

鋼中水素の逸出に関する二、三の実験

(昭和26年4月本会講演にて講演)

下田秀夫*・小野寺眞作**・山形幸藏***

SOME EXPERIMENTS ON THE EVOLUTION OF HYDROGEN FROM STEEL

Hidéo Shimoda, Dr. Eng., Shinsaku Onodera, and Kōzō Yamagata

Synopsis:

Some experimental results on the behaviours of hydrogen in solid steel were presented from the authors' recent studies, as follows;

- 1) Even at the ordinary temperatures, evolution of hydrogen from steel surface was unexpectedly remarkable. The authors captured the evolved hydrogen as dispersed bubbles or islets in oil which had been applied between the specimen or product surface and cellophane attached thereon.
- 2) As a practical example of the above mentioned, which caused much attention to the ship building and relevant industries throughout Japan, experience with the bubbling phenomenon found at the shrinkage boundaries of larger built-up crankshafts for marine Diesel engines was introduced and some results of the authors' investigations were presented.

In this connection, such similar phenomena as at the shrink-fitted portions of heavy guns and of large sleeve rolls were also indicated.

- 3) In the stressed state, whether tensile or compressive, some 30~50% of the dissolved hydrogen was likely to be forced to diffuse out from the steel specimens which had been soaked hot in hydrogen and were containing some 2.2~3.5 cc of hydrogen per 100 grammes of steel.

This finding, if it be true, might give some new scopes to the study on the behaviours of hydrogen in steel, particularly viewing from its combined effect with co-existing stresses upon the hair-line crack formation. The experiments have been made continuously since then, the results of which would be made public shortly.

I. 緒 言

鋼中水素の挙動については多くの実験的並に理論的研究が発表されていて、特に水素が特殊鋼の白點並に之に類する缺陷の主要な原因をなすこと、水素の含有によつて脆化の生ずることが認められてから既に久しいわけであり、之等の結果は製品の質とコストの面にも多大の貢献をして來ているのであるが、水素による鋼中の白點形成及び脆化の機構については未だ不明な點が多い。従来の研究は之を一言にして言えば、水素の影響についての一つの必要條件を證明し得たに過ぎないであろう。

著者らの工場では大型の構造用特殊鋼製品を多數取扱う關係上、鋼に及ぼす水素の影響については常に最大の關心を拂つてゐるのであるが、最近、鋼中水素について

研究中に二、三の興味ある現象に遭遇したので報告して見度いと思う。即ち以下に述べるのは、常温に於ける大型鋼材表面からの水素の逸出が意外に著しいものであること、大型機械部品の焼戻の合せ目に現われる氣泡は常温にて擴散放出される鋼中水素に基くものであること、鋼中水素の一部が應力下に於いて移動することが實驗的に見出されたこと、などである。

II. 常温に於ける鋼材表面からの水素の擴散逸出について

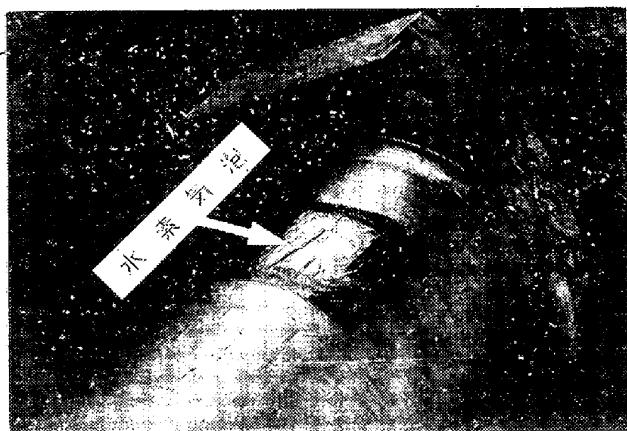
鋼中の水素含有量は周知の如く大型鋼材の中心部に於いては 2~3c.c./100gr 又はそれ以上の程度であるが、最

* 株式會社日本製鋼所室蘭製作所研究部 工博

** ** ** **

終熱処理の終了後常温に持ち來たされて最早餘り移動することはあるまいと言うのが從來の漠然たる常識であつたと言えよう。

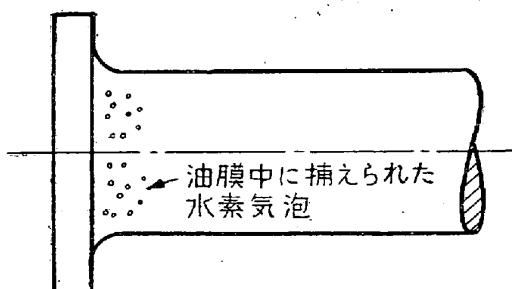
筆者らは二、三の簡単な計算を試みた結果常温に於ける鋼中水素の擴散が案外に速かであることを知つたので、この點を實際に確かめる爲に各種の大型製品及び切斷直後の鋼材の表面にダイナモ油を塗布しその上を厚手のセロファンで覆つて見た所、鋼中より擴散逸出する水素を捕えるのに成功した。次にそ一、二の例と共に、之と関連した實際上の問題として大型機械部品の焼戻部に出現する水素氣泡を紹介する。



第1圖 製品表面より逸出水素
(完成後約8日間放置した一體鍛造)
(中型クランク軸—22~23°Cにて)

1) 大型鍛造品表面よりの放出水素

第1圖は一體鍛造の中型クランク軸を仕上削り後約8日間平均22~23°Cの屋内に放置した場合であるが、この程度の期間を與えれば、或る程度以上の大きさの製品の場合には大抵のものにこの水素の島を見出しえるようである。曾つて著者らの工場では船舶用推進軸のフランジの附根の部分に完成後防錆油を塗布して暫時放置した所、第2圖の如く油膜中に泡が現われて原因の明らかな

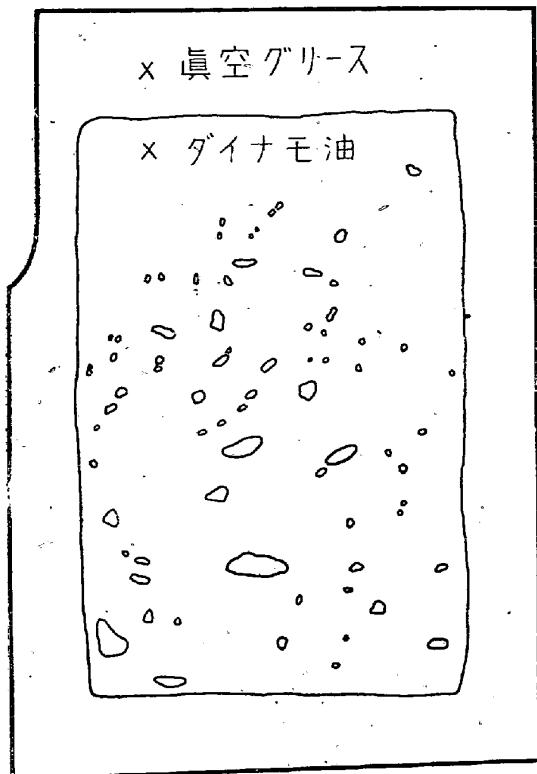


第2圖 完成した推進軸の鍔附根部表面にて、塗布した防錆油中に捕えられた水素気泡

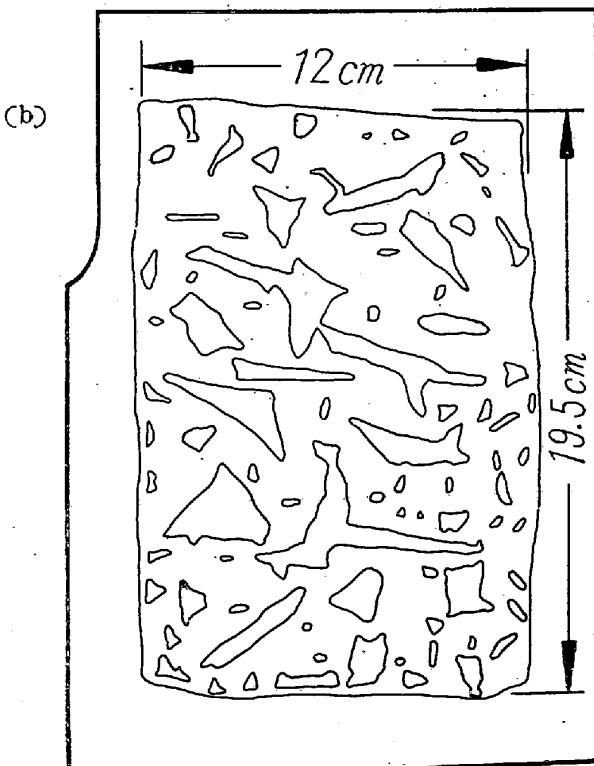
でなかつたことがあるが、之は上記の實験と照し合せて見て水素であつたと思われる。

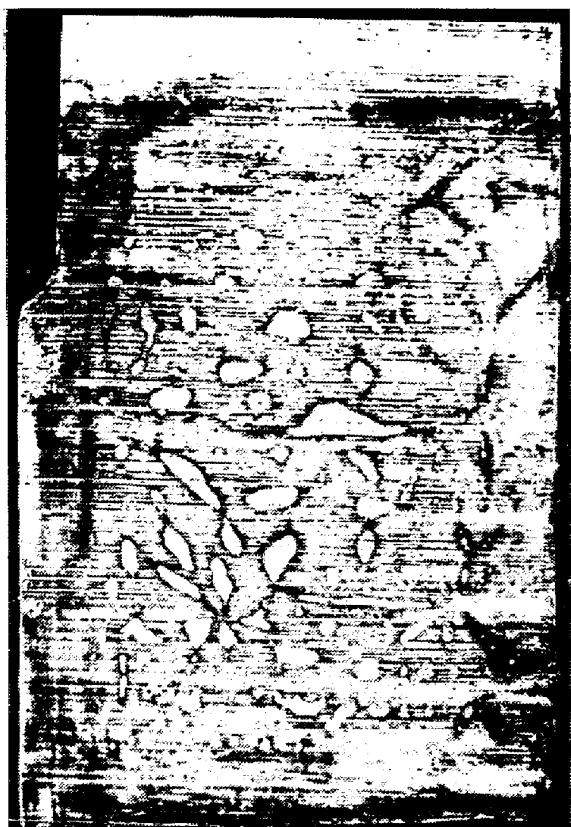
2) 切断直後の鋼材表面よりの放出水素

この擴散放出される水素を一層明瞭に且定量的に示す爲に次の如き實験を行つた。焼鈍後約20日を経た低炭素鋼材の一端から約20cmの深さで切断した鋼片の切



第3圖 切断直後の鋼材表面よりの
逸出水素





(c)
第3圖

断面に第1圖と同様にしてセロファンを貼り附けて約20°Cの屋内に放置したのが第3圖である。同圖(a)は切斷後12~18時間(正味6時間)に集つたものでその量は約0.8c.c., 同圖(b)は切斷後の36~60時間(正味24時間)に集つたものでその量は約4.5c.c. (分析の結果水素は4.1c.c.), (a), (b)共にスケッチである。(c)圖はこの中間の寫真を示す。

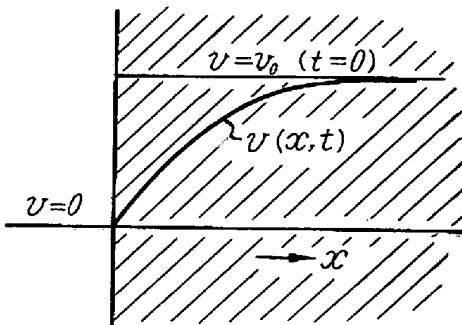
絞上の實驗に於いて著者らはダイナモ油を用いたが、同様な方法としてはベルリン工科大學のBaukloh¹⁾教授がカナダバルサムを、米國のZapffe博士²⁾が油又はカナダバルサムを、又フランスのChaudron教授³⁾がセダー油を夫々他の目的に使用した例があるようである。

著者らは真空用グリースも用いて見たが、この場合にはセロファンと鋼材表面との間隙が大となる上に水素がグリース中にさり込んで了うので、逸出水素の量を島の面積で近似的に判断することは困難であつた。尙又、逸出した水素を1箇所に押し集めて採集する上から言つても適度の粘度を有するダイナモ油の如き油が勝つていた。

第3圖(a)及び(b)の如くにして集めた水素の量を一應計算結果と照し合せて見ると次の如くである。

試料の表面は最初の鋼材の表面からかなり深い所にあ

つたから、實驗開始時には試料の表面附近の水素濃度も一樣であつたとすれば、この水素擴散の問題は最初の溫度が一樣な半無限固體の表面を零に保つて冷却する場合の熱傳導問題と全く同様となる。即ち Fick の第2方程式



第4圖

$$\frac{\partial v}{\partial t} = D \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} \quad (1)$$

但し $v(x, t)$: 濃度
 t : 時刻
 x : 表面からの深さ
 D : 擴散恒數

を初期條件

$$\begin{aligned} t=0 \text{ にて } & 0 > x, v=0, \\ & 0 \leq x, v=v_0 \end{aligned}$$

並に境界條件

$$x=0 \text{ にて } v=0; \quad x \rightarrow \infty \text{ の時 } v \neq \infty$$

の下に解くと

$$v = v_0 \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x/2\sqrt{Dt}} e^{-\beta^2} d\beta \quad (2)$$

之より

$$\frac{\partial v}{\partial x} = \frac{v_0}{\sqrt{\pi Dt}} \cdot e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{v_0}{\sqrt{\pi Dt}}$$

故に時刻 t_1 より t_2 迄の間に表面積 F から逸出する水素の量は

$$\begin{aligned} Q &= D \cdot F \cdot \int_{t_1}^{t_2} \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)_{x=0} dt \\ dt &= 2\sqrt{\frac{D}{\pi}} \cdot F \cdot v_0 \left(\sqrt{t_2} - \sqrt{t_1} \right) \cdots (3) \end{aligned}$$

後述の如き簡単な實驗(第11圖参照)より

$$D = 5 \times 10^{-7} [\text{cm}^2/\text{s}]$$

と推定し*, 且

* 他の研究者の測定値に外挿して求めた河合正吉氏の式によれば20°Cにて $D = 6.2 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ となる⁴⁾。

$$F = 12 \times 19.5 = 234 \text{ [cm}^2]$$

$$v_0 = 2.5 \text{ [c.c./100gr]} = 0.196 \text{ [c.c./c.c. steel]} \text{ (実測)}$$

$$t_2 = 60 \text{ [h]} = 216000 \text{ [s]}, \quad \text{〔第3図(b)の場合〕}$$

$$t_1 = 36 \text{ [h]} = 362^3 \text{ [s]}$$

とすれば

$$Q = 2 \times \sqrt{\frac{5 \times 10^{-7}}{\pi}} \times 234 \times 0.196$$

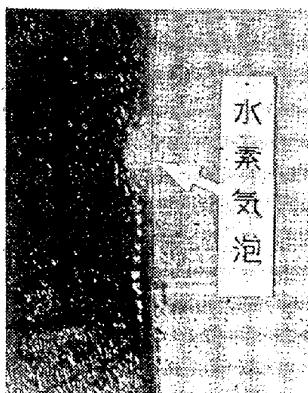
$$\times (\sqrt{21600} - 360) = 3.84 \text{ [c.c.]}$$

となり、前述の測定値と略々一致する。

以上の如く常温に於ける鋼材表面よりの水素の逸出量は案外に大きなものであること、而もその量は擴散恒数の値が既知であればかなり正確に決定し得ることが首肯されるであろう。

3) 大型クランク軸焼戻部の水素気泡問題

以上の実験に關連して更に實際的興味のあるのは、大型クランク軸の焼戻部に現われた水素気泡の問題である。著者らの工場に於いて昭和25年6月初旬に焼戻組立完了後の大型ディゼル機関用クランク軸の検査中に、第5図に示す如く焼戻の合せ目から小さな気泡の噴出する



第5図 クランク軸焼戻部に現われる水素気泡

るのを發見した。之は製品表面の防锈の爲に塗布した油の中に、焼戻の合せ目に沿つて移動逸出するガスが捕えられたものと観察された。

然し氣泡中のガスが鋼中より擴散逸出する水素であると決定される前に、一應

イ) 気泡は焼戻の際に閉塞される空氣の逸出に基くものではないか、

ロ) 気泡は焼戻の合せ目に塗布した油の侵入によつて置換放出される空氣に由來するものではないか、

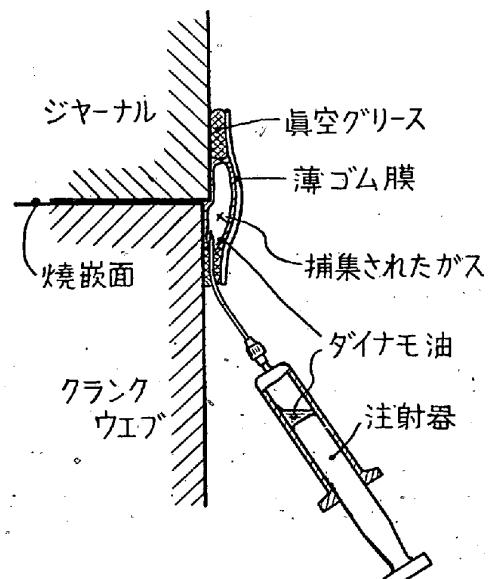
ハ) 気泡はクランクウェブの加熱の際に吸收される燃焼ガスに基くものではないか

ニ) 鋼中水素が焼戻の初應力によつて絞り出されることはないか、

ホ) ウエブ並にジャーナル表面の仕上精度の不良、或

は焼戻終了後の變形に基く兩者間の空間に對して、氣温の變化その他の理由によつて空氣の出入があるのではないか。若しそうであれば焼戻技術そのものから検討して見なければならないのではないか。

等の疑問が持たれたが、ニ) を除いては何れも問題でないことが判明した。ニ) については次節に項を改めて述べることとする。



第6図 気泡中ガスの採取法

第6図の如くにして氣泡中のガスを採取して分析した結果、その60~80%は豫想通り水素と判明した。この値は醫療用の極薄ゴム膜によるものであつて、油に弱い爲に第6図の如くに數時間以上も放置すると水素含有率は更に低下したので、後に氷囊程度のゴムに代えて見た所水素量は90~95%に上昇し、且又多少放置時間を長くしてもその影響を受けなくなつた。殘餘の部分は空氣と推定されたが、之は一つの發泡箇所から3~5時間の間に採集し得るガスの量が1.5~3.0c.c.程度の少量であつて、水素分析器に移る際の空氣の不可避的な侵入にもよると考えられた。

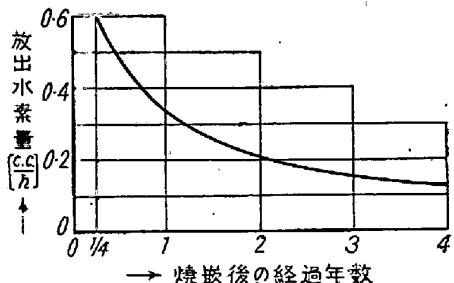
尙念の爲にこの放出水素量を計算して見た所次の如くであった。簡単の爲にジャーナルを無限に長い圓筒の一部と考え、又クランクウェブの内面部ではウェブの内側半分の體積中に含まれている水素がジャーナル部と同じ速度で出て來るとすれば、時刻 t_1 と t_2 の間に放出される水素量 ΔQ は最初の總含有量の分數として次の如くに表わされる。

$$\Delta Q = 4 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\lambda_n^2} \left(e^{-\frac{D\lambda_n^2 t_1}{r_2^2}} - e^{-\frac{D\lambda_n^2 t_2}{r_1^2}} \right) \dots (4)$$

但し $\lambda_n: J_0(x)=0$ の n 番目の正根

r_1 : ジャーナルの外半径

今素材の水素量を 3c.c./100gr とすれば、焼鉋後 3 ヶ月では毎時間約 0.6c.c. が焼鉋の合せ目の片一方側から出ることとなり、前述の實測量と略々等しい。上式に従つて逸出水素量の經年減少の状況を示すと第 7 図の如く



第 7 図 焼鉋部にて放出される水素量の
經年減少の状況

になり、焼鉋の終了後 4 年を経過しても、3 ヶ月後の値の約 1/5 の水素が依然として出ることとなるが、完成後多年を経過して水素濃度が減少すればこの計算で省略した端の影響の爲に逸出水素量は第 7 図に示した値よりも更に減少するであろうし、又著者らは未だこの點を實際に調べてはいない。

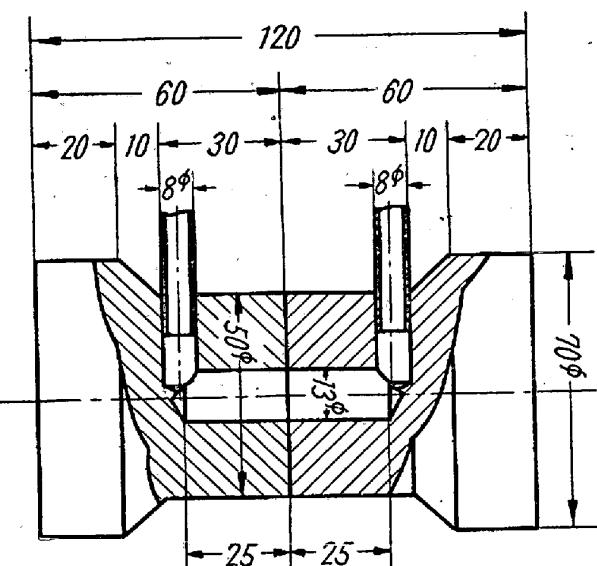
以上の如くに水素氣泡は著者らの工場では極めて當然のこととなると考えられ、それ以上問題にはならなかつた。

然るにその後同年 8 月に至つて同様の現象が三菱日本重工（當時東日本重工）横濱造船所で發見されるや、當時國內の各造船所及び大型クランク軸製造工場にて製造中の總べてのクランク軸に發見され、ロイド船級協會並にアメリカ船舶局 (ABS) との特別な關係の下に世界的な問題に迄發展するに至つたのである。蓋し、昭和 24 年暮及び 25 年初頭に我が國某有力メーカーの製造にかかるクランク軸を裝備せるディーゼル機関の試運轉に際して焼鉋面に滑りを生じて以來、我が國の焼鉋式大型クランク軸の製造技術に多大の疑惑の眼が向けられていた爲でもある。

こゝに至つて國內の大型クランク軸製造者、各造船所關係官廳の代表者並に諸教授が集つて臨時クランク軸調査委員會が組織され、我が國造船工業にとつて極めて重大なこの問題の研究が開始されたが、著者らはこの委員會の組織される以前よりこの問題に取組み、その研究結果を逐次同委員會にも提出した。

問題の中心點は水素氣泡の出るような隙間が焼鉋面の間にあつては接觸面の滑り抵抗が果して設計通りに期待出来るかどうかであつたが、著者らは焼鉋に先立つ加熱

並に挿入後の冷却の際の熱應力の影響をも含めて種々の角度から検討を加え、結局、焼鉋接觸面の間には水素の通過を可能とする程度の隙間はあるが、たとえあつても滑り抵抗には無關係であろうと結論したのである。この研究の詳細はその性質上機械學會誌⁵⁾に譲るとして茲には次の二つの實驗を示して置く。



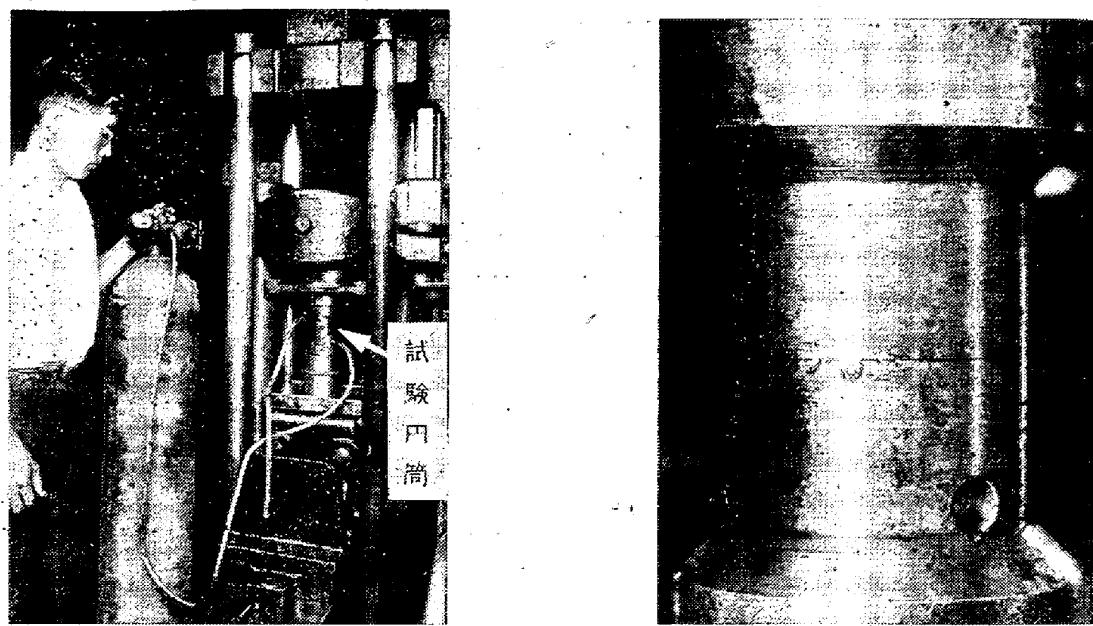
第 8 図 水素漏洩試験用圓筒

第 8 図の如く、外徑 50mm、高さ 60mm の低炭素鋼圓筒の端面をラッピングにて最上の平滑度を有するよう仕上げたもの 2 個を、實際の焼鉋接觸壓力の 2 倍又はそれ以上の 29.5kg/mm² の壓力で壓着せしめてから合せ目の外周に前述のダイナモ油を塗布しつゝ内孔（直徑 13mm）にポンベよりの水素を供給すると、孔内の水素壓力 1.6at (ゲーデ) にて、第 9 図の如くに水素の漏出するのが確認された。

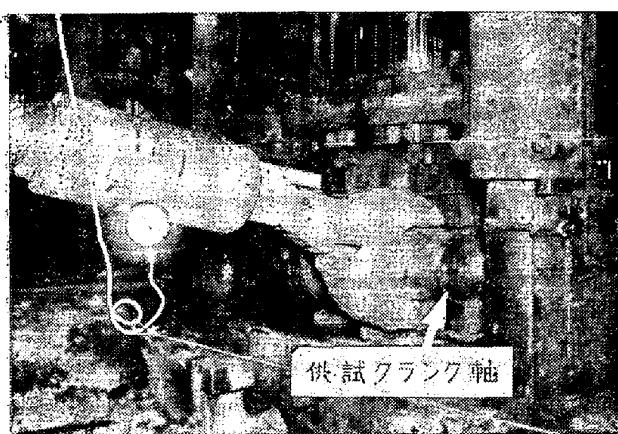
著者らは更に第 10 図の如き實物大の試験品による焼鉋部（水素氣泡の出現を確認）の抜り試験を行い、造船所側の疑問に對する解答の一助としたのであるが、詳細は前述の機械學會誌⁵⁾を參照され度い。

何れにせよ、抑々水素分子の平均直徑は常温にて 1.48 Å であるから、仕上面の平滑度が 0.4 μ (超仕上の場合) 又はそれ以下でも、その接觸の隙間を水素分子が通過する機會の有り得ることは充分に考えられるのである。

尚著者らの工場に於いてはこの水素氣泡を曾つて大型重砲の焼鉋部に認めており、又現在では大型バックアップロールのスリープ焼鉋部にも見出していることを一言附け加え度い。



第9図 水素漏洩試験の状況



第10図 大型クランク軸焼嵌部の實物振り試験

このクランク軸水素気泡の問題は昭和25年末に來日したロイド協会の主任検査員の一人 G. J. Thomas 氏の視察等があつた後、當然のことながら無事解決され、我が國の造船技術の爲に全世界に萬丈の氣を吐いたのである。尙前述の鋼材表面にセロファンを貼つて水素を捕集する方法は、たまたま昭和25年9月の札幌講演大會の歸途に著者らの工場に立寄られた長崎製鋼の河合正吉氏によつて各方面に紹介されて試みられ、Thomas 氏來日の際に常温に於いて鋼材表面から擴散放出される水素量が意外に大きなものであることを冶金以外の専門家に示すのに役立つたと聞いている。

III. 應力による鋼中水素の逸出

クランク軸焼嵌部の水素気泡問題の研究に當つて、かくの如く應力を受けている箇所では水素の擴散が促進さ

れるのではないかとの疑問が持たれたので、次の如き實験を行つて見た。

第1表 壓縮應力による鋼中水素の逸出

化學分	C	Si	Mn	P	S
	0.40	0.24	0.53	0.044	0.027
試験片形狀	18mmφ×45mmL				
水素吸收處理	水素氣流中にて 830°C F.C. (5%/min) 3h				
壓縮應力	14kg/mm ²				
水素分析結果	水冷直後 水冷後10分間壓縮	3.58c.c./100gr. 2.31c.c./100gr.(64%)			
	水冷後14時間 常温に放置	0.96c.c./100gr. 平均 0.98 " " /100gr.			
	水冷後14時間 繼續して常温 にて壓縮	0.60 ") 平均 0.56 0.51 " (58%)			
	水冷後17時間常温に放置 水冷後17時間常温に放置 してから1分間壓縮	0.55 c.c./100gr 0.51 (58%) 0.31 " (56%)			

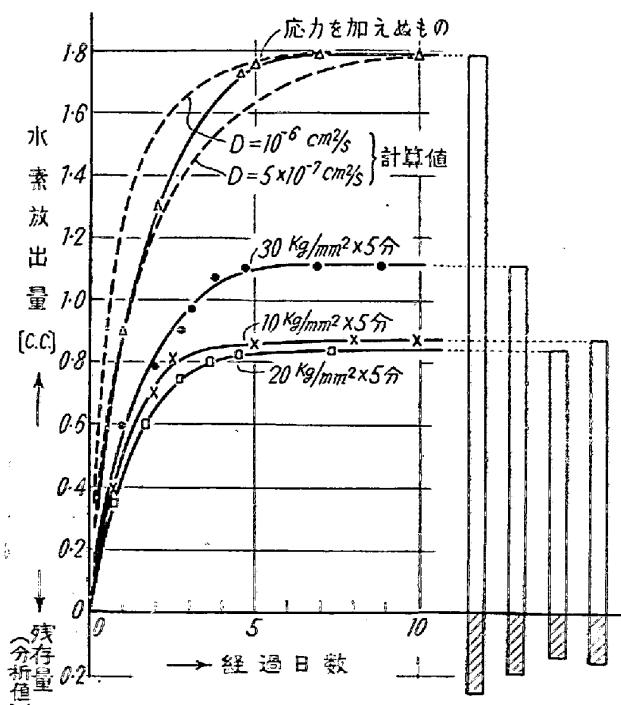
第1表の如く中炭素鋼の圓筒状試料2個を水素氣流中にて加熱後變態點以下に爐冷してから水中に投ずる。この中の1個を約14kg/mm² (クランク軸の焼嵌締附壓力に略等しい) の應力にて軸方向に壓縮して10分間保持の後、兩者を直ちに水素分析器(900°Cにて1時真空抽

出)に移すと、圧縮した試験片の水素含有量は圧縮せぬものに比べて著しく減少していることが示された。試験片の最初の水素含有量は 3.2~3.6 c.c./100gr. の範囲にあつたから、吸收した水素の一部が応力の附加によつて逸出したことは確かである。水素吸收後常温に或る時間放置したものとこの間試験機で圧縮し続けたものとの間、並に相等しい時間放置した後一方のみを圧縮する場合も、同様な結果が得られている。

第2表 引張応力による銅中水素の逸出

化學成分	第1表と同じ
試験片形状	9.9mmφ 抗張試験片
水素吸收處理	第1表と同じ
引張應力	25kg/mm ²
水素分析結果	水冷直後 2.59c.c./100gr. 水冷後1分間引張 1.38 " (53%)
(平行部のみ)	水冷後12時間常温放置 1.07c.c./100gr. 水冷後8時間常温放置 0.53 " (50%) 4時間引張

第2表は同一材料による引張試験の結果であるが、應力を加えた試験片の水素含有量はやはり同様な割合で減少しているのが明らかである。但しこの場合は應力を若干大きくしてある。第1表、第2表の場合共に應力は降伏點以下である。



第11図 圧縮應力による銅中水素の逸出に及ぼす應力の大きさの影響

第11図は前記の圧縮試験の場合について應力の大きさの影響を見たものである。即ち各試験片に水素を吸収せしめた後夫々 10, 20, 30kg/mm² の應力を加えて 5 分間保持してから水銀中に入れて水素の放出状況を観察したのであるが、必ずしも應力が大きい程應力の影響が大きいとは限らぬようである。尙第11図の右側の圖の斜線部にて示す擴散逸出せぬ部分については、水素分析の精度をも含めた實驗方法及び實驗の經過と共に、銅中水素の物理的並に化學的存在状態、或は擴散恒數の濃度及び濃度勾配への依存性等の諸點を詳細に検討して見る必要があると思われる。

白點に關する從來の研究に於いては白點の生成に及ぼす水素の影響が明らかにされると共に、各種の應力の加わることも他の必要條件とされて來たのであるがこの二つの條件は互に獨立のものとして取扱われていたようである。然るに本實驗に示した所が果して眞であるとすれば、この 2 條件が互に因となり果となりつゝ影響を及ぼす可能性もあることとなり、今後この方面的説明に新しい發展が期待されるのである。敍上の如く、本報告に述べた實驗結果は未だ充分なものではないが、著者らはこの新事實について一應指摘すると共に、更に詳細な實驗結果についても續いて發表の豫定⁶⁾である。

IV. 結 言

以上を要約すれば次の如くである。

1) 常温に於ける鋼材表面よりの水素の逸出は從來餘り問題にされていなかつたが、著者らは實際製品の表面並に鍛材の新しい切斷面にダイナモ油を介してセロファンを貼布することによりその量が意外に少くないものであることを示した。

2) 敍上の實驗に關連して、大型クランク軸の焼戻部に出現した水素氣泡問題の研究の一端に觸れ、この現象は大型重砲或はスリープロールの焼戻の合せ目にも發見されているもので、冶金學的には何ら異とするに足らぬものであり、勿論焼戻の(機械的)効果から見ても全く問題のないものであることを指摘した。

3) 水素氣流中加熱によつて水素を吸収せしめ試験片に降伏點以下の圧縮又は引張應力を加えると、吸収水素の一部(この實驗に使用した試験片では 30~50%)が逸出することを確かめたが、逸出量と應力の大きさ或は

* 第1表の場合に比べて試験片の水素吸收量が少いのは裝置の相異によつて 600°C 迄冷却される時間の長かつたこと等によると思われる。

應力を加える時間との關係はこの實驗では明らかにし得なかつた。この點については更に研究中である。

終りに、本研究の發表を許可された株式會社日本製鋼所室蘭製作所長皆川孝光氏に敬意を表すると共に、種々御指導を賜わつた常務取締役小林佐三郎博士、並に水素分析に盡力された安藤重友に深甚なる謝意を捧げる次第である。(昭和 28 年 2 月寄稿)

文 献

- 1) W. Baükloh und W. Retzlaff: Arch. Eisenhüttenw., 11 (1937/38), 97~99.

- 2) C. A. Zapffe: J. Iron & Steel Inst., Vol.154 No. 2 (1946), 123~131
- 3) G. Chaudron: Rev de Métaux et Corrosion 1944, Sept-Oct., p. 92.
- 4) 河合正吉: 鐵と鋼, 36 年(昭 25 年), 12 號, 21~25.
- 5) 下田, 小野寺: 日本機械學會誌, 54 卷, 394 號(昭 26—11), 460~464.
- 6) 小野寺, 山形: 昭和 28 年本會春季講演會にて發表の豫定

耐熱鋼の研究(IV)

(Timken 16-25-6 合金の再結晶と焼戻による加工歪の除去に就いて)

(昭和 27 年 11 月本會講演大會にて講演)

淺野榮一郎*

STUDY OF THE HEAT-RESISTING ALLOY (IV)

Eiichiro Asano

Synopsis;

Timken 16-25-6, the heat-resisting alloy for gas turbine material, has been investigated. In this report, the phenomena of recrystallization and change of strain introduced by cold-working during tempering are studied. There are five different compositions in the specimens. All of them were analysed in the previous report (III). (Tetsu to Hagane, 1952, Vol.38, No. 7)

Timken 16-25-6 alloy shows the phenomena of precipitation and age-hardening. For the purpose of studying recrystallization, the author try to separate the process into two parts; softening due to release of strain and hardening by precipitation during heating after cold-working.

Ingots are hot-forged into bars. After solution-treatment, each sample are cooled very slowly (as shown in Fig 1.) Thus precipitation and age-hardening are thought to have been almost finished. It will be called the "over-aging-treatment" in this report.

After the "over-aging-treatment", specimens are 10% cold-forged approximately, and then tempered at 500~1200°C for 1~200 hours.

Phenomena of recrystallization are studied by means of hardness measurement, microscopic observation, and X-ray analysis. Release of strain introduced by cold-working is investigated by the change of hardness, as shown in Fig 2~7. To the observation of recrystallization, microstructure method is most applicable. According to authors data, recrystallization is already observed in the sample heated at 900°C for 3 hours, or at 1000°C for 1 hour, in the case of 10% cold-forged Timken 16-25-6 alloy.

Effect of 0.16% nitrogen is found to secure high hardness after over-aging treatment, cold-

* 東都製鋼技術部