一つの特徴である。そこで引張り速度の影響をみるためタ

表 5 白点状欠陥発生におよぼす酸洗前の熱処理の影響

試料号	焼入 (水焼入)	焼戻し (空気焼戻)	酸洗時間	酸洗後の後処理	引張強さ (kg/mm ²)	降伏点 (kg/mm ²)	伸び (%)	絞り (%)	破面状況
B 111	880°C	せず	8 hr	直後600°Cで焼なまし	49.1	—	3	3	白点状欠陥あり
B 112	〃	100°C	〃	〃	59.8	—	0	1	〃
B 113	〃	200°C	〃	〃	61.2	—	1	2	〃
B 114	〃	300°C	〃	〃	69.5	—	1	0.5	〃
B 115	〃	400°C	〃	〃	86.4	76.5	5	8	〃
B 116	〃	500°C	〃	〃	92.8	81.3	12	22	なし (破面不良)
B 117	〃	600°C	〃	〃	90.6	77.0	20	46	〃
B 118	〃	700°C	〃	〃	81.3	68.0	28	60	なし (菊目状破面)

表 6 酸洗途上に発生する白点状欠陥の酸洗時間との関係 (図 7 参照)

試料号	酸洗時間	引張強さ (kg/mm ²)	伸び (%)	絞り (%)
B 119	0.5hr	91.6	8	14
B 120	1 〃	85.5	6	9
B 121	2 〃	78.0	3	5
B 122	4 〃	56.1	2	2
B 123	6 〃	70.4	4	6
B 124	8 〃	48.3	2	1
B 125	10 〃	59.9	2	4

試料はすべて 880°C 水焼入, 酸洗直後 600°C (1hr) 空気焼戻し

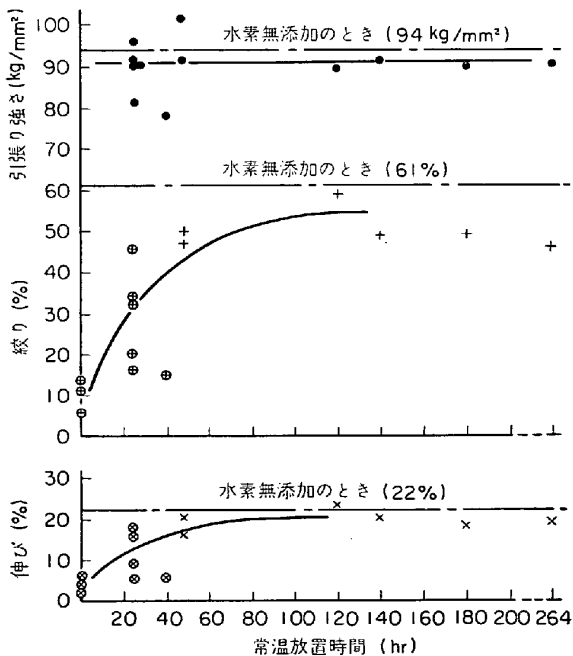
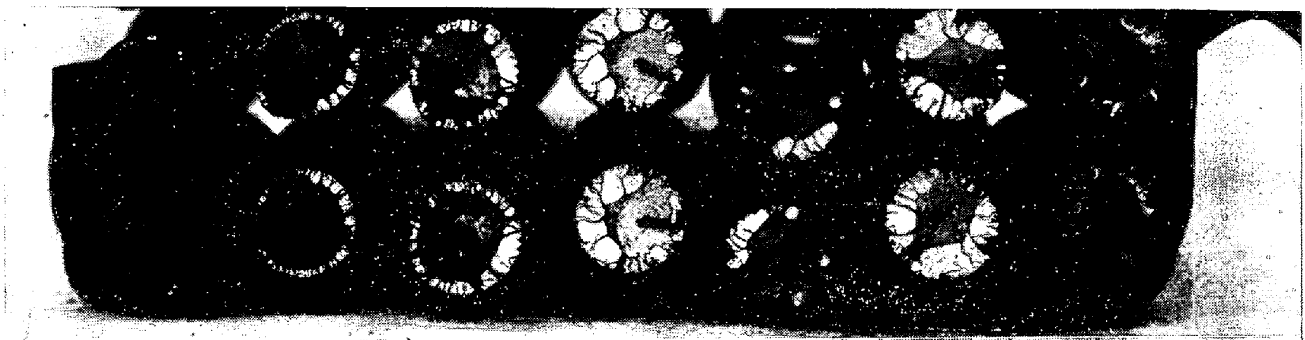


図 6 常温放置による脆化の回復 (A 鋼)
⊕ ⊗ 破面に白点状欠陥あり, + x なし

ップマシンを利用して衝撃破断を行ない, 同一条件のアムスラー引張り試験の結果と比較した. その一部を表 10 に示した. 表 10 中には破面はアムスラー試験の結果しか記載していないが, アムスラー試験機による場合には, いずれも白点状割れが発生したのに対し, 衝撃破断の場合には水素脆化により伸び, 絞りの若干の低下はみられるが破面に白点状割れの発生は全く認められなかつた. この場合応力負荷状況は両者全く同じであるから, 負荷速度の影響であることは明らかである. またアイゾット



0.5 1 2 4 6 8 20 (hr)

(数字は酸洗時間を示す)

図 7 B 鋼を水焼入後酸洗, 酸洗直後 600°C で焼戻したとき破面に現われた白点状欠陥

表 7 水素脆化した引張り試験片に破断前一定応力を加えた場合

試料記号	電解時間 (hr)	破断前の処置		引張強さ (kg/mm ²)	破面の白点状 割れの状況	備 考
		負荷応力 (kg/mm ²)	負荷時間 (分・秒)			
A 80	6	50	5分	85.4	大, 中, 小各1	引続き破断 // // // // 試験途中で切断
A 81	6	50	5分	97.3	微小2~3	
A 82	6	50	5分	79.7	大, 中, 小各1	
A 83	6	60	10分	89.8	大2	
A 84	6	70	10分	92.2	中2, 小1	
A 94	6	80	51秒	80	大1, 小2	
A 105	(酸洗) 8	70	2分35秒	70	大1	//

表 8 応力下における酸洗脆化試験結果 (B鋼)

試料記号	熱処理	荷 重 (kg/mm ²)	酸洗時間 (hr)	酸洗終了後の処置	引張強さ (kg/mm ²)	伸び (%)	破面状況その他
B K 1	いずれも 880°Cで 油焼入 600°C 空気焼戻し (1hr)	50	1 $\frac{2}{3}$	途中破断 (再破断)	(97.0)	—	酸洗途上で破断破面に白点と考 えられるもの数個, 再切断破面 にも白点数個発生
B K 2		50	2	直ちに 600°C AC	93.5	2.2	白点2個発生
B K 3		40	1 $\frac{5}{6}$	途中破断(600°C AC後再破断)	(88.5)	—	破断面に白点らしきもの数個焼 鈍試料破断面にも白点数個発生
B K 4		30	3	直ちに 600°C AC	95.7	24	白点2個あり
B K 5		25	3	//	100.4	6	白点1個あり
B K 6		20	3	//	90.6	4	白点大きなもの1個あり
B K 7		15	3	//	87.0	5	白点2個あり
B K 8		10	3	//	102.2	10	白点なし
B K 9		10	3	//	101.4	10	白点なし

表 9 水素脆化試験片の破断前に塑性変形を与えた場合の脆化状況

試料記号	電解時間 (hr)	破断前の処置		電解後の後処理	機 械 的 性 質			破面上の白点 状割れ
		応 力 (kg/mm ²)	変形度(%) または負荷 時間(分)		引張強さ (kg/mm ²)	伸 び (%)	絞 り (%)	
A 70	6	77.8	0.20	なし	86.4	6	11	小, 小各3 大3 大2 なし 大, 中6~7 なし なし
A 71	6	78.4	0.20	なし	83.4	5	12	
A 72	6	80.0	0.20	なし	85.3	5	5	
A 73	6	76.5	0.20	72hr常温放置	89.5	22	59	
A 76	8	80.5	0.20	なし	81.5	2	10	
A 77	8	74.4	0.20	165hr常温放置	90.3	21	49	
A 78	8	76.4	0.20	240hr常温放置	90.4	21	50	
A 97	6	80	10分	なし	84.8	6	19	
A 99	8	80	10分	なし	86.0	6	14	大3
A 100	10	80	10分	なし	81.8	6	15	大1
A 98	6	93.6	9.4	なし	95.0	13	20	小1

衝撃試験は多数行なったがこれらはいずれも白点状割れが認められなかつたのに対し, 曲げ試験では引張り応力のかかる外面部に白点状割れの見られたことを附記して

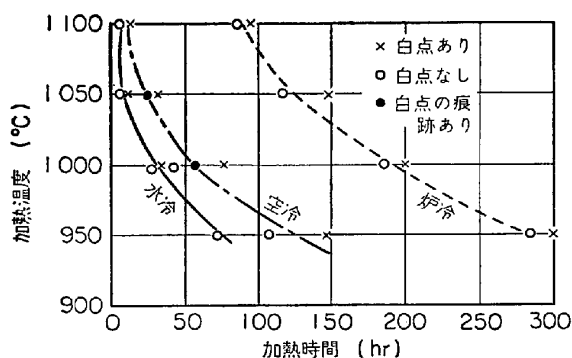
おきたい。

2.4.4 他の研究者の研究結果

海外においても白点発生に応力が大きな役割を持つこ

表 10 酸洗した引張試験片の動的および静的破断試験結果

試料	熱処理 (°C)	衝撃引張試験		普通引張試験			
		伸び (%)	絞り (%)	引張強さ (kg/mm ²)	伸び (%)	絞り (%)	破面
H鋼	880OQ, 650AT	15	40	92.5	1	0	白点2個
	880OQ, 700AT	13	30	90.8	0	0	白点1個
		12	42	89.7	2	2	白点2個
13		30	93.7	1	1	白点1個	
I鋼	880OQ, 500AT	7	16	76.9	0	0	白点1個
	880OQ, 600AT	10	16	83.7	0	0	明瞭でないが 1, 2 個 白点1個 白点1個
		8	24	66.5	0	2	
		18	16	84.7	0	0	
880OQ, 650AT	14	35	96.5	0	2	白点2個	
	19	44	96.5	2	0	白点数個	
	13	28	80.0	0	0	白点2個	
880OQ, 700AT	18	51	98.0	8	15	白点数個	
	16	47	96.7	10	18	白点数個	
	18	50	94.5	12	25	白点なし	
	20	54	—	—	—	—	

図 8 水素中で加熱後、水冷、空冷、炉冷した際の白点発生に必要な時間と冷却法との関係¹⁰⁾

とは早くから認められており、その重要性については多く研究者が述べている。HOUDREMONT と SCHRADER¹⁰⁾ は ANDREW らと独立に、水素気流中で試料を加熱して毛割れを発生させる方法により、水素気流中での加熱温度、加熱時間、冷却方法が白点発生にどんな影響を与えるかを研究し図 8 の結果を得た。また徐冷の際拡散によつて逃げる水素の影響は焼入の張力の影響より小さいことを実験的に明らかにし、水素処理した Cr 鋼をそのまま冷却すれば白点が現われないのに、冷却途中引張り試験機にかけて引張ると白点が発生すること、そしてこのようにして発生した白点はすべて張力の方向に直角に発生しているのに対して、空冷した同様の試料では白点は全く別の方向を向いているところから、張力は白点の方位を決定すると述べている。したがつて一定の冷却条件のもとで水素が単独では白点を発生させるに不十分な量

であっても張力があれば白点が発生することがある。すなわち白点発生には含有水素と張力との協同作用が普通必要であると述べている。

また TROIANO ら¹¹⁾¹²⁾はその研究の中で変態応力の重要性を明らかにし、冷却途中オーステナイトの分解が M_s 点以上で起これば白点発生を減ずることを、明らかにした。かれらはとくに冷却途中の局部変態とその応力の影響（したがつて偏析）を重視していることは卓見であると考えられる。

2.5 ミクロ組織との関係

筆者の実験では方法的にミクロ組織の研究はできなかつたが、白点発生におよぼすミクロ組織の影響については ANDREW, TROIANO らによつて詳細に行なわれている。ANDREW ら⁹⁾の実験で水素気流中でオーステナイト化した試料を種々の温度で恒温変態させた場合、nose からの温度では放射状の割れを生じ、bay の部分で発生する割れは無方向性となることを明らかにしており、図 3 に示した水素量との関係を示す結果と比較すると、ミクロ組織とくにパーナイトとマルテンサイトの混合組織が白点と関連があることがわかる。

TROIANO ら¹¹⁾はとくにミクロ組織との関係に注目して水素気流中でオーステナイト化した試料を恒温変態、水焼入、一端焼入れなどを行なつて研究している。表 11 は水素処理した SAE 4340 鋼を種々の温度で恒温変態させたときのミクロ組織、水素量と白点発生状況の関係を示した一例である。これよりマルテンサイトを含む組織が白点発生に関係があることがわかる。TROIANO らの

表 11 SAE 4340 鋼を水素中で加熱後恒温処理した結果の一例¹¹⁾

恒温処理温度 °C	同時間 (分)	ミクロ* 組織	H量 (ppm)	白点の** 有無
304	1	M	—	あり
338	2	M, B	—	〃
338	6	〃	2.6, 1.9	〃
338	22	B	2.8, 2.3	なし
471	10	M, B	—	〃
471	25	〃	3.0, 2.3	〃
632	30	M, F, P	—	あり
632	60	〃	3.2, 2.3	〃
632	120	〃	—	なし
632	180	〃	2.8, 2.5	〃
632	300	〃	—	〃
632	360	〃	—	〃

* ミクロ組織 M: マルテンサイト, B: ペーナイト,
F: フェライト, P: パーライト

** 試料はいずれも 13/4in の円錐状試料

その他の研究もあわせて考えると白点発生傾向の最も強い組織は比較的少量のマルテンサイトを含む混合組織であるといえる。

以上の結果から水素脆化現象の一つである白点状欠陥の特徴は表 14 に遅れ破壊と比較して示した。

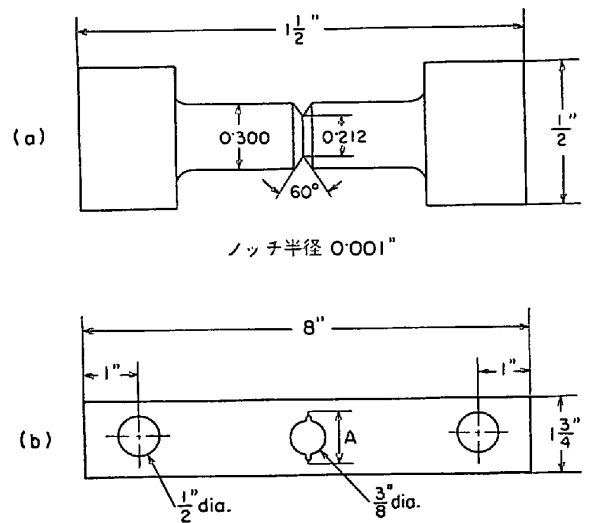
3. 遅れ破壊

遅れ破壊もまた代表的な H 脆化現象である。これは電気メッキした航空機部品のように高張力鋼を使用する場合に発生した現象で、降伏点よりはるかに低い応力で突然脆化破断が起こり、しかもその時期が数時間から数カ月間にわたっているのが特徴である。疲労試験のサイクル数の代わりに静荷重負荷時間をとると S-N 曲線類の曲線が得られるので静疲労とも呼ばれている。

遅れ破壊は最近起高張力鋼の開発が進むにつれてその重要性がますます認識され、母材のみならず溶接部などにも起こり、とくに湿性雰囲気あるいは海水中その他腐食環境中でも起こることが明らかとなり、多くの研究の対象となつている。つまり応力腐食割れとの差別がつけ難い状況になつている。現象的には類似していてもその原因から見ると明らかに水素脆化と見られるものとそうでないものとに区別できるようであり、本報では明らかに水素がその原因、つまり水素が富化される環境のものだけを取り上げたい。

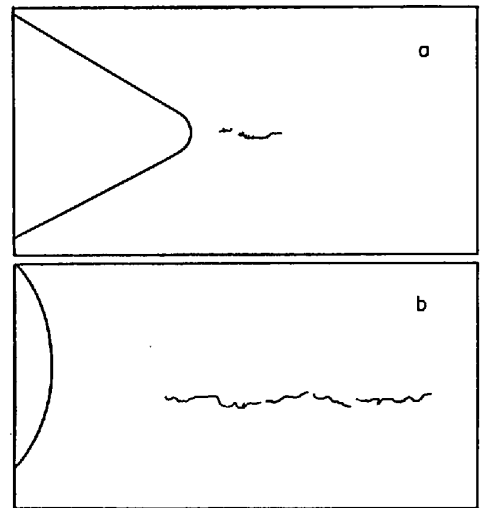
3-1 遅れ破壊の試験方法

遅れ破壊を起こした材料を検べると、メッキによる場合、あるいは環境による破壊の場合を問わず、その起点となるノッチ部分から出発している。そこで試験片の形状は応力のかけ方によつて様々であるが遅れ破壊には多くの場合ノッチ付き試験片が用いられる。図 9 はその一例で (a) は TROIANO ら^{13)~15)} の用いた水素を電解添加し水素の影響を直接調べた場合の試験片であり (b) は STEIGERWALD¹⁶⁾ が蒸留水中での遅れ破壊を研究した



(a) 電解, Cd メッキした試験片
(b) 湿潤環境で使用された試験片中央部のノッチには引張りを与え割れを与えておくことが特徴である

図 9 遅れ破壊試験用試験片



(a) ノッチ半径 0.001 in
(b) " 0.01 in

図 10 水素添加したノッチ付試験片のノッチ底に見られる割れ¹³⁾

ときの試験片である。後者は試験前に応力を加えて中央の穴のノッチ部分に鋭い割れを与えてから試験するのが特徴である。また (a) の場合引張り応力が与えられると、3 軸応力の働く部分に図 10 のような割れが発生し、これが遅れ破壊の起点となると考えられる。

試験法は水素添加した場合は普通適当なメッキを施して水素の拡散逸出を防止し、水素を試料内に均一に分布させるため低温で加熱した後、定荷重をかけ破断するまでの時間を求めるのが普通である。また環境による遅れ破壊の試験では、定荷重をかけた状態で、ノッチ部を適当な環境に曝し (たとえば液体の場合はその部分を液体に浸けるかする) 破断までの時間を測定する。

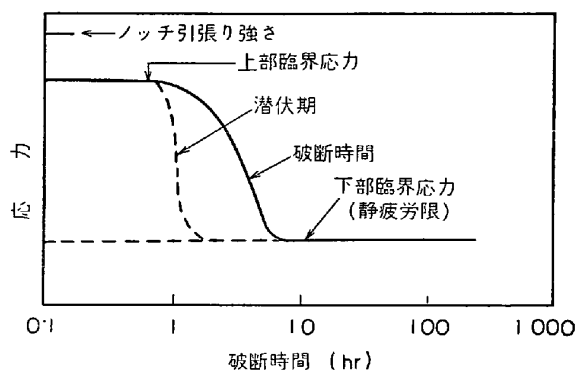


図 11 水素添加した高張力鋼の破壊特性 (遅れ破壊) の模式的表現¹³⁾

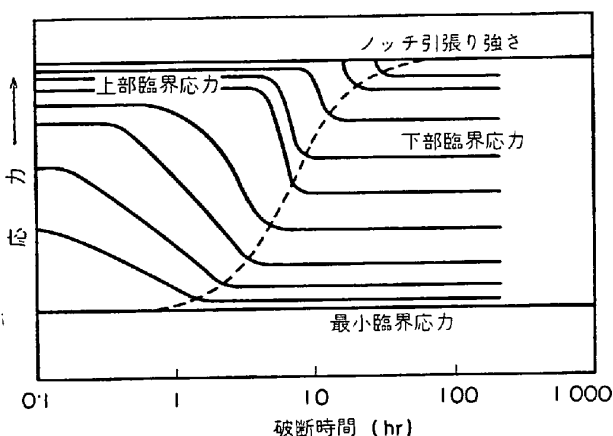


図 12 同一鋼種同一強度レベルの場合種々の水素濃度による遅れ破壊曲線群の模式的表現¹⁷⁾

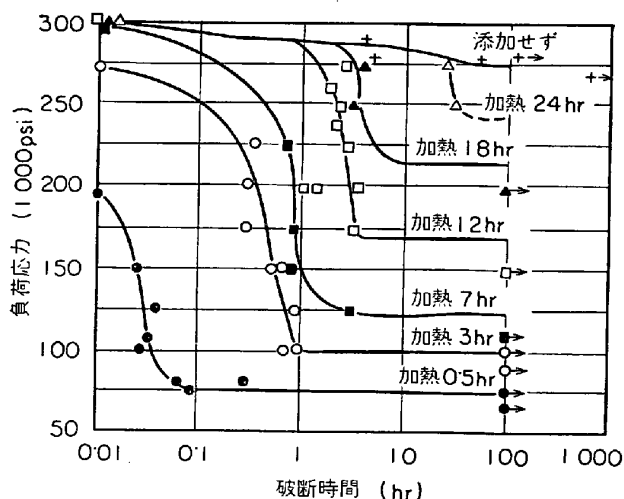


図 13 AISI 4340鋼を 230 000 psi に熱処理したノッチ引張試験片を水素添加し、300°F で種々の時間加熱して水素濃度を変えた場合 応力-破断時間曲線¹⁴⁾

3.2 遅れ破壊試験結果

3.2.1 一般形態

以上のような方法で試験した場合結果は図11のような型となる。そしてつぎのようないくつかの特徴がある。

(1) ノッチ引張り強さ (NTS) は水素添加するとし
ない場合と比較して低下するが、その変化は水素による
靱性の低下に直接反映する (上部臨界応力)。

(2) 遅れ破壊は広範囲の応力で起こる。

(3) 破断までの時間は負荷応力によつて多少変わる
が、それは普通極めて僅かである。

(4) 破断が永久に起こらない最少の臨界応力が存在
する (下部臨界応力)。この下部臨界応力は 疲労試験の疲
労限に対応して静疲労限と考えることができる。

この挙動は後述のいくつかの実例が示すように同一鋼
種同一強度レベルの場合には水素濃度によつて変わる。
図12は SACHS と MORGAN¹⁷⁾ による模式図で、それぞ
れの水素濃度に対して得られる 応力-破断時間曲線 を 画
くとこの図のような形になる。そして水素濃度が増せば
上部臨界応力で表わした NTS が低下し、それに応じて
下部臨界応力が低下するとともに、破断までの時間が短
くなる。最も高い有効水素量の場合には最小臨界応力ま
で低下し、破断は直ちに起こることになる。しかしこれ
以下の応力ではたとえどれだけ水素量が高くても破断は
起こらない。

湿潤環境など環境による遅れ破壊の場合も、一般的に
は図 11 に見られるような形をとるようであるが、かな
り複雑で図 12 のような形のものでは得られていない。

3.2.2 水素添加による遅れ破壊試験結果の実例

遅れ破壊に関する実験はたくさんあるが、以上の一般
的な模式図の具体例として、二の例を示す。

JOHNSON ら¹⁴⁾ は AISI 4340 鋼を引張り強さ 230 000
級に熱処理して、図 9 (a) に示した試験片 (ノッチ半径
0.001 in, このときの NTS 300 000psi) を作り、4% 硫
酸中で電解により水素添加し、さらに表面に Cd メッキ
を施して 30 min 300°F (約 150°C) で加熱して水素の
分布を均一化、さらに水素濃度を変えるために同温度
で 3~24hr 加熱して遅れ破壊試験を行なつた。その結
果は図 13 に示す。かれらは水素濃度の測定を行なつて
いないが、ノッチのない試験片では 300°F に 20hr 加
熱すれば、絞りは完全に回復するのに、遅れ破壊試験で
は 24hr 加熱してもなお遅れ破壊が起こることは遅れ破
壊が水素脆化としてはきわめて敏感であることを示して
いる。

図 14 は SACHS と MORGAN¹⁷⁾ が 65~75 t/in² に熱処
理された EN 16 B ハイテンボルトの実物を 90 分まで
4 種類の 電解時間で水素添加し、Cd メッキし 常温に
24hr 放置して水素を均一化した試料について遅れ破壊
試験を行なつた結果である。それぞれの水素添加処理に
対し別々の遅れ破壊曲線が得られ、それが集つて一組を
なしている。この場合試料の形状によるものか下部臨
界応力以上では破断時間が応力に対し極度に鈍感で、時
間に対し垂直なのが特徴である。

図 15 と 16 は BONISZEWSKI ら¹⁸⁾ の実験結果の一部

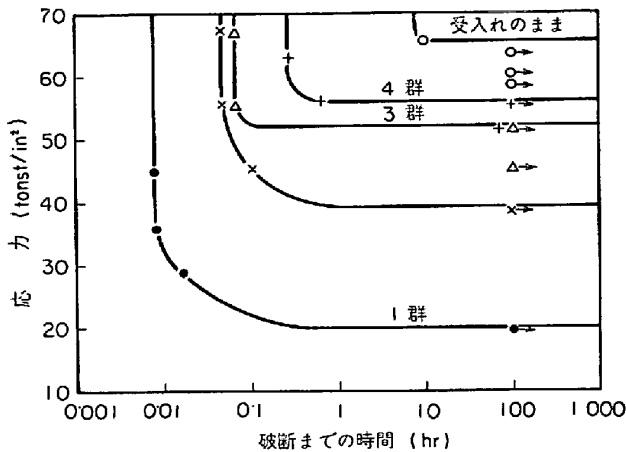


図 14 受け入れたままのボルトと水素添加処理したボルト (En 16 B) の遅れ破壊試験結果¹⁷⁾

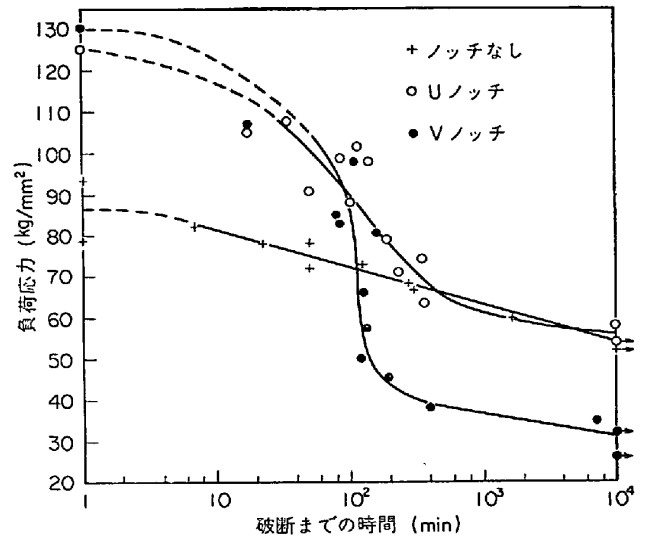
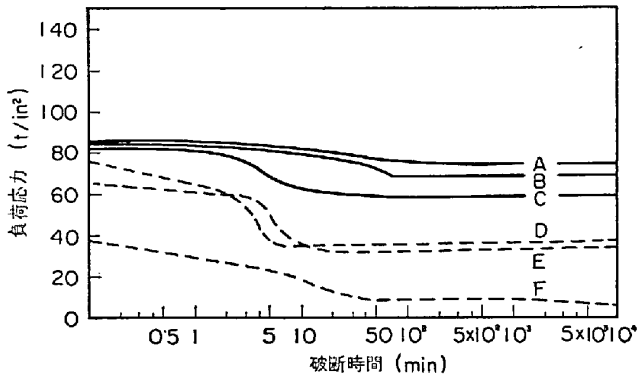


図 17 定荷重下で電解水素添加したときの 80 キロハイテン鋼 (Hy 80-H) の応力破断曲線におよぼすノッチの影響²⁰⁾



A 1050°C/20 min 焼入, B 1100°C/15 min 焼入,
C 1250°C 15 min-1100°C/15 min 焼入
D, E 0.06% C, F 0.20% C

図 15 マレージング鋼 (A, B, C) と 7% Mn 鋼 (D, E, F) の遅れ破壊試験結果¹⁸⁾

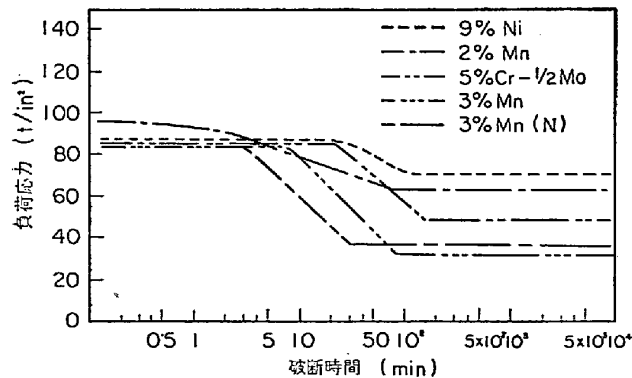


図 16 水素添加した低炭素合金鋼の遅れ破壊試験結果表面にメッキは施されていないから表面からの水素の逸出と内部への拡散が同時に試験片内に起こっている¹⁸⁾

で、図 15 は マレージング鋼, 7% Mn 鋼 (0.06 C, 6.62 Mn ; 0.2 C, 6.78 Mn) 図 16 は 低炭素低合金鋼 (0.10 C, 9.12 Ni 鋼 ; 0.06 C, 5.12 Cr, 0.52 Mo 鋼 ; 0.12 C, 3.17 Mn 鋼 ; 0.21 C, 2.17 Mn 鋼), の遅れ破壊試験の結果で、かれらの場合水素添加法は 1 at の水

素中で加熱焼入する方法で、メッキが行なわれないため試験中水素量の減少をみている。したがって得られた曲線は応力破断時間曲線がゆるやかに変化しているのが特徴である。これらの鋼中マレージング鋼は静疲労強度がきわめて高く、9%Ni鋼も静疲労強度が高い。岩田ら¹⁹⁾も 190 キロ級の各種高張力鋼についてノッチ引張り試験によつて静疲労強度を検べ、マレージング鋼と 5.5%W-2.5%Cr鋼がとくに静疲労強度の高いことを認めている。

3.2.3 定荷重下で水素添加する場合の遅れ破壊

前節で述べた遅れ破壊と内容的に違うが、定荷重のもとで水素を添加して破壊する試験 (CLR 試験の一種) が溶接研究の一部として行なわれている。そしてこれがまた遅れ破壊とよく似た現象を呈する。方法は筆者が白点状欠陥の実験で行なつたと全く同じで、ただ応力と破断までの時間を系統的に求めたものである。以下 1, 2 の例を示す。

大西、菊田ら²⁰⁾は市販の炭素鋼, 合金鋼, ステンレス鋼および 60 キロおよび 80 キロハイテンその他について上述の試験を行なっている。結果はいずれも大差がないので一例として図 17 に 80 キロハイテン (Hy80H) のノッチのない場合, Vノッチつき, Vノッチつき引張り試験片の場合をまとめてすこし変更して示す。ノッチなしの場合は荷重-時間曲線がゆるやかであるが、ノッチが鋭くなるにつれて傾斜が急になり、Vノッチの場合は遅れ破壊の場合ときわめてよく似ている。これはVノッチの場合 60 min くらいでHが飽和したと考えれば、普通の遅れ破壊の場合と大体同じものを表わすものを見ることができる。

図 18 は KIM と LOGINOW²¹⁾の結果で、これは AISI 4340 鋼を焼入後、適当な温度で焼戻し、降伏応力を 150, 138, 103, 95 ksi (図中 A, B, C, D) とした場合の

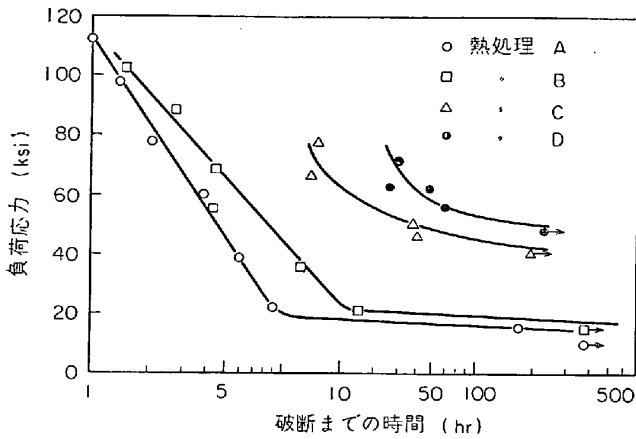


図 18 H₂S 飽和溶液中での定荷重引張り試験片 (ノッチなし) の応力-破断時間曲線におよぼす熱処理の影響²¹⁾

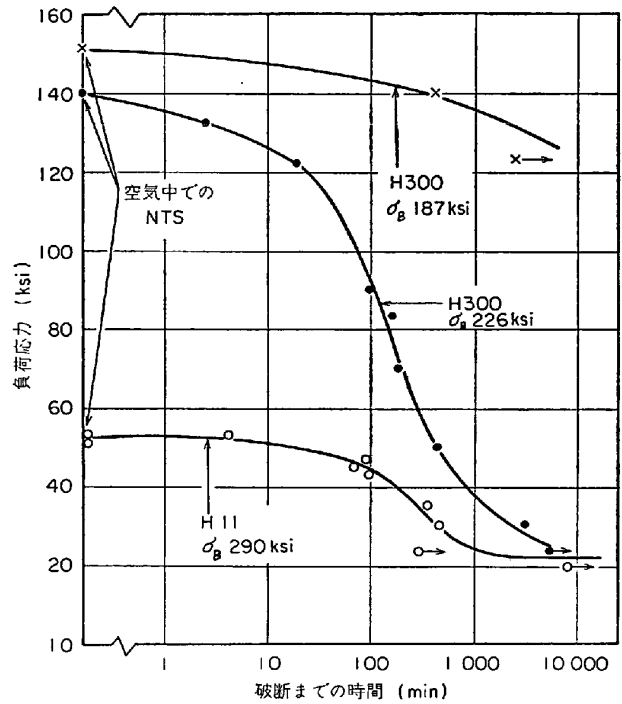


図 21 蒸留水中での遅れ破壊¹⁶⁾

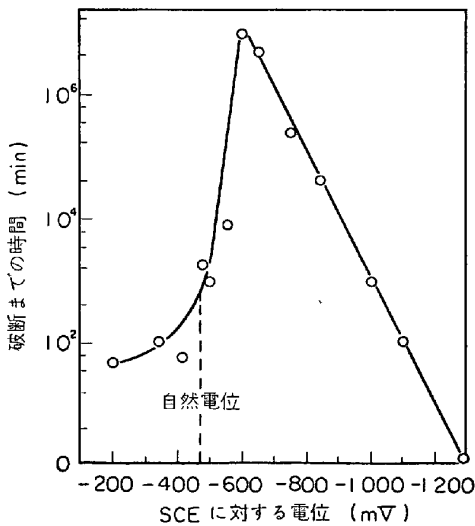


図 19 3% NaCl 溶液中で定荷重をかけたときの破断までの時間に対する分極電位 (飽和甘こう電極, SCE に対する) の関係²²⁾

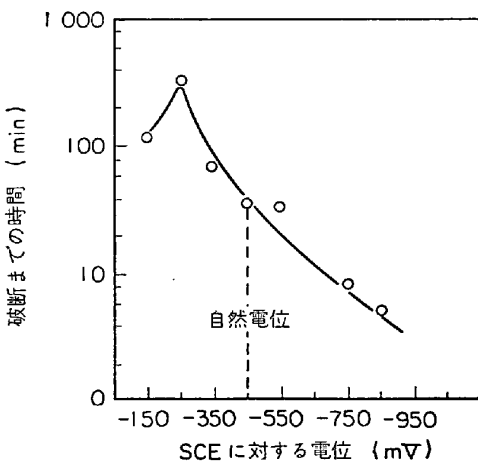


図 20 0.1 N HCl 溶液中で定荷重をかけたときの破断までの時間に対する分極電位 (飽和甘こう電極, SCE に対する) の関係²²⁾

ノッチなし引張り試験を応力下で、酸に浸漬した場合の CLR 試験結果で、同一鋼種でも焼戻しによる強度の差によりその最低応力に差のあることがわかる。かれらはそれを析出したマイクロ炭化物の大きさと分布に帰しているが、これは後に再び述べる。

3.2.4 環境による遅れ破壊現象

これは従来一般的に応力腐食として認められてきた現象であるが、やはり一種の遅れ破壊現象と見ることが出来る。ただこの現象を今まで取り扱ってきた水素脆化現象とみなすことには問題がある。HUGHES ら²²⁾は En26 鋼 (0.37 C, 2.44 Ni, 0.67 Cr, 0.51 Mo) を種々の強度レベルに調質した試験片を 3% NaCl 水溶液と 0.1N HCl 水溶液中で遅れ破壊試験を行なったが、その中でその 1 条件のもとでの遅れ破壊試験の結果と飽和甘こう電極に対する分極電位測定結果とを対比し、図 19, 20 を得ている。図 19 は 3% NaCl 水溶液中での結果、図 20 は 0.1N HCl 水溶液中での結果である。自然電位の点から見ると中性の食塩水中では破壊は応力腐食によつて起こり、酸液中では水素脆化によるものといえる。しかし同様の試験を行なった TRUMAN ら²³⁾によれば食塩水中での破壊も腐食孔中では、そのよどんだ状態が孔中の溶液の pH を酸性にし、そこに水素が析出するから、たとえそれが表面電位が陽極分極であつても水素脆化と見るべきであるという。中性溶液中の応力腐食が果たして腐食孔中で発生する水素による水素脆化であるかどうかは現在の処はつきりした結論は得られていない。しかし以下の 2, 3 の例が示すように応力-破断時間曲線は水素添加によるものときわめてよく似ていることは事実である。

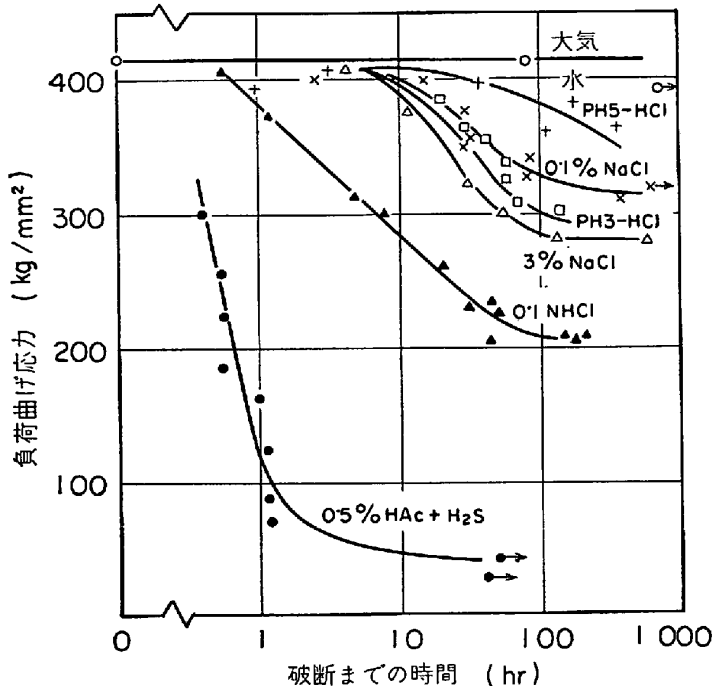


図 22 各種腐食環境に曝したときの低炭素 Si-Mn-Cr 鋼 (B 鋼) の遅れ破壊²⁴⁾

表 12 各種環境中で浸漬したときの水素分析結果²⁴⁾

環 境	浸漬時間 (hr)	H量 (ml/100g)	
		A 鋼	B 鋼
大気中	—	0.24	0.22
pH 5-HCl 溶液	50	0.28	0.18
3% NaCl 溶液	100	0.66	1.03
0.1N HCl 溶液	50	2.87	2.20
0.5% HAc + H ₂ S	50	7.06	9.35

STEIGERWALD¹⁶⁾は図 9 (b) の試験片を 300M (0.43C, 0.89 Mn, 1.78 Si, 0.90 Cr, 1.92 Ni, 0.13 V, 0.43 Mo) と H11 (0.39 C, 1.00 Si, 5.14 Cr, 0.49V, 1.31 Mo) 鋼より作つて応力下でノッチ部が蒸留水中に常に浸つた状態での遅れ破壊試験を行ない図 21 の結果を得た。結果としてとくに注目すべき点は引張り強さが高いほどこの形状での NTS が低く、蒸留水中での遅れ破壊傾向が強く出ていることである。

福井、浅田²⁴⁾は高力ボルト材として用いられている JIS SCM 鋼 (A 鋼, 引張り強さ 125 kg/mm²) と低炭素 Si-Mn-Cr 鋼 (B 鋼, 引張り強さ 150 kg/mm²) のノッチ付き曲げ試験片を用いて、ノッチ部に水から H₂S で飽和した醋酸水溶液までの各種水溶液を、滴下して湿潤環境を作り遅れ破壊試験を行なつている。その一例が図 22 で、これは B 鋼の結果であるが試験環境によりその形が大きく変わることを示している。また表 12 は A, B 両鋼を試験した水溶液中に浸漬した場合の水素含有量で、3% 食塩水中でも水素の増加しているのが注目される。

3.3 割れの進行状況と潜伏期の存在

図 11 の模式図に示したように遅れ破壊にもまた潜伏期がある。応力下で電解水素添加する CLR 試験や応力下での環境による CLR 試験などの場合は初め水素はほとんど存在しないから、一定の水素量を含有するまで潜伏期があるのは当然であるが、一定量の水素を持ち以後水素が添加されていない場合に潜伏期があるということはきわめて興味のある事実である。

STEIGERWALD ら¹⁵⁾は割れの進行を検べるのに電気抵抗を用い図 23 の結果を得ている。本図より潜伏期の存在は明りようである。TROIANO¹⁸⁾によれば潜伏期は、

(1) 水素量に著しく依存し、負荷応力の影響は小さい。

(2) 潜伏期は割れの部分に水素を濃化させるに必要な時間と考えられる。拡散の原動力は活量傾斜であるといわれ、この場合活量傾斜は不均一な応力分布によつて起こされる。

(3) 割れの最初の発生が水素の拡散によるものであるという証拠は、潜伏期と絶対温度の比と

絶対温度の逆数との間に直線関係が成立し、その活性化エネルギーが 9.2kcal/mol でこの値は α 鉄中の H の拡散活性化エネルギーにほぼ同じという点から推定される。

また彼は割れ開始から破断までのゆつくりした破壊の進行については、室温以下の水素の拡散速度の遅い低温で電気抵抗法によつて割れの進行を観察すると、図 24 のように途中で突然電気抵抗が増大する階段状進行が見られるところから、割れ進行の途中に第 2 の潜伏期ともいべき期間があり、この期間に温度が低下すると長くなり、その代わり一度の割れの進行が大きくなる。つまり破壊が完了するまでに必要に割れ進行の不連続な単位は少なくなることを認めている。

3.4 試験片のノッチの鋭さの影響

図 12 に見られるように応力が加わつたとき試験片のノッチの底に見られる応力の分布、したがつてそこに発生する割れの位置と形はノッチの鋭さによつて大きく影響される。したがつて図 13, 14 に示した遅れ破壊曲線の形も当然そのノッチの鋭さによつて変わってくるはずである。図 25 は TROIANO ら¹⁸⁾のノッチの鋭さを変えた場合の遅れ破壊曲線の形の変化を示したものでノッチの鋭さが変わることににより下部臨界応力に著しい影響があることがわかる。

大西らの CLR 試験結果である図 17 の曲線もこれに対応するものと考えられる。また環境による遅れ破壊の場合でも、図 21 の STEIGERWALD の結果と図 22 の福井らの結果のうち蒸留水による応力-時間曲線の差も、主としてノッチの鋭さの影響と見ることができよ

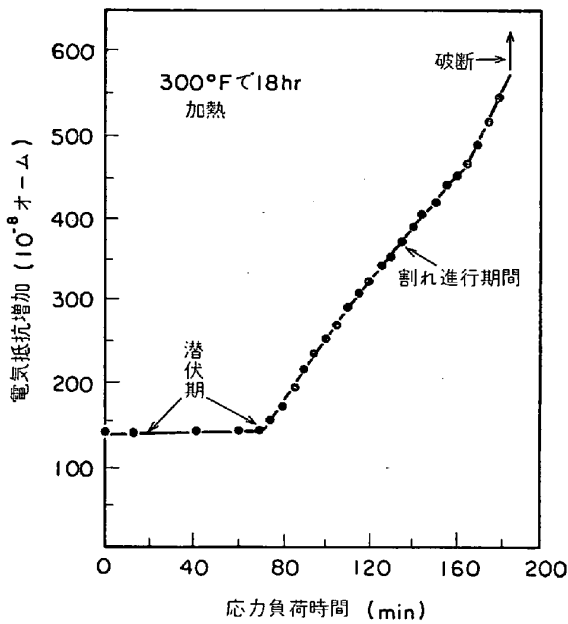


図 23 水素添加したノッチ引張試験片が応力下で (250ksi) 割れが進行する状況を示す代表的な例¹⁵⁾

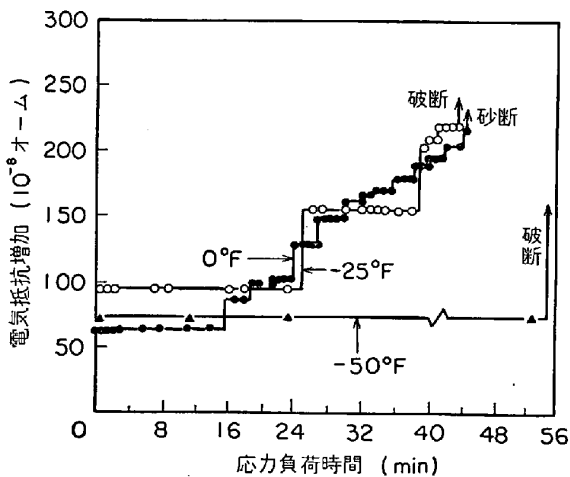


図 24 水素添加した遅れ破壊試験片の割れ進行による電気抵抗増加曲線におよぼす試験温度の影響¹³⁾

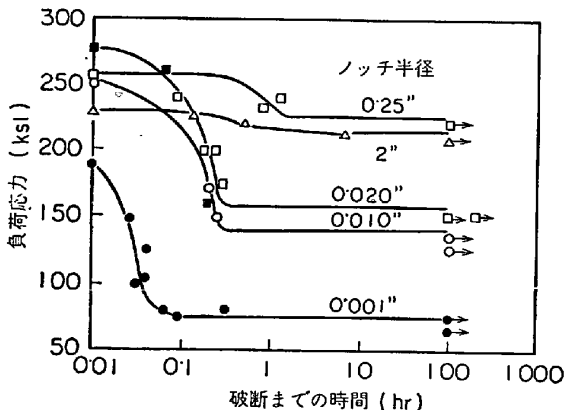


図 25 遅れ破壊におよぼすノッチの鋭敏さの影響¹³⁾

う。

3.5 遅れ破壊におよぼすマイクロ組織の影響

遅れ破壊におよぼすマイクロ組織の影響は主として、水素の影響として起こると考えられ、溶接の際のビード下割れ(HAZ 割れ)の感度におよぼすマイクロ組織の影響を検べる目的で溶接の研究者によつて主として行なわれている。3.2節で述べた BONISZEWSKI ら¹⁸⁾とか WATKINSON ら²⁰⁾の研究がそれである。

本研究を最初に手掛けた WATKINSON らは表 13 に示した鋼を 950°C の水素気流中で加熱しアルゴン気流で、焼入後遅れ破壊試験を行なつて図 26 を得ると同時にそのマイクロ組織を電子顕微鏡を使つて詳細に調べた。その後 BONISZEWSKI らが同様な実験を各種の鋼について同様な実験をさらに詳細に行ない示した図 15, 16 を得ている。マイクロ組織と水素脆化感度の関係については若干違つているがまとめるとつぎのようになる。中炭素鋼のマルテンサイト組織は最も脆化感度が高く、組織の内部に相当量の双晶組織を持つものが最大の脆化感度を示す。しかし低炭素マルテンサイト組織は著しく脆化感度が低く、ベーナイトとマルテンサイトの混合組織よりも脆化感度は鈍い。また完全なベーナイト組織あるいはその他の非マルテンサイト組織は強度低下はあまり見られないという結果となつている。

また図 18 に示した KIM らの結果も明らかにそのマイクロ組織の影響を示すものでその考え方はすでに述べた通りである。マイクロ組織の影響は研究結果が限られているので簡単に結論は出せないが、大きな影響があるということは間違いない。

以上は主として水素脆化現象として見た場合の遅れ破壊現象の概要であるがこれをまとめて表 14 に示した。表 14 を見ると一見して明らかなように白点と遅れ破壊とは見かけ上異なつているがほとんどその特徴とする点は一致していることがわかる。したがつてこれらの共通点は水素脆化現象の特徴と見てよいであろう。そこでこれらに対する鋼中の挙動を第 3 欄にまとめて示した。そして以下これらの問題が現在どうなつているかを最近までの文献を参照して考察する。

4. 水素脆化現象に関する研究の現状

上に述べた 2 種の水素脆化現象は表 14 に示したように多くの関連した問題を含んでいる。そこで一般的な考察に入る前に、ここららの問題が現在どうなつているか研究の現状を最近の文献を中心に眺めてみたい。

4.1 常温付近における鉄鋼中の水素の拡散と吸収

4.1.1 常温付近における水素の異常拡散

1955 年頃から 2, 3 の研究者によつて認められた 200°C 以下で起こる拡散の遅れはその後多くの研究者の興味をよび多数の研究が行なわれている。それは低温において測定された見かけ上の拡散恒数が、それ以上の温度

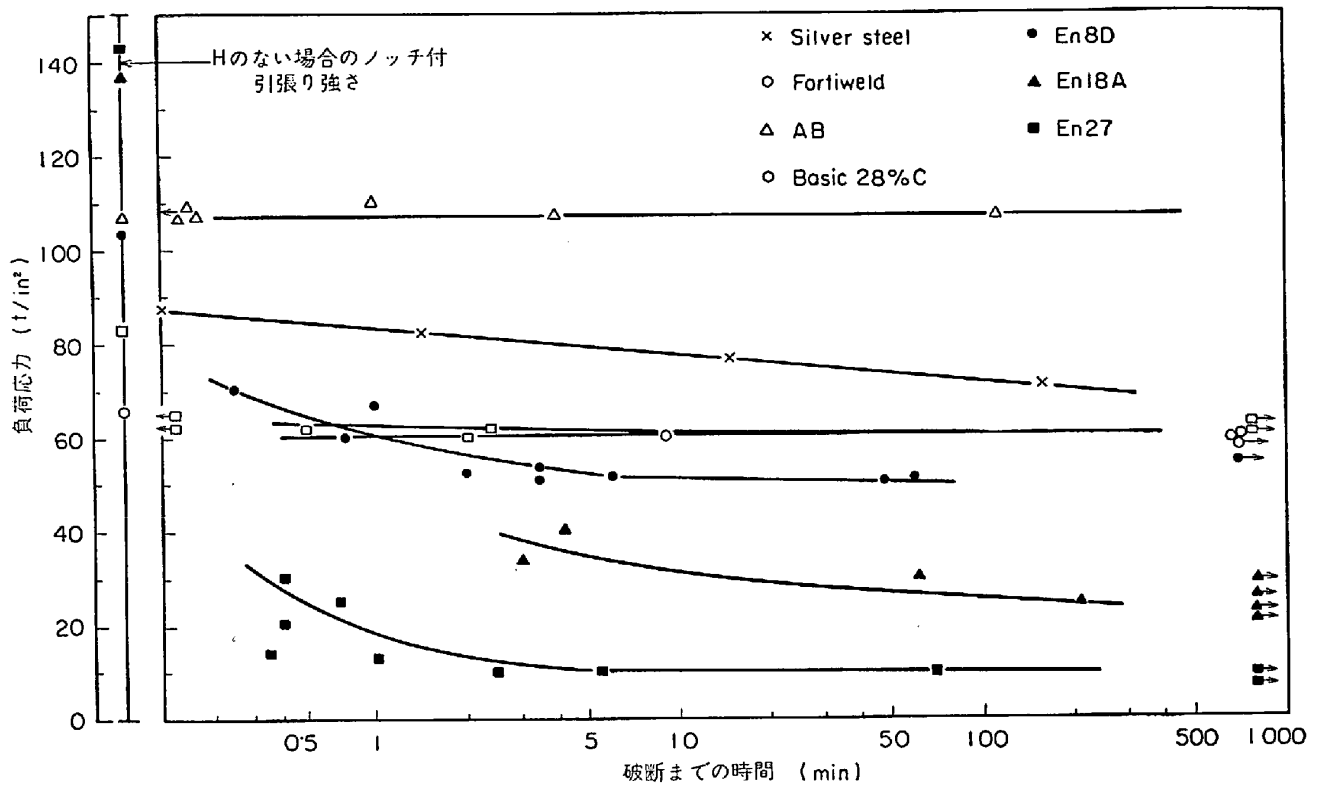


図 26 低炭素および中炭素鋼の定荷重破断試験結果²⁵⁾

表 13 定荷重破断試験に使用された鋼の化学成分²⁵⁾

鋼 種	化 学 成 分 (%)					
	C	Mn	Si	Ni	Cr	Mo
A B	0.13	0.84	0.28	1.0	0.92	0.43
Fortiweld	0.10	0.60	0.29	0.05	—	0.53
B. 28	0.28	1.02	0.24	—	—	—
En 8 D	0.45	0.72	0.26	—	—	—
En 18 A	0.32	0.83	0.19	—	0.97	—
En 27	0.34	0.66	0.29	3.28	0.88	0.34
Silver	1.16	0.50	0.20	—	—	—

から得られたデータの外挿値よりかなり低い値を示すということである。

図 27, 28 にその中の 2, 3 のデータをまとめて示した。これらのデータの特徴は高圧水素ガスまたは酸洗、電解などによつて水素を添加しその発生速度から求めた点である。この方法が可能のためにはつぎの2つの仮定 (1) 拡散過程が鋼中の水素濃度に依存しない (2) 拡散過程がその測定温度で水素の発生速度によつてだけ支配されることが必要であるが、この両者は一応成立することが認められている。また拡散係数に対する温度の関係は一般に ARHENIUS の式で表わされる。

$$D = D_0 \exp(-E_d/RT)$$

ここで D は拡散係数 (cm^2/s)、 D_0 は拡散恒数ディメンションは D と同じであるが温度と無関係、 E_d は拡散過程の活性化エネルギー、 R はガス恒数、 T は温度 ($^{\circ}\text{K}$)

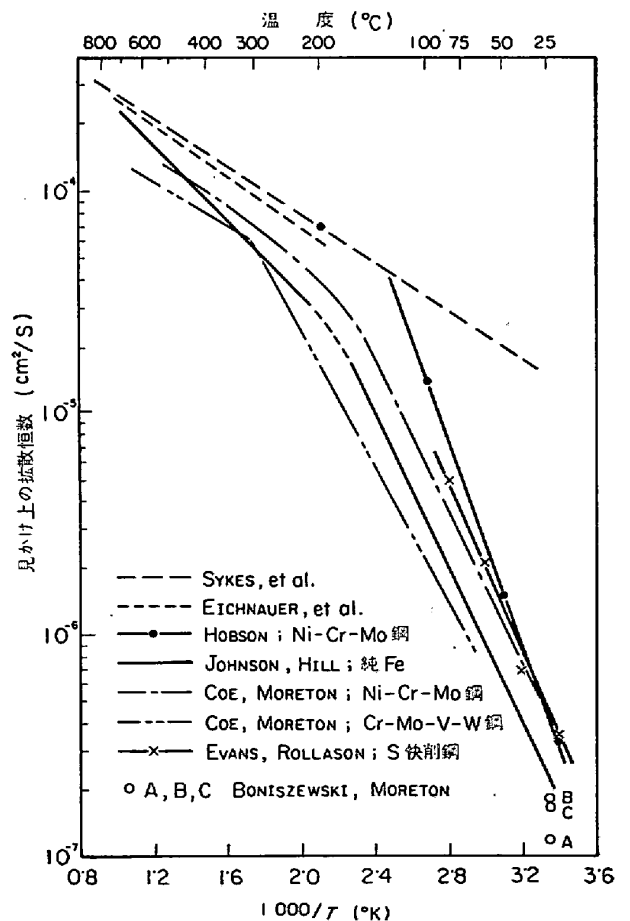


図 27 鉄鋼中の水素の拡散

表 14

	白 点	遅 れ 破 壊	関連した鋼中Hの挙動
1.	常温または常温付近の現象。	同 左	(1) 常温付近における水素の拡散と吸収 (1, 2, 3)
2.	水素の存在する場合発生。	同 左	(2) 応力と水素の拡散, 吸収の関連 (4)
3.	潜伏期がある。	同 左	(3) 水素の存在する場合の鋼材の機械的性質の変化 (4, 6, 8)
4.	応力との協同作用による。 (水素濃度の多少により応力の大きさが左右される。また応力の方向と白点の方向性が関係ある。)	同 左 (水素濃度の多少により応力の大きさが大きく左右される。)	(4) 鋼中の micro-void, ミクロ割れ, 介在物などと水素の存在位置との関係 (5)
5.	発生核となるべき点が存在するように思われる (内部に)。 (材料の micro-void と関係があるらしく思われる。)	発生核となるべき点がある (応力集中部が通常必要で, その要因は外部にあるのが普通である)。	(5) 転位と水素との相互作用 (5)
6.	ミクロ組織 (偏析を含む) に関係がある。	ミクロ組織ときわめて大きな関係があると思われる。	(6) 水素脆化破面の研究 (7)
7.	外観上脆化破断部分 (白点部分) と周囲の塑性破断面がある。	疲労破面と類似した初期の脆化破面と破断伝播面と塑性破断面とがある。	(7) 水素脆化の本質は何か (全般)
8.	すべての鋼種に発生しうるが, 最も発生しやすいのは構造用特殊鋼である。	強度の高い構造用特殊鋼において最も激しく発生する。	

表 15 鉄鋼中の水素の拡散恒数と活性化エネルギー

研究者	研究方法	材 料	温度範囲 (°C)	D_0 (cm ² /sec)	$-E_d$ (cal/mol)	D_{25} (cm ² /sec)
SYKES, et al. ²⁶⁾	透 過	α -Fe	0~900	7.6×10^{-4}	2 280	1.5×10^{-5}
GELLER, SUN ²⁷⁾	透 過	α -Fe	400~900	2.2×10^{-4}	2 900	1.6×10^{-5}
STROSS, TOMPKINS ²⁸⁾	発 生	純鉄	150~650	8.8×10^{-4}	3 050	5.1×10^{-6}
EICHNAUER, et al. ²⁹⁾	発 生	アームコ鉄	200~774	9.3×10^{-4}	2 700	9.6×10^{-6}
WACHS, et al. ³⁰⁾	透 過	純鉄	25~300	1.1×10^{-2}	3 610	2.5×10^{-5}
JOHNSON, HILL ³¹⁾	発 生	純鉄	200~780	$(14 \pm 6) \times 10^{-4}$	$3 200 \pm 2 500$	6.3×10^{-6}
			25~200	0.2×10^{-4}	6 400~6 900	2.2×10^{-7}
HOBSON ³²⁾	発 生	Ni-Cr-Mo 鋼	20~125	182	12 100	4.8×10^{-7}
COE, MORETON ³³⁾	発 生	Ni-Cr-Mo 鋼	35~160	0.214	$7 800 \pm 1 600$	6.4×10^{-7} *
			260~500	7.9×10^{-4}	$2 800 \pm 1 800$	—
	発 生	Cr-Mo-V-W 鋼	80~300	0.032	$7 300 \pm 2 100$	1.1×10^{-7} *
			305~600	3.6×10^{-4}	$1 900 \pm 1 600$	—
EVANS, ROLLASON ³⁴⁾	発 生	S 快削鋼 (鍛鋼)	23~84	2.044	$9 280 \pm 1 635$	3.44×10^{-7} **
		同上 (61%加工)	23~84	0.50	$9 385 \pm 546$	5.46×10^{-7} **
		低炭 Si 鋼	23~84	0.17	$8 641 \pm 1 181$	3.95×10^{-7} **
		低炭アルミキルド	23~84	0.51	$9 444 \pm 2 856$	3.13×10^{-7} **
		低炭セミキルド	23~84	1.14	$8 678 \pm 2 856$	3.91×10^{-7} **
		S 快削鋼	23~84	0.85	$8 738 \pm 1 119$	4.74×10^{-7} **
		N P L 純鉄	23~84	1.14	$8 502 \pm 345$	6.25×10^{-7} **

* D_{35} 実測値, ** D_{23} 実測値

である。この式から明らかのように、横軸に $1/T$ 縦軸に $\log D$ をとればこの関係は直線関係を示し、活性化エネルギー E_d はその傾斜を表わす。そこで図 27 のデータも含めて文献から D_0 , E_d , D_{25} (またはこの付近の実測値) を求めて表 15 に示す。

本表から 見明らかなことは活性化エネルギー E_d の違いで、常温近くの実験から得られた活性化エネルギーは $6 500 \sim 9 500$ cal/mol となるのに対し、高温から得られる活性化エネルギーは $3 000$ cal/mol 程度で前者は後者よりかなり大きいことである。また拡散恒数 D_0 もまた両者で一般に差があり、前者が大部分 10^{-1} 程度であるのに高温からの外挿値は大部分 10^{-4} の程度である。また図 28 に示した冷間加工あるいは非金属介在物の種

類を変えて実験³⁴⁾ によつても D_0 の値は変わるが、 E_d の値はほとんど変わらない。以上のように水素発生法によつて求められた常温付近における水素の異常拡散はその原因がいずれにせよ事実として認めざるを得ないであろう。

4.1.2 常温付近における水素の異常吸収

常温付近における異常拡散はまた常温付近における水素の異常吸収という事実と対応する。とくに冷間加工した鋼は平衡状態における吸収水素量よりはるかに多くの水素を吸収することは DARKEN と SMITH³⁵⁾ がその理論とともに酸洗による実験結果を示して以来多くの研究者によつて認められている。しかし冷間加工をとくに加えていない鋼でも、高圧 H_2 ガスと平衡させると、低温で

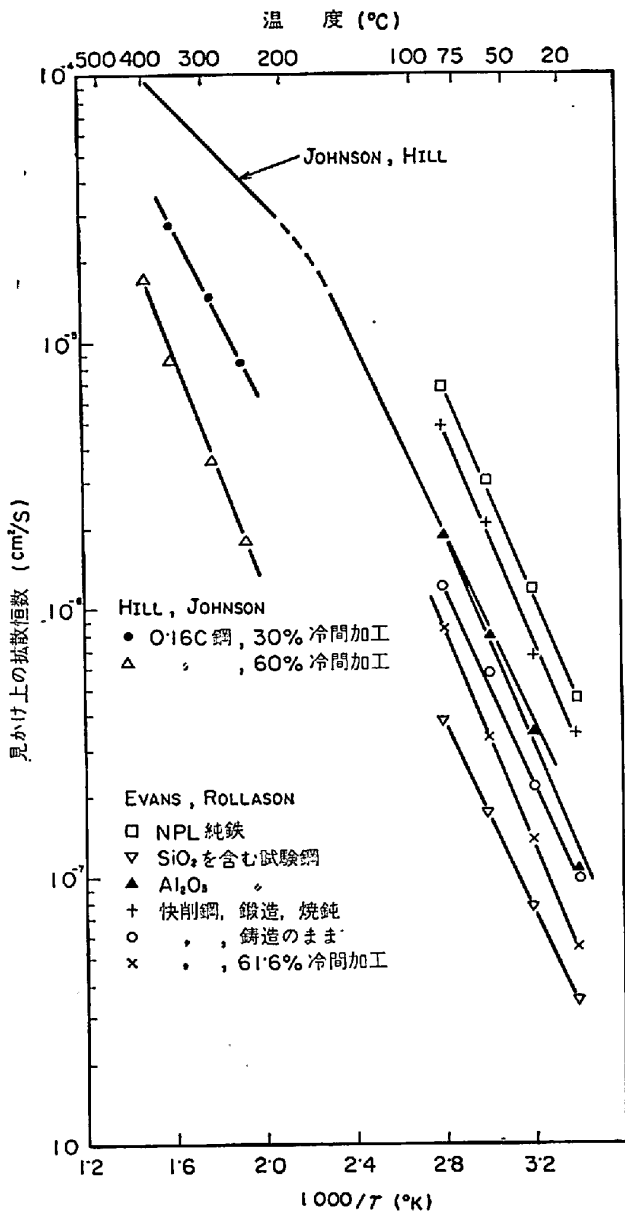


図 28 冷間加工と鉄鋼中の水素の拡散

平衡値よりかなり高い水素含有量を示すことが VIBRANE によつて見い出され、かれらはこれを 0.1% micro-void が鋼中に存在すると仮定することによつて説明できると述べている。

KORYK と DAVIS³⁷⁾ は 0.015%C の純鉄を 0.53% ままで加炭熱処理し、とくに 0.2%C の試料は層状パーライト、球状パーライト、粒界に集合させた場合の 3 種の試料を作り、Sievert 法によつて 140~400°C の水素を吸収を検べ、炭素量と組織によつて幾分その水素吸収量に差のあることを見した。また WERNER と DAVIS³⁸⁾ は上のようにして得られた上述の組織を持つ 0.25%C 鋼と 0.40%C 鋼を 50% 冷間加工して水素吸収の測定を行ない、組織によつて水素吸収量はかなり異なるがいずれも 250°C でピークを持つこと、水素吸収に exothermic な

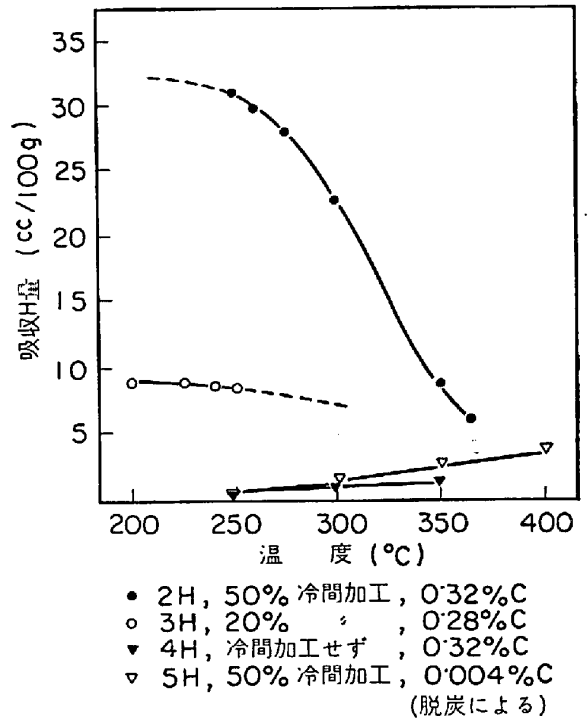


図 29 Fe-C 合金の冷間加工による水素吸収量と温度との関係⁴⁰⁾

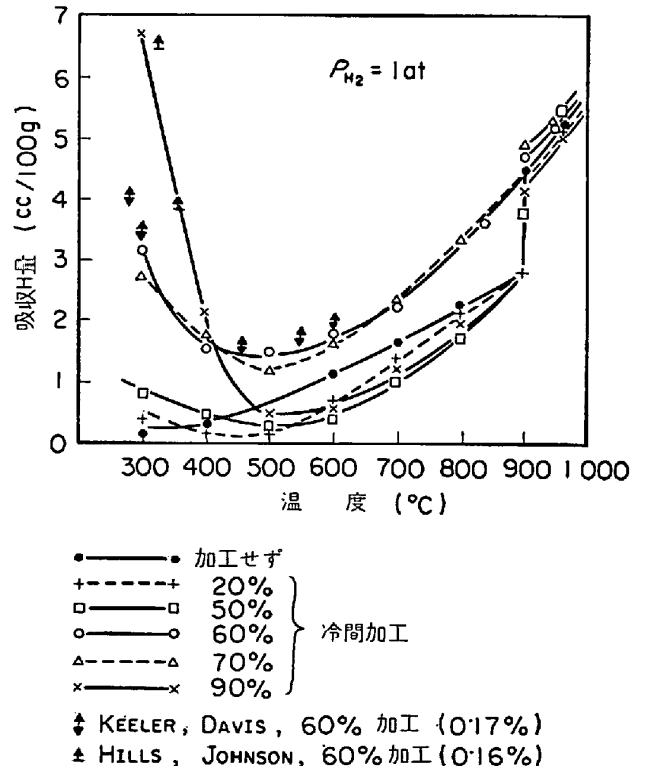


図 30 0.075%C 鋼の冷間加工と水素吸収の関係⁴¹⁾

部分と endothermic な部分とがありいずれも温度に対し可逆的であること、また exothermic な吸収のエンタルピーが Fe 表面への水素の化学吸着のそれと同じ order であるから異常吸収の原因は鋼の内面への原子吸着による

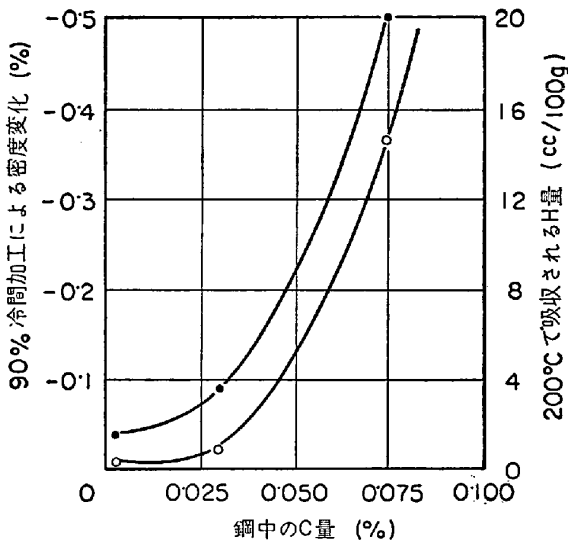


図 31 90%冷間加工した鋼の水素吸収量と密度変化におよぼす鋼中炭素量との関係⁴¹⁾

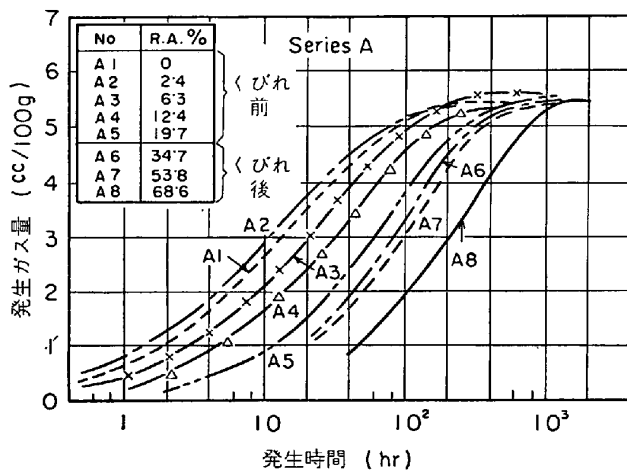


図 32 低炭素鋼 (Series A) の室温におけるガス発生曲線⁴³⁾

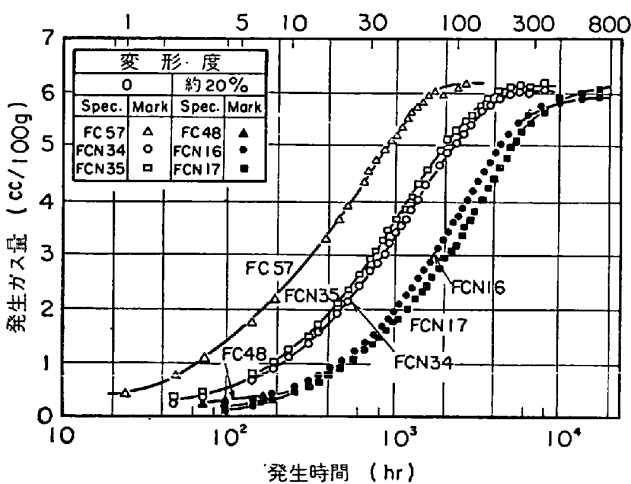


図 33 S快削鋼 (FC, FCN) の室温におけるガス発生曲線⁴³⁾

ものであろうと述べている。

一方 PODGURSKI³⁹⁾ は冷間加工した鋼を水素気流中に曝すことによつて吸収される水素の異常吸収を出口側の気流中にメタンが常に測定されることから、これは、micro-void 中にメタンが生成するためであると提案した。

しかし HARHAI ら⁴⁰⁾ は WERNER らの実験を引継いで 0.2~0.3% に加炭した材料を冷間圧延して水素の吸収曲線として図 29 を得た。またその材料の密度を測定してその対応を求めた。その結果 WERNER らの実験で 250°C にピークのあるのは実験の誤りで、図中の 3 H の曲線になるのが正しいこと、また 50%冷間加工した 2 H と同じ材料を冷間加工後湿つた水素気流中で 680°C 24 hr, 700°C 6 hr 処理し、C 量を 0.29% から 0.004% に下げた試料 5 H は加工していない 4 H と全く同じ endothermic な挙動をとるが、密度は 2 H とほとんど変わらない (0.0165 g/cm³ に対し 0.0161 g/cm³) ので、exothermic な吸収は新しく加工によつてできた microvoid 中への化学吸着によることを物語るもので、この意味からメタン説は支持できないと述べている。

また NAESER と DAUTZENBERG⁴¹⁾ は 90% まで冷間加工した極軟鋼の試料を Sievert 法を用いて水素吸収を測定して図 30 の結果を得、同時にその材料の密度を測定して、200°C における水素吸収と密度と炭素量の関係について図 31 の結果を得ている。かれらもまた原因を材料中の void やマイクロ割れの内面に水素が吸着されるのが原因であると述べている。一方 LANGE と HOFMANN⁴²⁾ は porosity の異なる焼結材料を作つて高圧のもとで水素吸収を行なわせ、この際 porosity は予期以上多い水素を吸収することを見出し、その原因として PODGURSKI の提案したメタンの生成を支持している、

4.1.3 水素の異常吸収および異常拡散と材料中のトラップ

以上に述べたような低温での水素の異常拡散または異常吸収の原因は材料中にある micro-void またはマイクロ割れのようなものがトラップとして作用するためであるということは多くの研究者の一致した意見であると考えてよい。ではそのトラップの性質は何であろうか。

BONISZEWSKI と MORETON⁴³⁾はこの原因を実験的に確かめるため、低炭素鋼 (A, B, C 3 系列) S 快削鋼 (FC, FCN) を引張り試験により適当な加工度を与えて、1000°C で 1/2 hr 約 1 気圧の H₂ 中で加熱し、焼入し試料 (約 5.5cc/100 g 含有) について常温での水素の放出状況を観察した。その結果は炭素鋼 A 系列の結果が図 32, S 快削鋼の結果が図 33 のようになる。加工度の大きいものほど発生が遅くなり、MnS 介在物の多い S 快削鋼の場合はとくにその傾向が著しいことがわかる。しかし発生が終つたと考えられる時期での真空抽出による水素ガス分析の結果から推定すると残留水素はほ

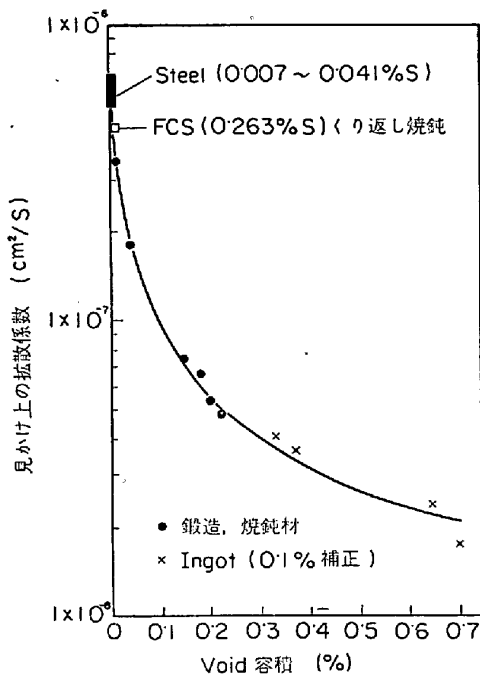


図 34 真の void 容積と見かけ上の拡散係数 (S 快削鋼) との関係³⁴⁾

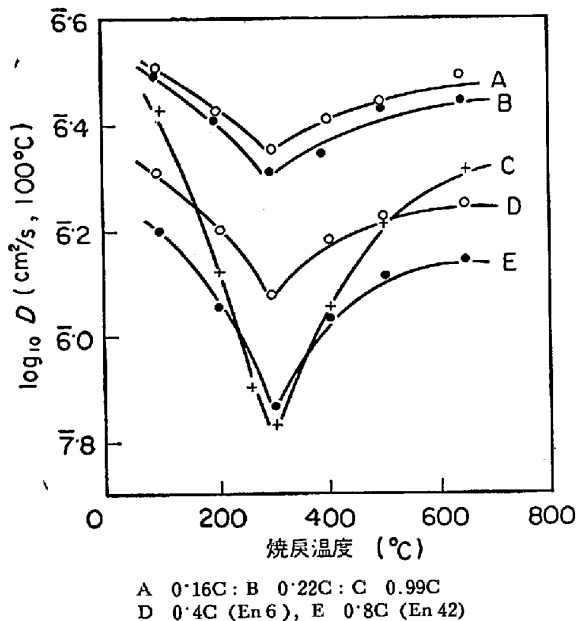


図 35 見かけ上の拡散恒数 (100°Cにおける) と焼戻温度との関係⁴⁴⁾

とどなく、ガス添加前の加工あるいは介在物の存在は鋼中からの水素の発生を遅らせるだけで水素を何らかの形で残留させる作用はないと結論している。

また最近 EVANS と ROLLASON³⁴⁾は高純度の NPL 純鉄、SiO₂、Al₂O₃、MnOSiO₂、MnS を含む実験合金と市販 S 快削鋼 (インゴットのまま、61.6%冷間加工を含む) を用いて、高温で水素中加熱により水素添加した試料についてガス放出の実験を行ない、さらに精密に密度を測定してその関係を求めた。そのとき得られた拡散係

数の対温度曲線は図 28 に、また活性化エネルギーの値は表 15 中に示した。表中から明らかなように活性化エネルギーは 95% の確率で同じとみなすことができるが、見かけ上の拡散能は図中明らかなように加工によつても密度の変化のない NPL 純鉄が最も大きく、冷間加工した S 快削鋼が最も小さい。図 34 は快削鋼の密度と見かけ上の拡散能との関係である。図中インゴットは 0.1% の void 密積を持つものとして補正してある。かれらによれば鋼中の void は形状種類に関係なく水素の拡散能を左右し、拡散を遅らせる。しかしそれは遅らせるだけでそれを永久に歩めておく能力はないと BONISZEWSKI らと同じ考え方である。

一方鋼の組織が拡散係数に影響するという事は以前からいわれている。COE と MORETON³³⁾ はかれらの拡散実験から低温または室温で拡散する水素の遅れは炭化物粒子のような第 2 相の存在が重要な役割を持つものとみている。最近 NEWMAN と SEHREIER⁴⁴⁾ は C 量の異なる実験合金および市販鋼材を用いて 900°C から水焼入した試料を種々の温度で焼戻してそのマイクロ組織を変え、電解で水素添加してその飽和溶解度を求め、それから拡散恒数を計算して図 35 を得た。かれらの結果では約 300°C の焼戻しの際が最大の溶解度、最小の拡散能を持つている。そしてその理由として炭化物と母相との界面面積が、これに対応がこれに対応するものとして、この界面が水素のトラップとして作用すると考えている。

また後述の内部摩擦の実験から見られように転位のごとき格子欠陥もまた水素の trap site として役割りを演ずる可能性のあること忘れてはならない。

4.1.4 拡散および吸収の異常性に対する理論的解析

低温における拡散に対しこれを理論的に解析しようとする試みも行なわれている。この問題に最初に取り組んだのは DARKEN と SMITH³⁵⁾ である。かれらは冷間加工による異常吸収を鋼中に溶解している水素は結晶格子中に単体固溶する以外に、トラップ中に集積するものと考え、局部平衡が両者の間に成立するものとしてそれらのモデルの近似解を与えている。

McNABB と FOSTOR⁴⁵⁾ は DARKEN らの結果は拡散する水素とトラップされた水素との間の交換を支配する法則が説明されていないとして、結晶格子中にある密度の水素原子を捕えたり、遅れさせたりする能力を持つポテンシャルの井戸、かれらのいう active trap の存在を仮定して、水素の拡散に対するもつと一般的なモデル化した式を与えている。

ONO と ROSALES⁴⁶⁾ は常温または低温では鋼中の水素が di-interstitial に存在しうるものと仮定し、single-interstitial と di-interstitial とは互に平衡にあるとし、さらに di-interstitial の結合エンタルピーを約 10 kcal/mol、di-interstitial は容易に動けないものと仮定することに

表 16 水素を含む鉄合金の内部摩擦測定結果

研究者	H添加法	材 料	ピークの温度 (°K)
CHANG, GENSEMER ⁴⁸⁾	酸 洗	0.2% C 鋼	110~125
WEINER, GENSEMER ⁴⁹⁾	加熱および酸電解	0.2% C 鋼	50, 95~115
HELLER ⁵⁰⁾	電 解	純 鉄	30, 110~115
LORD ⁵¹⁾	電 解	アームコ鉄 (薄板を重ねる NCR 製)	118~122 (120)
GIBARA ⁵²⁾	電 解	高純鉄	48, 145~220
PETERSON, GIBARA, TROIANO ⁵³⁾	電 解	310 系ステレス鋼 (薄板)	206, 225

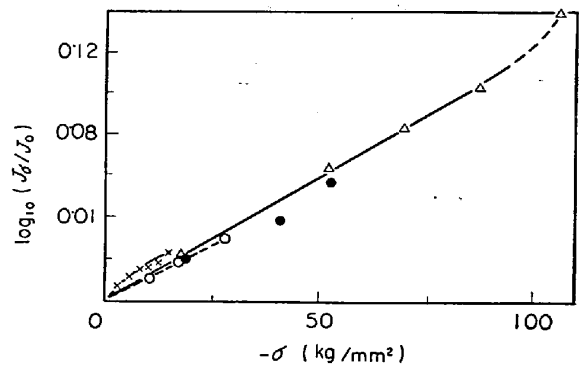


図 37 水素透過速度の応力依存性 (J_σ 応力負荷時, J_0 は応力なし)⁵⁵⁾

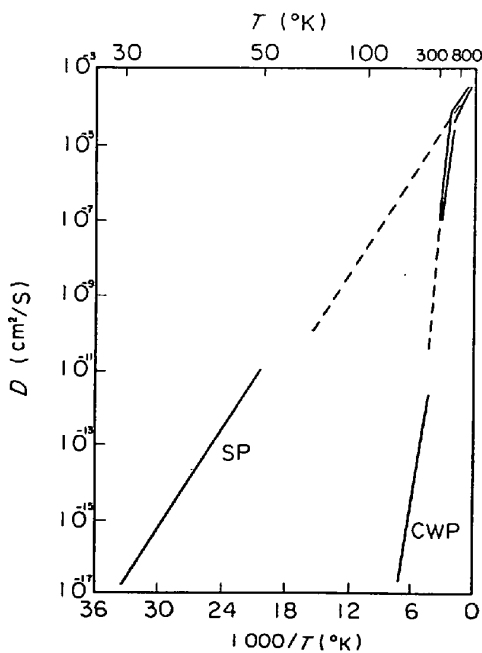


図 36 内部摩擦から導いた鉄中水素の拡散係数と高温での実測値との比較⁵²⁾

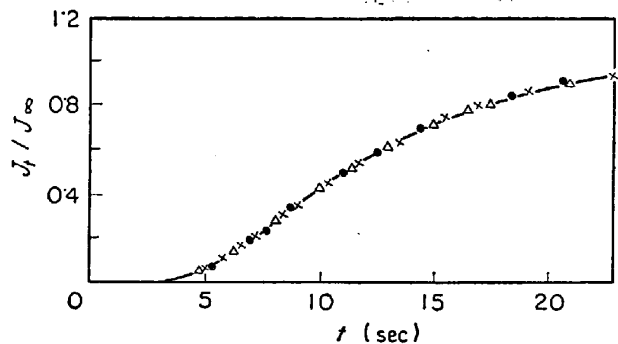


図 38 応力の関数として水素透過が定常状態に達するまでの速度 (アームコ鉄)⁵⁵⁾

よりその異常性が説明しうることを示した。

ORIANI⁴⁷⁾ は最近トラップされた水素と格子に溶解した可動水素との間に局部平衡が成立するとして、トラップ数のある限られた範囲について、McNABBのモデル式を再式化した。そして実験結果から関連したパラメーターを計算し、冷間加工されていない場合は trap の場所として固相間の境界のほうが転位よりも重要であり、さらに冷間加工を受けた場合も転位網より微小割れのほうが重要であると述べている。

4.1.5 水素を含む鋼の内部摩擦

金属中の格子間不純物元素と転位との相互作用を研究するのにしばしば内部摩擦の測定が用いられている。そして C, N などの格子間不純物を含む bcc 金属の内部摩擦測定結果には普通 Snoek ピーク (SP) と冷間加工ピーク (CWP) の 2 つが現われる。前者は格子間に固溶

している原子によつて生じその強さは固溶体中の固溶原子の濃度に比例し、後者は格子間原子と転位との結合に関係しその強さは原子の濃度と変形によつて変わる。したがつて格子間不純物元素の 1 つである水素を含む Fe の内部摩擦を測定すればこの 2 つのピークが認められるものと推定されいくつかの研究が行なわれている。今までの Fe-H の内部摩擦の研究結果を取りまとめて表 16 に示す。

本表から明らかなように、オーステナイト鋼以外の鉄鋼に水素を添加すると 50°K 前後に見られる Snoek ピークと 120~225°K 付近に見られる冷間加工ピークの両方が認められる。これに関し最近詳細な研究を発表した GIBARA⁵²⁾ によれば SP のデータからその活性化エネルギーはおよそ 2000cal/mol, CWP に対する活性化エネルギーは 8400cal/mol で、これらの値は図 36 に見られるようにそれぞれ高温および低温の拡散係数と密接な関係のあることを示している。また CWP の測定から Snoek の理論を応用して転位と水素との結合エネルギーは 6400cal/mol と推定している。

また変形と脱ガスにより、水素濃度を変化させた場合の SP と CWP の変化から、鋼中の水素は固溶および転位と結合して、それぞれ 0.1~1 ppm, 0.01~0.3 ppm

表 17 室温で応力をかけながら電解水素添加したときの 4340 鋼の水素の吸収

組織の型	焼戻し温度 (°C)	表面応力 (kg/mm ²)	吸収 H 量 (ppm)
マルテンサイト	205	0	12.3
	205	18.6	15.9
	205	28.3	15.8
	205	35.1	53.0
	205	42.2	122.0
フェライト	705	17.2	39.6
	705	34.3	35.7
	705	51.5	36.7
	705	67.4	34.0
	705	67.4	34.0

表 18 応力による水素の再分配

試料	最大表面応力 (中央部) (kg/min ²)	吸収された H (ppm)	
		低応力部分	高応力部分
1	10	12	12
2	30	19	57
3	35	34	43
4*	60	9	16

* 2.5kg/mm² で水素添加, 鋼メッキ, 応力負荷後室温で 24hr 時効

が熱力学的に配分され, 残りの大部分の水素は内部摩擦に鈍感な他のトラップに存在するものと推定している。

4.2 水素の拡散, 吸収におよぼす応力の影響

応力を加えることによつて水素の透過が促進されるという事実は KAZINCZY⁵⁴⁾ によつて始めて実験的に明らかにされた。かれは軟鋼を焼鈍した状態およびあらかじめ 1.0~7.0% 塑性伸びを与えた試料について, 応力を加えることにより水素透過量の増すことを示し, とくに後者の場合著しいと述べている。

BECK ら⁵⁵⁾ は水素の拡散係数におよぼす応力の影響を実験的に求めるため多結晶アームコ鉄, 単結晶アームコ鉄, 帯域精錬した純鉄, AISI 4340 鋼の隔膜を通る電解水素の拡散を研究し図 37 のような結果を得た。また厚さ 0.77 mm のアームコ鉄に 0, 11.8, 17.6 kg/mm² の応力を加えたとき, 定常状態の透過速度に達する時間を求めて図示すると図 38 のようになり, いずれの応力の場合も重り合うことを認め, したがつてアームコ鉄に対する D の値は応力に無関係なことを示した。同様な結果が 4340 鋼に対しても得られ, 結局鋼中における水素の拡散係数 D は応力によつて変わらないという結論を得た。したがつて応力による水素透過量の増加は応力による水素溶解度の増加によるものと見なければならぬ。

この実験的証明は FAHLEN と VAUGHAN⁵⁶⁾ によつて行なわれている。かれらは 4340 鋼の焼入れした試料を 200°C と 700°C で焼戻して組織をそれぞれ焼戻マルテンサイトとフェライトにし, 一定の表面応力のもとで電解水素添加 (15分) し表 17 の結果を得た。

表 19 高圧 H₂ ガス中での 4140 鋼の NTS 試験結果

試験条件		4140 鋼の NTS 結果 (kg/mm ²)	
試験温度 (°C)	雰囲気 (kg/cm ²)	A $\sigma_s=95.0$	B $\sigma_s=160.3$
26.5	圧力 703, N ₂ 中	169.4(4)	254.4(2)
〃	〃 703, H ₂ 中	143.4(3)	62.0(3)
〃	〃 421, H ₂ 中	143.4(2)	85.0(4)
〃	〃 140, H ₂ 中	—	94.9(2)
121	〃 703, N ₂ 中	155.0(2)	192.6(1)
〃	〃 703, H ₂ 中	130.0(1)	57.6(3)
〃	〃 421, H ₂ 中	145.5(2)	67.5(4)
〃	〃 140, H ₂ 中	—	64.7(2)
166.5	〃 703, H ₂ 中	—	72.4(1)

() は試料数, 値はその平均値

本表よりマルテンサイト組織の鋼は表面応力が 35 kg/mm² をこえると (この値はこの鋼の引張り強さ 197 kg/mm² の約 20% に相当) 吸収水素量が急激に増加するのに対し, フェライト組織のものは応力に関係なく一定である。また応力による水素の拡散促進を実証するため, 205°C で焼戻した 4340 鋼の引張り試験片にあらかじめ電解水素添加したのち銅メッキして引張り応力を加え, 表面応力の最も大きい中央部と少ない両側部とにわけて水素分析を行ない表 18 の結果を得た。最初均一に水素添加させたはずの試験片の水素濃度は一定の応力以上を加えることにより, 応力の高い部分に水素が集積することが実証され, stress-induced hydrogen diffusion の新しい証拠を示した。

4.3 水素の存在と機械的性質の変化

水素が存在する場合の機械的性質の変化はいわゆる水素脆性に対する直接の実証として, 従来多くの研究がある。しかし脆性という観点からとくに伸び, 絞りの減少という点に重点がおかれ, また降伏点の消失という現象から降伏点の測定が主として行なわれているが, 本来最も重要な水素が存在する場合果たして引張り強さが減るかどうかということが研究されてきたのは比較的最近のことである。とくに最近では遅れ破壊の問題から主としてノッチ付引張り試験片が用られ, ノッチ効果の存在する場合の水素を含む鋼の強さ, つまり真破断応力におよぼす水素の影響が調べられ多くの結果が得られている。以下その主なものについて述べよう。

CAVETT と NESS⁵⁷⁾ は引張り強さの異なる 2 種の 4140 鋼について 703 kg/cm² までの高圧 H₂ ガス中で引張り試験を行ない表 19 の結果を得た。これにより NTS で表わされた真破断応力は水素の存在する場合には著しく低下し, とくに高張力鋼ほどその低下の著しいことがわかる。

さらに STEINMAN ら⁵⁸⁾ は同じ装置により同一材料を用いて, 実験条件を変えて追試し, 同時に破面のフラットグラフィーにより, 破面状況を観察しへき開状破面と靱性破面の存在, 混在状況などを調べている。

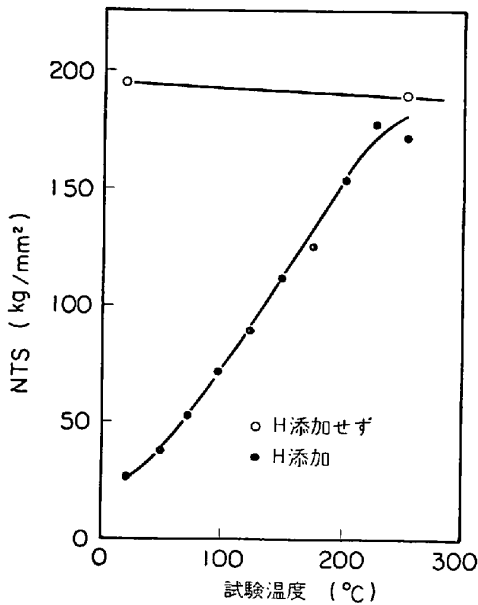


図 39 En 27 鋼の試験温度と NTS の関係⁵⁸⁾

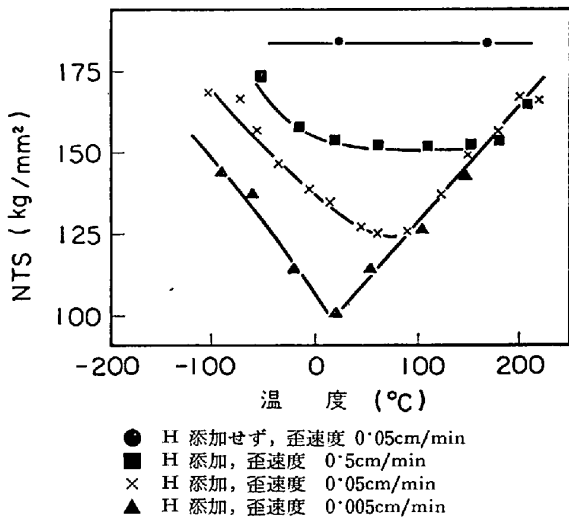


図 40 Mn 鋼の場合と NTS と温度の関係に対する水素添加と歪速度の関係⁵⁸⁾

HOFMANN と RAULS⁵⁹⁾もまた NTS 219 kg/mm² の高張力棒鋼 (0.71C, 1.24 Mn) を 100 atm の H₂ 中で引張り試験を行なうと NTS が 110 kg/mm² に減ずることを示している。

以上のような高圧 H₂ 中での実験以外に、その他の水素添加方法でも同様の実験が多数行なわれている。

GRAVILLE ら⁵⁸⁾は En 27 鋼 (0.30C, 3.41 Ni, 0.96 Cr, 0.34 Mo) および Mn 鋼 (0.22 C, 1.24 Mn) のノッチ付引張り試験片を用いて、950°C で水素気流中で 1/2 hr 加熱後アルゴン焼入れし、表面に Zn メッキを行なって水素の損失を防止し、種々の試験温度、試験速度で試験し NTS 値におよぼす水素の影響を検べている。

図 39 は En 27 鋼を 0.04 cm/min の引張り速度で試験したときの試験温度と NTS 値との関係である。結果は

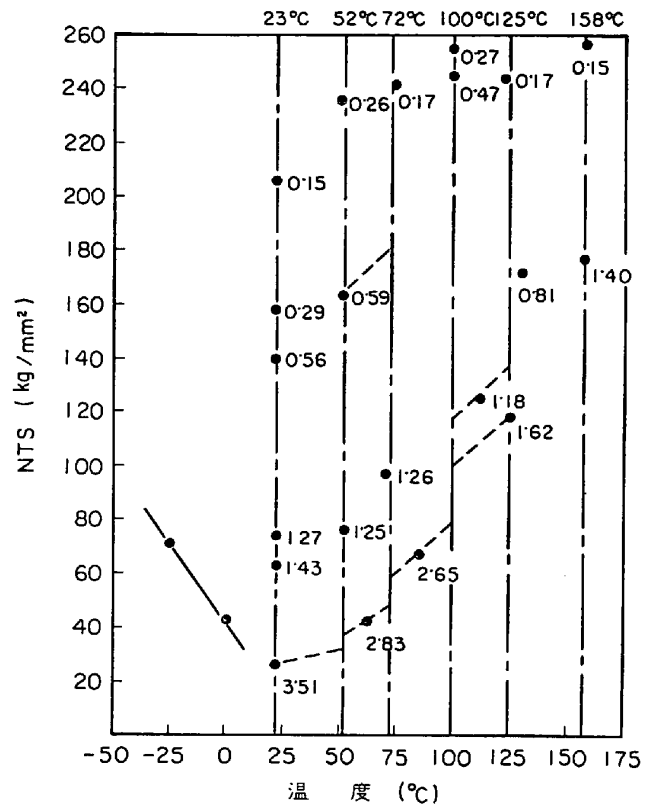


図 41 En 27 鋼の温度と NTS 値と水素量との関係 (図中の数字は cc/100g で表わした水素量を示す)⁵⁹⁾

20°C から 250°C まで NTS 値は温度とともに増加する。そして 20°C 値は水素のないときの NTS 値の約 10% にすぎない。

図 40 は Mn 鋼についてさらに広い温度範囲で試験した結果で、NTS 値は室温付近を最低として上昇し、高温側では歪速度に無関係に温度とともに上昇し、低温側では歪速度が遅いほど、低下が著しいことがわかる。

GRAVILLE⁵⁹⁾はさらに試験時の水素量と NTS の変化を歪速度に無関係な室温以上の温度範囲で求めた。その結果図 41 を得ている。図は水素濃度が低くなれば NTS が上昇し、また温度によつても回復の行なわれることを示している。これらの結果からとくに注目すべき点は NTS の変化が H 濃度と温度に関して可逆的であること、すなわち水素原子を含むなんかの可逆過程によつて支配されているということである。

同様な実験は FARRELLE と QUARELLE⁶⁰⁾によつて電解水素添加によつて行なわれている。かれらは A 鋼 (塩基性電気炉製, 0.36 C, 1.54 Mn, 1.50 Si, 1.77 Ni, 0.40 Mo, 0.22 V) の引張り試験片を 850°C から油焼入れし、適度な温度で焼戻して引張り強さを 102~212 kg/mm² まで 8 段階にし、10% HCl 溶液中で 16 mA/m² の電流密度で 48 hr 電解水素添加し引張り試験を行なうとともに破断直後試料を採つて水素分析を行ない、材料の強度レ

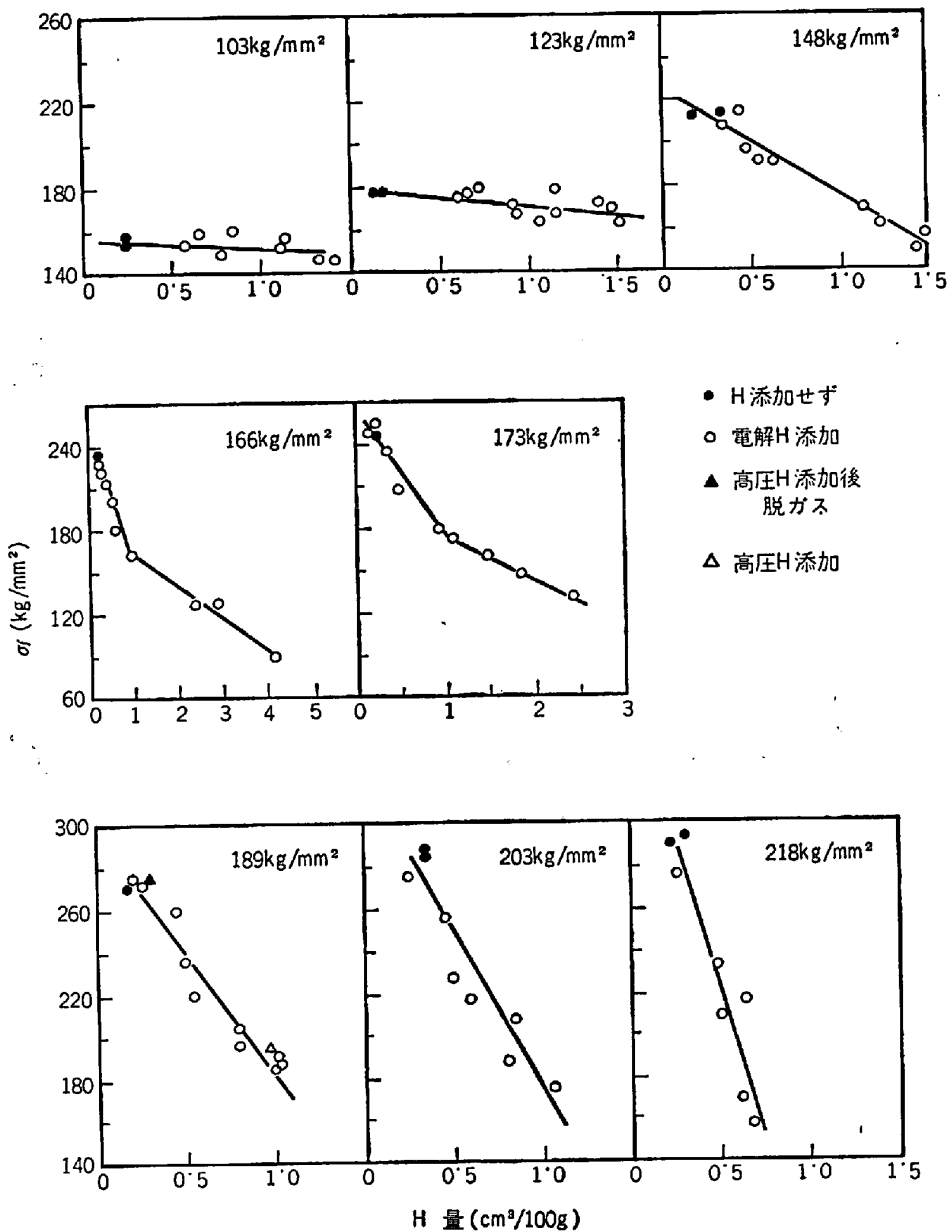


図 42 A鋼の真破断応力におよぼす水素量の影響⁶⁰⁾

ベルと水素量と真破断応力 (σ_f) 破断強度を破断時の断面積で割った値) との関係求めた。その結果は図42のとおりである。なお本図中に 201/mm²級のものについて 300°C, 100 atm の高圧水素中で水素添加した試料の結果が併記されているが、電解水素添加の場合と同じ結果を示し、水素添加法に関係ないことを示している。また本図より強度レベルが高くなるにつれて水素脆化による σ_f の低下の著しいことがわかるが、これをさらに明瞭にしたのが図 43 で、図 43 は各強度レベルで 1.0 cm³/100 g の H 含有量までの真破断応力の水素に対する傾斜 $d\sigma_f/dH$ と引張り強さとの関係を図示したものである。

以上の結果より水素添加法に関係なく、一定量の水素が鋼中に存在すると、鋼種によりまたその強度レベルに

より差はあるが、NTS ないし真破断応力は著しく低下することは明らかである。

4.4 水素脆化破面のマイクロフラクトグラフィー

前節に述べたように水素添加によりなぜ NTS 強度の低下を見るのであろうか。これに対する一つの研究方法として、ここ 10 年位以前から開発された電子顕微鏡により破面のレプリカを観察するマイクロフラクトグラフィーが水素脆化の研究に取り入れられ、その破面状況から水素脆化の原因を究明しようとする努力が続けられている。現在のところ脆性破壊全般の研究が不十分なため十分な成果を挙げているとはいえないが、水素脆化破面については大体一致した結果を得ているので、1, 2 の例をここに述べる。図 44 は FARRELLE と QUARELLE⁶⁰⁾ の撮った写真で、へき開状破面を示しているが、水素を添

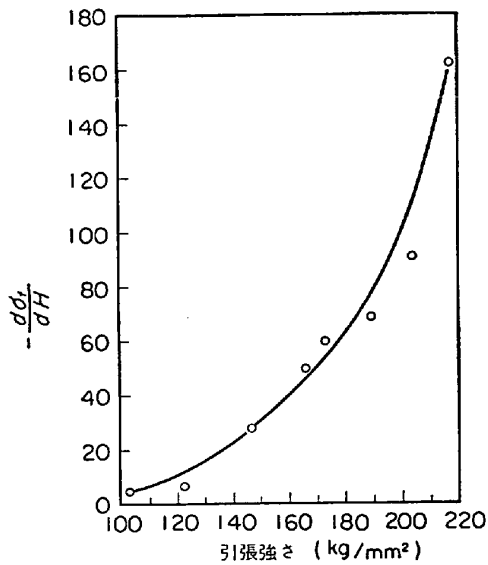


図 43 A 鋼の強度レベルと 1.0 cm³/100 g 以下の水素量での脆化度 (-dσf/dH) との関係⁶⁰⁾

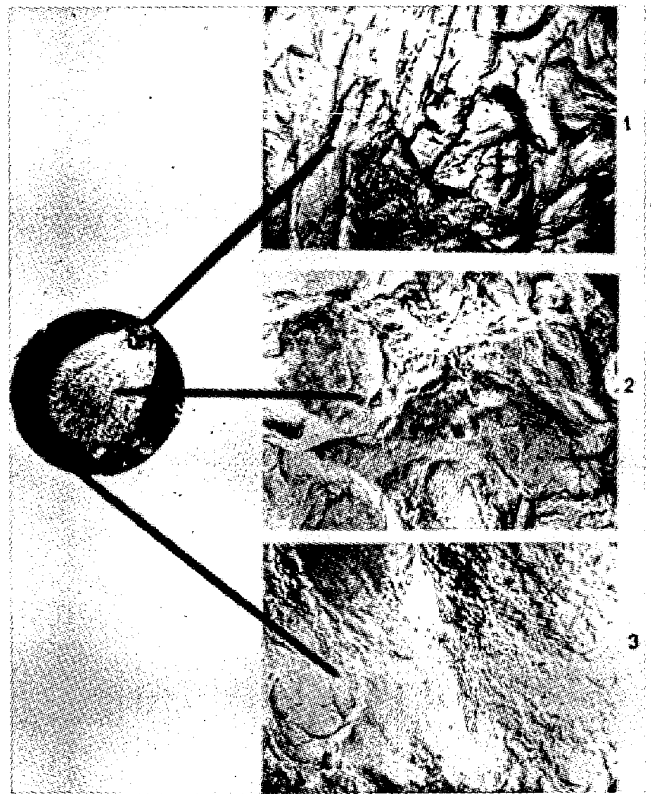


図 45 A 鋼の引張り試験片破面に現われた部分の一連のフラクトグラフィ⁶¹⁾

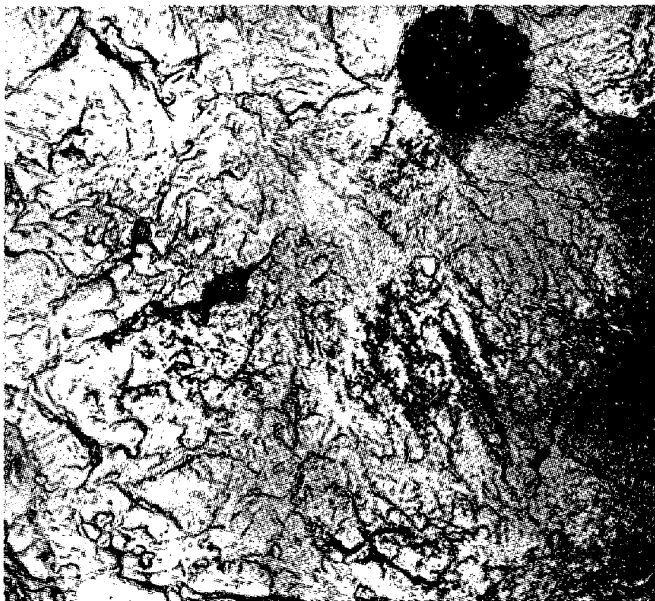


図 44 A 鋼を 189 kg/mm² 仮に熱処理水素添加, 時効後の引張試験片に見られた介在物を源とするへき開破面⁶⁰⁾

加した試料 (この場合は水素添加後若干時効したもの) では多くの場合, それが写真左側上部に黒く見られるようにレンズ状あるいは凹状の介在物が存在し, それからへき開状破面が発している. 水素添加していない材料の破面にはこのように介在物から発したと見られるへき開状破面は存在しないので (へき開状破面自体の形態はペーナイトあるいは焼戻マルテンサイトの破断面のフラクトグラフィと同じであることは認めている), このようなへき開状破面の生成には水素の存在が必要なのであろうと述べている. 図 45 は BARNARD⁶¹⁾ による同じ鋼の水

素添加後, 表面付近から破断が発生した破断面の写真で図中左に示した破面の 3 つの部分のフラクトグラフィが示されており, 1 は図 44 と大体同じ長い川状突起を伴ったへき開状破面, 2 の部分は低い狭い突起と短い川状突起の混在した半靱性組織で中に一部へき開状破面が見られる. また 3 は靱性面の dimple (えくぼ状) 組織 (両側) と decohesion area (中央付近) の混在する部分で, このような破面は水素添加しない場合も見られるが, 水素添加した場合の方が decohesion area の割合が増していると述べている.

4.5 水素と転位との相互作用

水素と転位との相互作用があることは内部摩擦の項ですでに述べた. 水素と転位との相互作用の第 I は H が C や N と同様 COTTRELL の雰囲気を作るという仮説に基いている. VAUGHAN と MORTON⁶²⁾ や BASTIEN⁶³⁾ などは水素脆化は水素雰囲気による歪硬化が原因であるという仮説を立てているが, ROGERS⁶⁴⁾⁶⁵⁾ の降伏点の実験から水素と転位の結合エネルギーは C, N より弱く, したがって加工により C, N の雰囲気が破壊されてはじめて影響を与える程度にすぎないことが明らかにされている.

また TETLEMAN と ROBERTSON⁶⁶⁾ は 3%Si 鉄の単結晶に電解水素添加した試料中に生ずる割れとその生長過程における転位の動きを, C でデコレートしてエッチピットとして観察することにより, 析出や破壊過程におい

て転位は著しい影響を与えていないと述べている。またある量の水素は単結晶内にガス相として析出して Griffith 型の割れを作り、それが内圧によつてその周囲の応力領域に拡大することをその周囲の転位の配列とともに観察し、その位置は介在物と母相との界面のような非凝集界面であろうとしている。

一方 GAROFALO ら⁶⁷⁾は鋼中の水素脆化現象を説明するため、格子中に転位の集積によつて起こる STROH クラックの存在を仮定し、その中に水素が析出したときのその割れの安定度と進行について、理論的な解析を行ない、安定な割れとして生長するための転位の集積数は6個以上、H濃度は2ppmと求めている。BILBY と HEWITT⁶⁸⁾は全く同じ見地から同様な計算をさらに一般的に求め、集積転位数は2個以上、H量は実測値の4%程度(0.1~0.2ppm)で割れが進行することを示している。

5. 水素脆化現象に対する考察

2, 3, 4章にわたつて白点、遅れ破壊という2つの水素脆化現象とそれに関連した研究の経過を述べた。そしてこれに関する主要な特徴とか関連事項は表14にまとめて示した。以下これらの特徴が水素の挙動とどう関係するかを明らかにし、現在いろいろと提案されている水素脆化機構に関する仮説を検討してみたい。

まず白点、遅れ破壊は見かけ上拡散制御機構に基づくものでなければならないということである。その特徴である潜伏期の存在、あるいは微小白点から普通白点への成長、遅れ破壊の段階的進行などの現象は明らかに水素の拡散によつて支配されている。

すでに述べたように最近問題になつている室温付近における水素の異常拡散はその異常吸収とともに、ある種のトラップに水素が吸蔵され、それが周囲の格子内水素と局所的な平衡関係を保ちながら徐々には放出される。つまりトラップからの放出が低温の拡散を支配するという考え方が有力である。しかもそのトラップは転位による Cottrell 型水素雰囲気という種類のものではなく(現在でもこの考え方に立つ研究者⁵⁸⁾⁵⁹⁾もあるが)、大勢としては介在物と母材との界面、炭化物と母材との界面などに生ずる微小な孔または微小な裂け目、あるいは転位の集積などによつて生じた微小な割れの embryo (以下これら全部を void とよぶことにする)のようなものがトラップとしての、役割を果たしていると考えられている。これらの void に吸蔵された水素はその表面に吸着する以外に、void 内に分子状水素として析出して高圧となるであろう。そしてその圧力は TETELMAN と ROBERTSON⁶⁵⁾の3% Si 鋼の実験でも明らかのように、もつと大きな割れに発展させるだけの応力をその周囲の格子におよぼす。その場合 void を取り囲む周囲の母格子にはごくわずかの範囲ではあるが局部平衡の考え

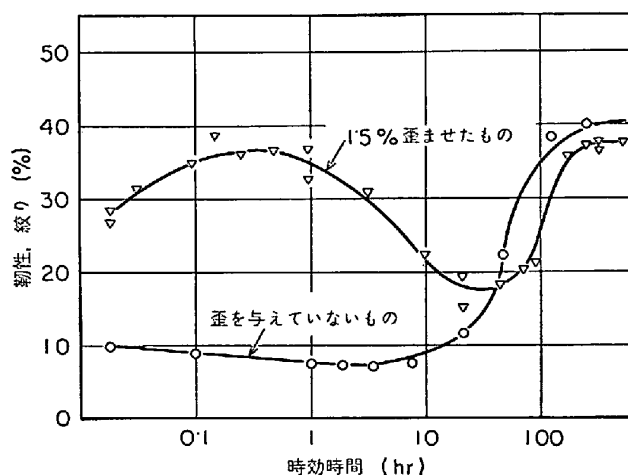


図 46 水素添加後液体 N₂ 中で 1.5% の歪を与えた試料と歪を与えない試料を 71°C で時効したときの靱性の変化⁷³⁾

方からいえば格子に歪を与える程度の高い原子水素を格子間原子として持っているはずである。事実 TETELMAN と ROBERTSON⁶⁹⁾の水素を電解添加した鉄の X 線回析の結果がそれを示している。かれらはすべての方向の回析線の幅が広がり、内部に塑性歪が起こっているものと解釈している。

ここでこの void 中に存在する水素が水素脆化を導くという仮説が生まれてきた。古くは ZAPFFE⁷⁰⁾の planar pressure theory であり、その後 Griffith 型割れ機構と関係づけた PETCH の水素吸着説⁷¹⁾、KAZINCZY のエネルギー解放説⁷²⁾などがそれである。前に述べた GAROFALO らや BILBY らの理論もこの範囲に入る。

PETCH は水素原子は void の表面上に吸着され、それによつて表面エネルギーを減ずる。これは新しい表面を作るに必要な歪エネルギーを減ずる効果がある。そこで割れ進行のための臨界応力が水素のない鋼より水素を含む鋼のほうが低くなるという考え方である。また一方 KAZINCZY は水素脆化の主原因は void 中にあるガス状水素であるが、割れの進行中にこのガスの断熱膨張が全エネルギー解放のための膨張に付加項として加わるという考え方である。そこでやはり割れ進行に対する臨界応力は、水素が存在すると歪エネルギーが少なくてよいかから小さくなると考えている。

一般に Griffith 型割れ機構は脆い材料は一度臨界応力を越えると急激に進行できる小さな割れを内部に含んでいるということであるが、よく知られているように割れの寸法と臨界応力との間に一定の関係がある。この条件が満たされれば、応力下で局所的な脆性破壊が起こり、全体として低い応力で破断が起こる。

これに対し MORLET, JOHNSON と TROIANO⁷³⁾はつぎのようなきわめて興味ある実験を行なつた。かれらは電解水素添加させ、Cd メッキされた試料を約 150°C で

短時間焼鈍して内部の水素を均一化し、液体 N_2 中つまり $-196^\circ C$ であらかじめ定められた塑性歪を試料と与え、 $-25^\circ C \sim 150^\circ C$ の範囲で時効する。図 46 は 1.5% の絞りだけ歪を与えた場合と歪を与えなかつた場合の靱性 (絞りで表わした) の変化を示す。1.5% の歪を与えた試料の引張り試験で絞りで表わされた靱性は最初時間とともに上昇し (第 1 段階)、ついで最小値に達し (第 2 段階) 再び上昇する (第 3 段階)。これに対し歪を与えないものはこれと対照的に第 1, 第 2 段階でわずかに靱性が低下するだけで、第 3 段階で上昇する。また時効温度が高くなると第 1 段階は早く起こり、低くなると遅くなる。さらに歪量を増すと第 2 段階における脆化は減少し、同時に最小値を示す点が時間の長い方にずれるという結果を得た。

この実験結果は単なる Griffith 型割れ機構では説明できない。そこで MORLET らはこの機構を void が内部ノッチの役割をしてその近くに高い 3 軸応力部ができるということと、応力によつて格子中の水素濃度に傾斜が起こりその部分に水素が高くなつて脆化を促進するという考え方を導入して説明した。かれらの説はいままでの void 内の水素が直接脆化に寄与するという考え方に対し、void は単にノッチの役割を演ずるにすぎず格子中に存在する水素が脆化の主役を演ずるといふ全く違つた考え方に立っている。

確かにノッチ部の底には応力によつて図 10 に見られるような 3 軸応力部が存在し場合によつては割れに発展することは事実である。また応力によつて見かけ上の水素の透過率が増し、応力の高い部分に水素が多く集まることは実験によつて定性的に認められている。HOFMANN と RAULS⁶⁾による高圧 H_2 内での引張りが水素を驚くほど早く内部に浸透させることも実験の事実である。しかしかれらはこの応力の高い水素偏析部でなぜ脆化の挙動を示すか、すなわちなぜ破断応力が小さくてよいかについては何も説明していない。

その後すでに述べた水素脆化破面上で局部的なへき開状破断が起こっている事実から、FARRELLE と QUARELLE⁶⁾ は水素脆化について、水素が存在する場合局部的に靱性—脆性遷移温度が上昇するのが原因であるという仮説を提案した。水素は降伏点を上昇させないから、遷移温度が上昇すればへき開強度は減少し、したがつてその材料の破断強度は低下する。かれらはその理由として低合金鋼では遷移温度および水素脆化度が引張り強さに対してよく似た経過を示すこと、また FARRELLE⁷⁾ の実験で、水素脆化破断した軟鋼のフラクトグラフが、遷移温度範囲内で破断した水素を含まない軟鋼の破面と同じであつたことを述べているが、これらはいずれも直接の証拠にはならず今後の検討課題であると考えられる。

白点あるいは遅れ破壊などの水素脆化現象に通常応力の存在が必要なことはすでに述べた。上述の水素脆化現

象における応力の役割りは水素化に必要な高い局部応力を受ける部分を作ることとその部分に水素を濃化させるという意味で重要である。もちろんこの場合も MORLET らの理論のかわりに、広く一般に取り入れられている void 内の水素の圧力説を考へてもその重要性に変わりはない。void 内のガス圧は加えられた応力とともに void の先端にノッチ効果によつて局部的な 3 軸応力部をなしその部分に局部的な水素濃化部を作り、その部分にむかつてたとえば PETCH の吸着説なりで割れが拡大すると考へて差支ないと思われる。この場合ノッチの形状にもよるが水素濃化部は void 内の高圧水素と局部平衡している極く狭い格子間水素の高い部分に作られるものと考えれば全体の水素が十分低くても成り立つ筈である。

このように考へれば MORLET らの実験結果もまた説明できる。すなわち塑性変形を与えたあとの靱性の回復は void の急激な拡大による圧力低下が高い格子間水素と局部平衡に戻る段階であり、局部平衡に再び達したときが第 2 段階の終りの最も脆化の大きい時期、それ以後は void 内のガス圧の減少によるものと考えればよい。

つぎに白点も遅れ破壊もその組織あるいは強度にかなり敏感であることがわかっている。この問題は材料のノッチ感度の問題と主として変態による局部応力の問題として考へたい。一般的に見て高張力鋼は普通鋼に比べてノッチ感度が高いことが知られている。各種の鋼のノッチ感度に対する系統的なデータが得られればこの点はもつとはつきりすると思われる。白点の場合さらに変態による局部応力の発生がその応力源として重要と考えられる。マルテンサイトとベーナイトの混合組織に一般に白点が多いという事例などは、この一つの証拠と考へてよい。

白点の場合も遅れ破壊の場合も、その割れの出発点なる点があるように思われる。ではこの出発点は何であろうか。遅れ破壊については表面の機械疵の部分起点となつているという証拠がいくつかある。また fish-eye の場合はその中心部に多くの場合介在物のあることが肉眼的に認められておるが、白点の場合今まで肉眼的な観察結果ではその出発点があつきりしていない。

しかし FARRELLE らは時効して水素を減じた水素脆化破面上の微小な白く輝いた部分のフラクトグラフを観察し図 44 に見られるごとく介在物を中心にへき開状破面が発達していることを認めており、へき開状破面の中心に介在物を持つ水素脆化破面のフラクトグラフは他の研究者⁷⁾によつても撮影されているので、肉眼的には認められない介在物が出発点であると考えことはきわめて合理的と思われる。白点のフラクトグラフを是非見たいものと期待している。仮りに介在物が白点のごとき水素脆化破断の起点になると考へると、介在物は市販鋼中には多数存在しており、その全部が起点になつているとは考へ難い。この点について筆者は加えられた応力に

対しノッチ効果の最大のものだけが起点として働くもの
と考えたい。

6. 結 び

水素脆化現象に対する一つの考え方として、筆者独自の
見地からそれぞれの文献を参照して、水素脆化現象の
現在のイメージを浮彫りしてみたいと考え、かなり筆者
の独断的な意見も加えて本資料をまとめてみた。読者の
ご批判がいただければ幸いと考えている。

なお本資料は昨年春日本鉄鋼協会、日本金属学会関西
支部の分科会で発表したものに加筆訂正したものであ
る。主査の京大田村今男教授ならびに当時種々に討論し
て下さった皆様に感謝の意をささげる次第である。

文 献

- 1) 下川義雄: 鋼におよぼすHの影響「鉄鋼と合金元
素」上, p. 399, 誠文堂新光社 (1966)
- 2) 下川義雄: 鉄と鋼, 35(1949), p. 54, 73, 114,
128, 36 (1950), p. 189, 256, 311, 418; 日金誌
7 (1948) 9, p. 28
- 3) H. BENNECK, H. SCHENCK, H. MÜLLER: Stahl
u. Eisen, 55(1935), p. 321
- 4) I. MUSATTI and A. REGIORI: Rev. Metall.
Mem., 32(1935), p. 531
- 5) Y. W. HOFMANN and W. RAULS: Welding J.,
44 (1965), 225 S
- 6) R. H. CAVETT and H. C. VANNESS: Welding
J., 42 (1963), 316 S
- 7) 三井三郎: 日金誌 7(1943), p. 67, 124, 152
- 8) J. H. ANDREW, et al.: JISI, 146(1942-II),
p. 193, 203
- 9) J. H. ANDREW, et al.: JISI, 152(1946-I),
p. 195
- 10) E. HOUDREMONT and H. SCHRADER: Stahl u.
Eisen, 61(1941), p. 649, 671
- 11) A. W. DANA, F. J. SHORTSLEEVE, and A. R.
TROIANO: Trans. AIME, 203(1955), p. 895
- 12) T. E. SCOTT, A. R. TROIANO: J. Metals, 11
(1959), p. 619
- 13) A. R. TROIANO: Trans. ASM, 52 (1960), p. 54
- 14) H. H. JOHNSON, J. G. MORLET, and A. R.
TROIANO: Trans. AIME, 212 (1958), p. 528
- 15) E. A. STEIGERWALD, F. W. SCHALLER, and A.
R. TROIANO: Trans. AIME, 215(1959), p. 1048
- 16) E. A. STEIGERWALD: Proc. ASTM, 60(1960),
p. 750
- 17) K. SACHS and A. MORGAN: JISI, 206(1968),
p. 357
- 18) T. BONISZEWSKI, et al.: Brit. Weld. J., 12(1965)
p. 14, 349, 557
- 19) 岩田祐治, 浅山行昭, 坂本昭: 日金誌 30(1966),
p. 169, 31(1967), p. 73
- 20) 大西巖, 菊田米男他: 溶接学会誌, 36(1967),
p. 828, 1024, 1090, 37(1968), p. 95
- 21) C. D. KIM and A. W. LOGINOW: Corrosion, 24
(1968), p. 313
- 22) D. C. HUGHES, et al.: JISI, 203 (1965) p. 154,
728
- 23) J. E. TRUMAN, et al.: JISI, 202(1964), p. 1964
- 24) 福井彰一, 浅田千秋: 鉄と鋼, 54(1968), p. 1290
- 25) F. WATKINSON, et al.: Brit. Weld. J., 10(1963)
p. 54
- 26) C. SYKES, et al.: JISI., 156(1947), p. 155
- 27) W. GELLER and T. H. SUN: Arch. Eisenhüt-
tenw., 21(1950), p. 423
- 28) T. M. STROSS and F. C. TCMFKINS: J. Chem.
Soc., 155(1956), p. 230
- 29) W. EICHNAUER, et al.: Z. Metallk., 49(1958),
p. 220
- 30) S. WACHS, et al.: Corrosion Science, 6(1966),
p. 271
- 31) E. W. JOHNSON and M. L. HILL: Trans. AIM
E, 218(1960), p. 1104
- 32) J. D. HOBSON: JISI., 189(1958), p. 315
- 33) F. R. COE and J. MORETON: JISI, 204(1966),
p. 366
- 34) G. M. EVANS and E. C. ROLLASON: JISI, 207
(1969), p. 1481, 1591
- 35) L. S. DARKEN and R. P. SMITH: Corrosion, 5
(1949), p. 1
- 36) G. VIBRANE and Z. DAHLGREN: Arch. Eisenhüt-
tenw., 32(1961), p. 667
- 37) M. KOTYK and H. M. DAVIS: Trans. ASM, 53
(1961), p. 653
- 38) J. E. WERNERS and H. M. DAVIS: Trans.
ASM, 53(1961), p. 853
- 39) H. H. PODGURSKI: Trans. AIME, 221 (1961),
p. 389
- 40) J. C. HARHAI, et al.: Trans. ASM, 58(1965),
p. 210
- 41) G. NAESER N. and DAUTZENBERG: Arch. Eisen-
hüttenw., 36(1965), p. 175
- 42) G. LANGE, W. HOFMANN: Arch. Eisenhüttenw.,
37(1966), p. 391
- 43) T. BONISZEWSKI, J. MORETON: Brit. Weld. J.,
14(1967), p. 321
- 44) J. F. NEWMAN and L. L. SHREIER: JISI, 207
(1969), p. 1369
- 45) A. McNABB, and P. K. FOSTER: Trans. AIME,
227(1963), p. 618
- 46) K. ONO and L. A. ROSALES: Trans. AIME, 242
(1968), p. 244
- 47) R. A. ORIANI: Acta Met, 18(1970), p. 174
- 48) L. C. CHANG and M. GENSEMER: Acta Met., 1
(1953), p. 483
- 49) L. G. WEINER and M. GENSEMER: Acta Met.,
5(1957), p. 692
- 50) W. R. HELLER: Acta Met., 9(1961), p. 600
- 51) A. E. LORD: Acta Met., 15(1967), p. 1241
- 52) R. GIBARA: Trans. AIME, 239(1967), p. 1574

- 53) *J. A. PETERSON*, et al.: *JISI*, 207(1969), p. 86
- 54) *F. de KAZINCZY*: *Jernkont. Ann.*, 139 (1955), p. 885
- 55) *W. BECK*, et al.: *Proc. Roy. Soc.*, A290(1966), p. 220
- 56) *D. I. FAHLEN* and *D. A. VAUGHAN*: *Corrosion*, 24(1968), p. 243
- 57) *Y. J. B. STEINMAN*, et al.: *Welding J.*, 44 (1965), p. 221-S
- 58) *B. A. GRAVILLE*, et al.: *Brit. Weld. J.*, 14 (1967), p. 337
- 59) *B. A. GRAVILLE*: *Brit. Weld. J.*, 15(1968), p. 191
- 60) *K. FARRELLE* and *A. G. QUARELL*: *JISI*, 202 (1964), p. 1002
- 61) *L. BARNARD*: *JISI*, 203(1965), p. 1035
- 62) *H. G. VAUGHAN* and *M. E. de MORTON*: *Brit. Weld. J.*, 4(1957), p. 40
- 63) *P. G. BASTIEN*: *Brit. Weld. J.*, 7 (1960), p. 575
- 64) *H. C. ROGERS*: *Acta Met.*, 2(1954), p. 167
- 65) *H. C. ROGERS*: *Acta Met.*, 4(1956), p. 114
- 66) *A. S. TETELMAN* and *W. D. ROBERTSON*: *Trans. AIME*, 224(1962), p. 775
- 67) *F. GAROFALO*, *Y. T. CHOU*, and *V. AMBEGAOKER*: *Acta Met.*, 8(1960), p. 504
- 68) *B. A. BILBY* and *J. HEWITT*: *Acta Met.*, 10 (1962), p. 587
- 69) *A. S. TETELMAN*, et al.: *Acta Met.*, 9(1961), p. 205
- 70) *C. ZAPFFE*: *Trans. ASM*, 39 (1947), p. 191
- 71) *N. J. PETCH* and *P. STABLES*: *Nature*, 169 (1952), p. 842
- 72) *F. de KAZINCZY*: *JISI*, 177(1954), p. 85
- 73) *J. G. MORLET*, et al.: *JISI*, 189(1958), p. 37
- 74) *K. FARRELLE*: *JISI*, 203(1965), p. 458
- 75) *C. D. BEACHEM*: "FRACTURE" vol. 1, p. 243, Academic Press (1969)