

UDC 669.141.241.2 : 621.785.78 : 620.172.2 : 669.788

論 文

キルド鋼の引張試験性質の経時変化と水素の挙動*

加 藤 一 十**

Ageing Phenomena of Tensile Properties and Behaviours of Hydrogen in Killed Steel

Ichiju KATO

Synopsis:

Ageing behaviours of tensile properties and correlation of the content of hydrogen in killed steels have been carried out and the results obtained are summarized as follows:

1. There was a clear recovery of ductility in terms of total elongation and reduction of area owing to ageing.

2. Change in yield stress or 0.2% proof stress was shown to be considerably large in some cases. This phenomenon seemed to be more complex in comparison with that of ductility because the change in yield stress was much dependent on preparation of tensile specimens; yield stress was lowered as the result of ageing in the test pieces with the full thickness or diameter of hot rolled products, and in the test pieces machined out from the center of the products, yield stress was increased, and the smaller the test pieces was, the more increase the yield stress was.

3. Although the ageing phenomena may not be directly related to hydrogen in the steel, the hydrogen contents of specimens were analysed on various locations in the fractured test pieces.

When ageing was in progress, hydrogen was extremely enriched in the region near the fractured part of the specimen, and when hydrogen level was naturally decreased to some extent after the completion of the ageing, and the enrichment of hydrogen near the fractured edge also became very slight.

4. The loss of ductility is thought to be caused by an extreme enrichment of hydrogen to the stressed region and not primarily dependent on the whole concentration of hydrogen. The recovery of ductility due to ageing could also be explained in terms of hydrogen contents. But, because of different ageing behaviour, the change in yield stress during aging was not attributable to hydrogen behaviour.

(Received Sept. 27, 1974)

1. 緒 言

鋼材の機械的性質の経時変化に関して、リムド鋼ではたびたび報告されているが、キルド鋼については公表された文献は少なく、最近わずかに経時により伸び・曲げ性質が回復するという報告¹⁾²⁾があるに過ぎない。著者はキルド鋼とくに高張力鋼において、経時により伸び絞りの変化だけでなく、降伏点の耐力の変化もしばしば経験してきたので、これらの点に疑念を抱くとともに、鋼材製造技術の上からも重要であろうと考え、改めて調査を試みるにいたつた。

一般にキルド鋼の伸びおよび絞りの値に経時変化があ

るとすれば、その原因はまず含有水素が経時とともに逸出するためと考えられる。このような鋼材の水素分析値はおおむね 1cc/100g 以下の低い値を示すのが普通であり、水素の拡散性の悪い常温大気中の経時によつて、機械的性質に目立つた変化が現われることには少なからず疑問がある。

太田³⁾は水素量が 2cc/100g 前後の鍛造荒地に経時変化が認められずに、0.5cc/100g 程度に減少した熱処理後の鋼材に経時変化を認めたことを報告している。また、電解などによつて水素を 10cc/100g 程度吸収させたのち、経時し 1cc/100g 以下にまで水素が逸出することにより、伸び、しぼりの値がしだいに大きくなるという報

* 昭和 44 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 48 年 9 月 27 日受付

** 東伸製鋼(株)(現)東京鉄鋼(株)(Tokyo Tekko Co., Ltd. Higashi Ote Bldg. 1-7, Uchikanda 1-chome, Chiyodaku, Tokyo 101)

Table 1. Specimens of deformed bar for concrete reinforcement.

Sample Number	Type of furnace	Designation Number in JIS (size)	Notation in JIS	Chemical composition (%)		
				C	Si	Mn
1	Open hearth	D32	SD 30	0·28	0·29	0·68
2				0·28	0·29	0·61
3				0·25	0·28	0·65
4	Induction furnace		SD 35	0·20	0·68	1·39
5				0·18	0·47	1·13
6	Electric arc furnace		D25	SD 30	0·25	0·33
7		SD 35		0·18	0·47	1·12
8		D32	SD 30	0·24	0·33	0·70
		D25				
		D19				
9		D32	SD 30	0·23	0·34	0·69
		D25				
		D19				
10		D32	SD 24	0·10	0·33	0·32
11		D32	SD 35	0·20	0·44	1·05
		D25				
		D19				
12		D32	SD 35	0·22	0·43	1·00
		D25				
		D19				
13	D32	SD 30	0·25	0·30	0·64	

Note: JIS Japanese industrial standard.

告は比較的多く見ることができる。たとえば, SKLYUEV, KVATER および SHAPIRO⁴⁾ は低合金高張力鋼を含む数種の鋼について, 約 10cc/100g から 1cc/100g 程度にまで水素が逸出するときの伸びとしぼりの回復量が 50% 程度であるのに, 約 1cc/100g からそれ以下に逸出する

ことによりさらに 30~40% 程度も大きくなることを報告しており, とくに 1cc/100g 前後の低い水素含有量の場合の挙動は本報告と直接関係が深い。

この報告はキルド鋼の圧延材を原寸のまま, および試験片に機械加工した状態で種々の時間室温に放置し, 引張試験値の変化を追跡し, あわせて引張試験値に影響を及ぼすであろうと推察された水素の分析を行なつて両者の相関について考察したものである。

2. 供試材と実験方法

2.1 供試材

供試材は Table 1 に示す横節異形棒鋼。(以下棒鋼と略称) と Table 2 に示す大形山形鋼 (以下形鋼と略称) とである。Table 1 の試料 No は溶番別を示し, No 8, 9, 11 および 12 は同一溶番の鋼塊から D32, D25 および D19 の 3 寸法のものを圧延した。No 10 が SD24 の特殊な鋼種であるほかは, 一般鋼種である SD30 と SD35 とである。Table 2 の形鋼は降伏点 60 kg/mm² 以上を目標とし実際は約 70 kg/mm² の高降伏点鋼で, 全試料とも同一鋼塊から圧延したものである。No 14 は 200×200×25 mm の山形鋼, No 15 と 16 は 250×250×35 mm の山形鋼であり JIS 寸法中最大のもので, No 16 は 630°C×1hr 空冷の熱処理を施した。なお No 15-3.5 および No 15-10 は Fig. 1 脚註に示すように, No 15 のものを圧延後より引張試験片を削出加工するまでに, 原寸のまま 3.5 および 10 カ月経過させたものである。

Table 1 に示すように棒鋼の溶製炉は No 1~3 が塩基性平炉, No 4 が塩基性高周波炉, 残余が塩基性電炉である。いずれの場合も下注ぎ押湯なしの 200 kg 鋼塊とし, 鋼塊から製品に直接圧延した。Table 2 の形鋼は塩基性電炉溶製の押湯付き上注ぎ本体 5 t 鋼塊を, いったんブルームに粗圧延後形鋼に圧延したものである。

Table 2. Specimens of shape (angle bar) of high yield strength steel.

Sample number	Type of furnace	Dimention of shape (mm) (equal angle)	Heat treatment	Chemical composition (%)			
				C	Si	Mn	sol. Al
14	Electric arc furnace	200×200×25	As rolled	0·15	0·33	1·60	0·028
15		250×250×35					
*15-3·5							
*15-10							
16			630°C×1hr A. C.				

1) * See the notes (2) (ii) (b) in Fig. 1.

2) Two tension test pieces were machined out in parallel at midthickness of the center of frange width.

2.2 引張試験片とその経時

JIS に課せられている機械試験では、引張試験片が D32 が 3 号、D25 と D19 が 2 号の試験部が黒皮棒鋼ままの試験片であり、形鋼は厚さの中央部分からの削出 4 号試験片である。それで JIS にのつとつた試験のみでは原形と削出試験片とにわかれて、相互の試験値の対比検討が困難のためつぎのようにした。棒鋼、形鋼とも両種の試験が可能ならば好都合であるが、形鋼の原厚試験片は引張荷重が試験機の能力を上廻るので、やむを得ず棒鋼のみにつきその一部から両種の試験片を採取した。JIS 4 号の削出試験片の直径を 14 mm のほかに直径 7 mm のものを採取したのも類似の意図によるものである。

引張試験値の経時変化を調査するにあたり、試験値のうち伸びおよび絞りの変化に着目し、これらの変化が経時とともに消滅すれば飽和したものとした。経時効果の有無大小を求めるにさいして、引張試験片状態での経時期間のおよぶ限り短かいものと十分に長いものとを比較した。本実験では前者を基準日の試験値（以後基準値と略称）、後者を経時飽和値（以後経時値と略称）とした。棒鋼は圧延採尺後冷却をまつて黒皮棒試験片の基準日における引張試験を行ない得たので、圧延後少なくとも 2 hr 以内に基準値が得られた。また並行して棒鋼よりの削出試験片の機削に着手したので、この基準値も圧延後 4 hr 以内に得られた。

形鋼は Fig. 1 脚註に記載したように、圧延または熱処理を行なったのち 1~2 カ月後、もしくは No 15-3.5 および 15-10 と記したように圧延後素材のまま 3.5 および 10 カ月室温に放置し引張試験片の削出加工当日を基準日として、同様に 14 日の経時変化を求めたものもある。この際も基準値を得るには、試験片の作成直後に引張試験を行なつて、試験片状態における経時期間の短縮に努めたことは他の場合とまったく同様である。

経時値を求めるため、全所要数の試験片を基準日に作成し、基準日、3 日後、7 日後および 14 日後に引張試験を実施した。本実験ではほぼ 7 日間で変化は飽和することを知つたが、経時値としては十分を期して 14 日後の試験値をとつた。

削出試験片において、基準値と経時値との差（以後経時変化量と略称）の大小は、母材の経時変化の進行度を示すものと思われる。たとえば削出試験片の経時変化量を認めることができれば、その母材は基準値を求めた時に既に経時変化が飽和していることになる。Table 2 において、No 15 のみにつき -3.5 および -10 のように、母材経時実験試料として選択したのは、後述の

Fig. 1 および 2 で明らかなように、No 15 の母材の経時変化の進行度が最もおくれていたためである。

引張試験片と母材とにかかわらず、その経時とはたんなる室温における放置である。

2.3 引張試験片の採取位置

棒鋼では圧延後の採尺切断の際に、鋼塊中央部に相当する部位から長さ 4m のもの 2 本を採取し、必要数の対比試験片が交互になるように連続して鋸断した。形鋼はブルーム粗圧延の工程が含まれるため、対鋼塊位置の規正は行なうことができなかった。引張試験片はフランジ中央部から 2 本ずつ交互に対比試片をとり、試片数に応じて反対側のフランジの対応位置、つぎに長さの方向に接続して採取した。

2.4 水素分析試料

2.2 による引張試験片の試験破断直後に、その破断試験片の破断端部からグリップ部に向かつて a b c の順で、急いで鋸断分割し、それぞれ a, b, c ……の分割部分を供試した。引張破断より分析に着手するか、または水銀捕集器あるいは液体空气中に保管するまでの所要時間は、昇熱を極力抑えながらの鋸断に要した時間で 15~20 min である。

素材の水素分析のための試料はつぎのように採取した。2.2 に述べたように引張試験片はいずれも基準日に全試片を作成するが、その際にあらかじめ引張試験片の平行部の径と一致した寸法の重量約 50 g に相当するだけのものを、試験片のグリップ部の両端に残し、この部分を引張試験前に鋸断して素材値分析試料とした。

引張試験片を削出旋削する際に、昇温が危惧されるが、約 70~80°C 以上に達する。この温度では水素の逸出の可能性があり、このことは加工径が小さくなるほど影響が大きくなるものと思われる。したがって旋削加工による昇熱温度およびその時間の管理または吟味は、水素の絶対値を問題とする場合には必要であろう。ただし本実験では引張試験時の水素の挙動調査を主目的とし、切削条件をそろえて大きな影響がないように努めた。

素材より採取する水素分析用試料の大きさは適当に選べるが、引張破断後のもの、とくに破断端部の試料重量には問題が残る。すなわち破断端部 a 部は重量が小さいほど、また総体的にこまかく分断するほど、水素の挙動調査には好都合であるように思われるが、反面分析誤差を大きくする要因ともなるので、a 部の最少重量は約 5 g に抑えた。b c d 等の破断端部からの位置は、それぞれに至るまでの累計重量から推定ができ、30 ないし 60 g とした。本報告では水素値だけを図示し、試料重量は Table 3 に例示するにとどめた。

Table 3. Results of hydrogen analysis at the various positions of fractured tension test piece of No 16 specimen.

Ageing time after machining (day)	Sampling position*	Hydrogen content cc/100 g (Weight of sample, g)	
		Position of sample**	
		No 1	No 2
0	a	2.7 (45.5)	3.4 (42.5)
		3.7 (19.6)	
	b (Not stressed)	1.5 (24.0)	0.92 (49.7)
		0.64 (98.0)	0.87 (52.5)
3	a	1.65 (34.0)	1.27 (42.5)
	b	0.76 (51.7)	—
	c	0.57 (99.0)	—
	(Not stressed)	0.43 (51.9)	0.65 (51.1)

* Sampling positions used for analysis was taken as from a, the fractured edge, to fillet portion in alphabetical order.

** Note (2) in Table 2.

2.5 引張試験方法

アムスラー型 50 t 試験機を用い、引張の際のラムの上昇速度は試片直径が 14mm 以上のものは 11 mm/min 径 7 mm では 2 mm/min とした。引張試験による水素の挙動には引張速度が要因となるが、予備実験では分析値のばらつきの範囲内ではこれを確認できなかった。

異形棒鋼の黒皮棒試験による引張試験値の算出には JIS 規定の公称断面積を用いずに実断面積によつたほかは、いずれも JIS の試験方法に準拠した。

試験値は黒皮棒試片と Table 2 の試料 No 14, 15 および 15-3.5 とでは 4 個の試験の平均値を、残余は 2 個の平均値である。ただし、黒皮棒試験片の場合引張破断位置が標点に対して不適正のものは除外しなければならない試験結果もあつたので、最低 2 本の平均値にとどまるものがある。

棒鋼のように降伏点が明りようなものは別として、形鋼のうち試料 No 14, 15 および 15-3.5 の基準日のものは、経時変化が未飽和のためいずれも降伏点が不明りようであり、他は降伏点の読取りできるものが多かつたが、統一をとるため形鋼は全部応力-ひずみ曲線による 0.2% 耐力をとつた。(以後降伏点と統一呼称)

2.6 水素分析方法

水素分析にはリゴー定容測圧式-II 型の高温真空抽出法によつた。

本装置の測圧マンノメーターの最小目盛は 1 mm であり、最大 0.5 mm の読みの誤差が考えられるが、これは標準状態のガス容積で 0.0035 cc となる。この誤差は分析値の表示を cc/100 g としたため、試料重量が 10 g

では 0.035 cc/100 g, 5 g で 0.07 cc/100 g となる。1 回の分析には 2 回の測圧が必要なので、最悪の場合には希にこれ以上の読みによる誤差が考えられる。試料の最少重量を前述のごとく 5 g に抑えたのは、このような事情も配慮したためである。

試料表面の清掃は、削出試片では破断端面を除く他の表面を軽く砂紙で磨き、秤量後アルコールとベンゼンで拭つて分析に供した。黒皮棒試片は前記砂紙のかわりにワイヤーブラッシで表面スケールの除去を計つたが、完全に除去することができないので分析誤差は僅かながら増大のおそれがある。

抽出温度は抽出時間を短縮する場合には、とくに高くしたので 1000°C 近い高温の時もあるが、おおむね 800°C 以上を標準とした。後者の場合水素が完全に抽出されたかどうかを検討するため、しばしば抽出完了後に温度を約 100°C 高めて再抽出を試みたが、他のガスは多少抽出されるが水素はほとんど認められなかつた。

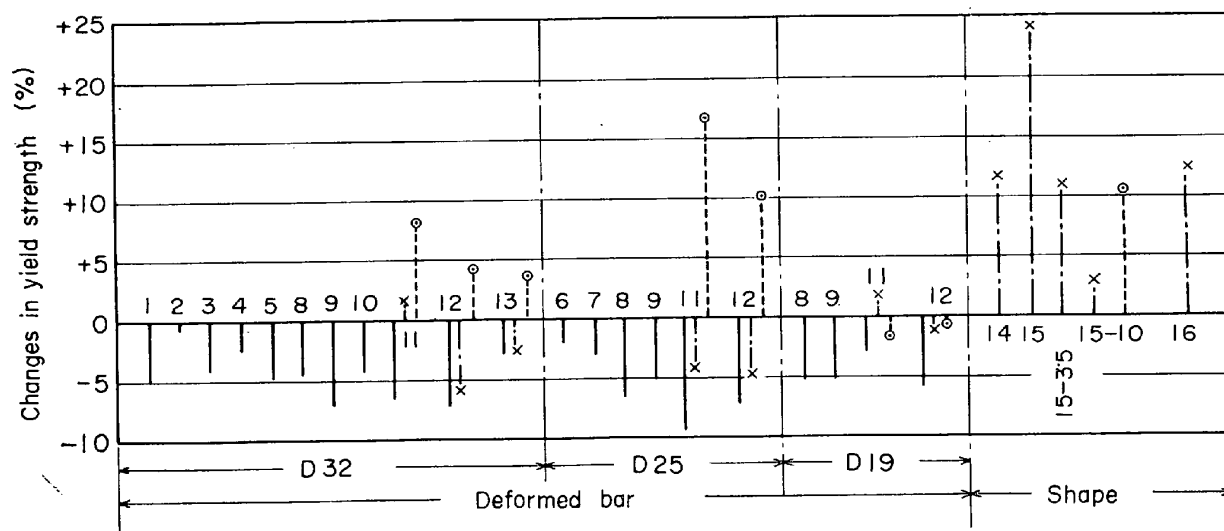
抽出時間は圧力-時間記録装置により抽出が完了したことを確認後、なお 5 min 間その状態を持続させたが、おおむね 30~70 min であつた。

3. 引張試験値の経時変化

経時変化量の基準値に対する比率（以後経時変化比率または単に変化比率と略称）を%で表わし、増減は+で示した。基準値および経時値の詳細は割愛するが経時値の概要はつぎのとおりである。棒鋼は SD30 および 35 を総合して、降伏点 33.1~44.1 kg/mm², 引張強さ 50.2~63.7 kg/mm², 伸びは黒皮棒試片で 24.9~37.3%, 削出試片は 31.3~35.6%, 絞りは削出試片に限られるが 55.9~69.0% である。形鋼は降伏点 69.1~77.3 kg/mm², 引張強さ 87.2~97.2 kg/mm², 伸び 20.7~22.8%, 絞り 42.6~52.9% である。

引張強さはつぎの理由で本報告においては省略した。棒鋼の棒試片によるものは経時による増加 6 試料に対し減少は 14 試料、削出試片によるものは増加 5 試料に対し減少は 9 試料で、両者とも減少した試料数が増加したもの約半数で、経時により多少の減少傾向があるかも知れぬがその変化量はわずかであつた。形鋼は増減とも 3 試料数ずつであり、いずれにしても本実験では棒・形鋼とも引張強さの経時による変化の有意差を認めるに至らなかつた。

個々の測定値には常になんらかの誤差が伴うので、実験結果の判定はつぎの 4 項における水素の場合も同様であるが、JIS に定められた手法による有意差検定にもとずいた。



Notes: 1) Percentage changes by ageing: $\{(A.V.-B.V.)/B.V.\} \times 100$, where B.V. is the basic value of tensile properties on starting time for ageing, and A.V. the fully aged one on the 14 days after the starting time. 2) Starting time for ageing: i) bars: at the rolling day both for full size test piece and machined ones, because machined out from bar core immediately after rolling. ii) shapes: at the day of machining out test piece from section's midthickness; a) for specimen No 14 and 15, machining day is at 46 and 36 days after rolling respectively, for No 16 at 60 days after heat-treating. b) for No 15-3.5 and 15-10, at 3.5 and 10 months after rolling respectively. 3) Gauge length of tension test piece: in full size test piece, $4 \times$ diameter for D 32 bar and $8 \times$ diameter for D 25 and 19; machined test piece, 50mm for 14mm of diameter and 25mm for 7mm.

Fig. 1. Percentage changes in yield strength (0.2% proof stress for shapes) between starting time and fully aged ones. Figures on abscissa are sample numbers shown in Table 1 and 2.

Full line — full size test piece (No 3 Test piece in JIS for D 32 and No 2 for D 25)

Chained line — — — × machined test piece (14mm in diameter) No 4 in JIS

Dotted line — — — — ⊙ machined test piece (7mm in diameter) No 4 in JIS

3.1 降伏点の経時変化

3.1.1 棒鋼の黒皮棒試片によるもの

Fig. 1 は実験に供した全試料の降伏点の経時変化量の基準値に対する変化比率を示したものである。同図において変化比率 0% の線上に記載の No は Table 1, 2 に示す試料番号である。

黒皮のままの試験片による実験では、図中実線で示すように経時により 21 個の全試料の降伏点は例外なく減少した。変化比率の最高は No 11-D25 (末尾 D25 は Table 1 の試料の大きさを示す。以下同様。) の -9.4% 最低は No 2-D32 の -0.9% のようにわずかのものもある。特異鋼種 SD 24 の No 10-D32 は後述するように、伸びの経時変化量がなくなっており、基準日にすでに経時変化が飽和したものと考えられるのに、降伏点では変化比率が他鋼種と同じように -4.5% であった。

Fig. 1 を D32, D25 および D19 の寸法の枠ごとに通覧するとき、変化比率はこの寸法枠による差異はほとんど認められない。同一溶番鋼塊を 3 寸法に圧延した No 8, 9, 11 および 12 の D32, D25 および D19 についても、No 8 がそれぞれ -4.8%, -6.5% および -5.2%, No 9 が -7.3%, -5.1% および -5.2%,

No 11 が -6.6%, -9.4% および -3.0%, No 12 が -7.6%, -7.6% および -6.0% のようにほぼ同様な変化を示しており、寸法別による有意差は明りようでなかった。

以上各鋼種および各寸法とも、黒皮棒試片による降伏点は経時により例外なく減少し、危険率 1% で高度に有意であった。

3.1.2 棒鋼の削出試片によるもの

Table 1 に示す No 11, 12 および 13 を試験に供した。No 13 の母材は D32 のみであるが、その他は D32, D25 および D19 の 3 寸法である。Fig. 1 の点線および一点鎖線で示すように実線で示す黒皮棒試片とは非常に趣を異にし、とくに点線で示す径 7mm 試験片ではその傾向が顕著で経時により降伏点は逆に著しく増大した。すなわち No 11-D32, No 11-D25, No 12-D32, No 12-D25 および No 13-D32 の変化比率は +7.8%, +16.7%, +3.8%, +10.0%, +3.5% であった。ただし径 7mm 試験片でも最少寸法の母材 D19 より採取した No 11-D19 および No 12-D19 では -1.7%, -0.5% のように誤差範囲に近いがわずかに減少し、前述の D32 および D25 のように大きな寸法の母材よりの

ものが著しく増大したのに較べて対照的であつた。これが径 14 mm 試験片になると一点鎖線で示すように No 11-D32 のみが +1.8% であるほかは、減少比率は棒試験片よりは小さいがいずれも減少した。ただ No 11-D19 よりの径 14 mm 試験片に限り +1.7% とわずかながら例外を示す結果が認められたが、径 14 mm 試験片の傾向は黒皮棒試験片と径 7 mm 試験片との中間に存在するものと思われる。

以上の結果は有意差検定においても、危険率 5% の有意でつぎのようにまとめられた。

(1) 径 7 mm の大きな母材の D32 および D25 の削出試験片では経時により降伏点は増大する。

(2) 径 14 mm の削出試験片では降伏点の経時変化が認められない。

これは前述 3.1.1 の母材ままの棒試験片では高度な有意で降伏点が減少するのに反して、径 7 mm 試験片では (1) のように増大するので、径 14 mm 試験片では母材径と試験片径の比がこれらの中間にあるため、その性状も同様に中間的な傾向を示したものと思われる。

3.1.3 形鋼によるもの

棒鋼と異なり削出試験片のみによる 3 項冒頭記載のような、降伏点の経時変化比率を Fig. 1 に図示した。すなわち Table 2 に示す No 14, 15 および熱処理した No 16 の変化比率はそれぞれ +11.5%, +24.3%, +12.5% となり、これらの試料は同図脚註に示すように、圧延または熱処理後 1~2 カ月間にわたり母材は原形のままで経時しているにもかかわらず、基準値に対する変化比率は非常に大きい。また、これら変化比率の差異において、No 14 が最小であるのは鋼材の大きさが小さいためと考えられ、No 16 が 15 に比して半減しているのは熱処理のためと推定されるが、熱処理後 2 カ月間母材が経時をうけている No 16 においてすら +12.5% のように経時変化が極めて大きいことが注目せられる。

経時変化最大の No 15 を母材の原形状態での経時進行状況および飽和期間を求める試料に選び、Fig. 1 脚註に示したように No 15-3.5 (原形のまま 3.5 カ月経時) および No 15-10 (同様に 10 カ月経時) の実験を行なった。Fig. 1 の一点鎖線で示すように、変化比率は No 15 の +24.3% に比し、No 15-3.5 は +10.8% と半減し、No 15-10 に至つては +2.8% と順当に減少しており母材が経時期間に応じて経時変化が進行していることを示している。棒鋼の削出試験片では試験片の径が母材の大きさに比して比較的近似しているので、試験片の径を常に 14 mm と 7 mm として対比したが、形鋼では No 15-10 についてのみ調査した。前述のように径 14 mm 試験

片では経時変化比率が +2.8% なのに径 7 mm 試験片では点線で示すように +10.4% となり、試験片の径が小さくなると非常に大きく、その傾向は棒鋼の一点鎖線と点線との場合とまったく同一である。これは鋼材中心部の経時変化の進行が表層部よりおくれるため、中心部の占める率の多い小径の試験片が、径の大きい試験片に比しこのような結果になったものと思われる。なお、本形鋼の削出試験片の経時による降伏点の増大は、危険率 5% で有意であつた。

3.2 伸び、絞りの経時変化

Fig. 2 に経時による伸びおよび絞りの変化比率を示した。絞りは削出試験片に限られるので、黒皮棒試験片では伸びのみの結果である。

3.2.1 棒鋼の黒皮棒試験片によるもの

Fig. 2 の実線で示すように、D32 と D25 では特殊材質の No 10 のみが -5.8% とわずかに減少したほかは、No 4-D32 の +53.3% を最高とし No 9-D25 の +5.1% を最低とする範囲内で、いずれも経時により伸びは増大している。同図を D32, D25 および D19 の寸法の枠ごとに観察すれば、D19 は他の 2 者と異なり、増加が小さく、また No 8, 9 および 12 のように減少のあるが目立つ。D19 は D25 と同じ JIS 2 号試験片であるため同一溶番の D25 とを比較すれば、試料 No 8, 9, 11 および 12 において、D25 では +14.7%, +5.1%, +35.2%, +20.2% となるのに反し、対応する D19 は -2.2%, -1.6%, +21.8%, -2.7% である。有意差検定においても D19 は有意差が認められず、D32 および D25 は経時による伸びの増大は危険率 1% で極めて高度に有意であつた。

No 10 (例外鋼種) および素材寸法が小さい D19 の結果が他のものと相違することはつぎのように考えられる。すなわち強度の低い鋼種または寸法が小さければ、圧延後すみやかに経時変化が飽和してしまい、いくつかの結果に見られるような伸びの多少の減少は測定誤差に属するものと考えるべきであろう。

3.2.2 棒鋼の削出試験片によるもの

結果を Fig. 2 に点線および一点鎖線で示した。伸びおよび絞り (図中 R.A. と表示) の変化率、とくに絞りが極めて顕著に経時により単純に増大している。試料 No 12-D32 の一点鎖線で示した径 14 mm 試験片で -1.3%, 点線で示した径 7 mm 試験片で -0.3% のように極めてわずかに伸びの減少しているのが例外であるが、伸びの右隣りに図示したように絞りはそれぞれ +35.2%, +16.6% と相当に増大しているため、わずかの伸びの減少は例外として無視してもさしつかえない

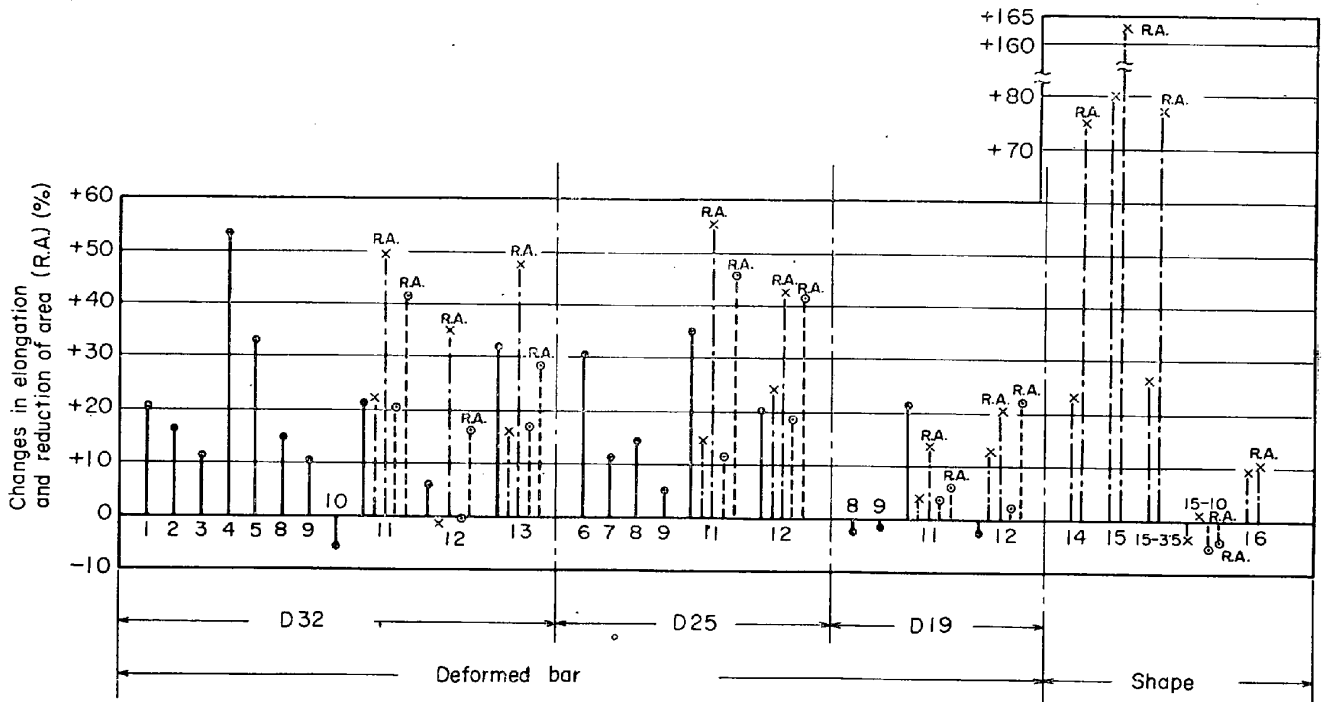


Fig. 2. Percentage changes in elongation and reduction of area between starting time and fully aged one. (see the Note in Fig. 1) Figures on abscissa shows sample numbers.

Full line — full size test piece (No 3 for D32 and No 2 for D25 and D19 in JIS)

Chained line $\times$ — — — — machined test piece; 14mm diameter (No 4 in JIS)

Dotted line $\odot$ — — — — — machined test piece; 7mm diameter (No 4 in JIS)

であろう。有意差検定においても伸びおよび絞りを経時により増大することは、危険率1%で極めて高度に有意であった。

このほか Fig. 2 において、母材 D32, D25 および D19 の寸法棒ごとの対比で、最少寸法 D19 よりの削出された試験片の変化比率が他の母材よりのものに比し少ないことが目立つ。

伸びと絞りの変化比率を比較すると、絞りは伸びより遙かに大きい変化比率を示し、おおむね 2~3 倍に達している。

3.2.3 形鋼によるもの

Fig. 2 に示すように伸びの経時変化比率は、No 14, 15 および 16 がそれぞれ +23.7%, +80.0%, +9.4% で、No 15 は倍増に近く、No 16 は熱処理および原寸のままの経時日数が多いことによるためか変化が少ない。No 14 と 15 では、14 のほうが 15 より寸法が小さいため変化比率も少なかったものと思われる。絞りの経時変化比率はいつそう大きく、No 14, 15, 16 がそれぞれ +75.0%, +163.0%, +10.4% である。伸びと絞りの変化比率を対比すれば、熱処理した No 16 は僅差であるが、その他は 3.2.2 棒鋼と同様に、絞りの変化比率は伸びの 2~3 倍に達している。No 15 の変化比率は上述

のように伸び +80.0%, 絞り +163.0% であり、本実験中最大の变化であつたが、この際の引張破断試験片を Photo. 1 に示した。a は基準値を得たものすなわち試験片を削出作成直後に試験した破断試験片であり、b は経時値を得たもので機削後の試験片を 14 日間室温に放置後に試験したものである。すなわち写真 a と b の差は、試験片機削後の単なる経時時間の差にのみ基因する。

原形のままの母材経時実験試料 No 15, 15-3.5 および 15-10 の伸びの経時変化比率は +80.0%, +26.8%, -3.3% であり、絞りのそれらは +163.0%, +77.5%, +1.1% である。No 15-10 のみ Fig. 2 点線で示すように径 7mm 試験片を追加したが、伸びが -5.0%, 絞りが -3.9% であつた。このように製造後の母材経時期間の延長にともなつて、3.1.3 降伏点の場合と同様に極めて順当に経時変化比率が減少している。ただやや相違する点は、降伏点では 10 カ月間の母材経時でもわずかながら経時変化を続けているように見受けられるが、伸び絞りでは上述のように極めてわずかな範囲の変化になり、しかも増減が区々となり、母材自体の経時変化の飽和したことが十分うかがえる。これは伸び絞りの経時変化の要因と降伏点とのそれが相違することを示すものと思われる。

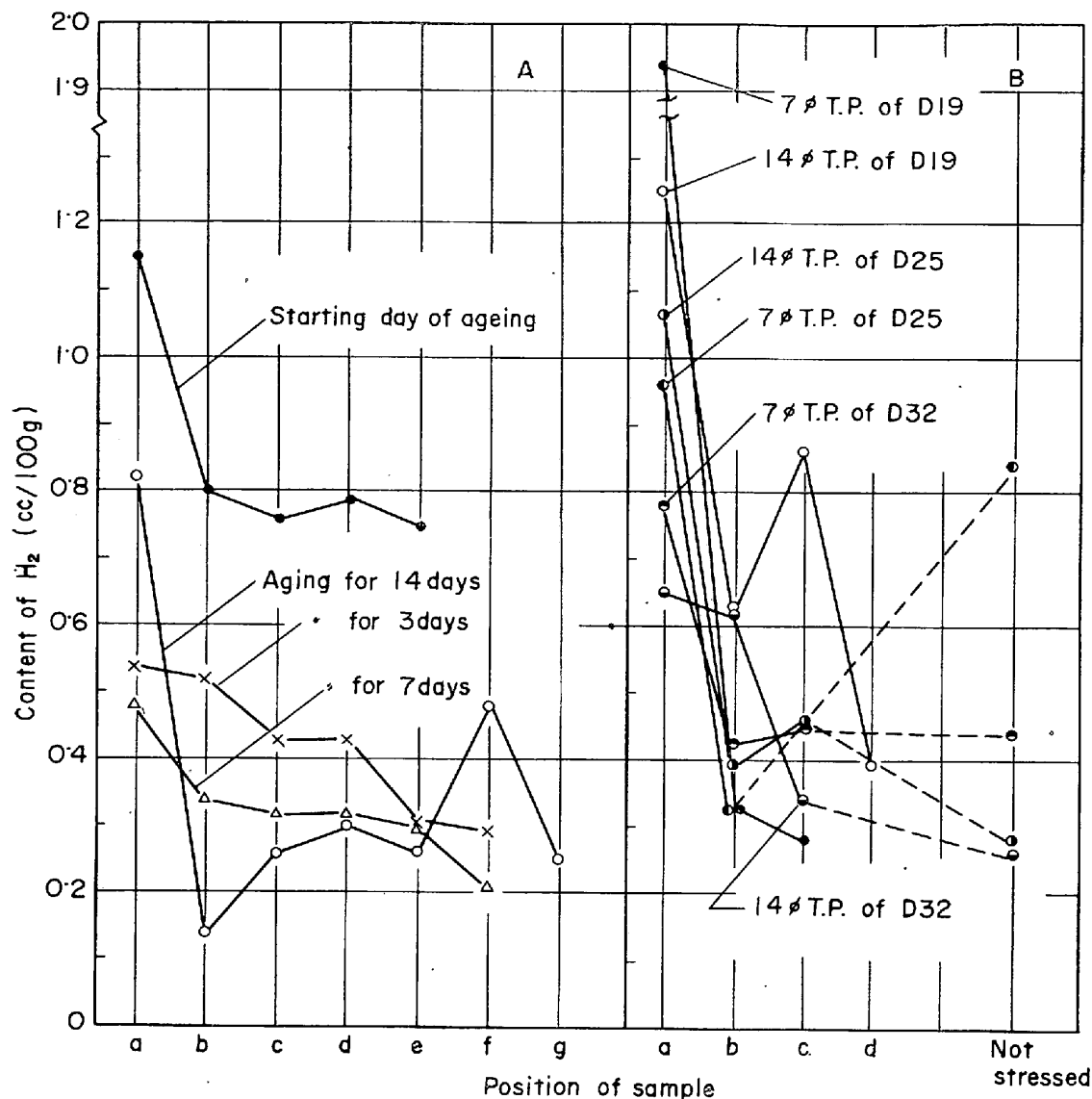


Fig. 3. Variation of content of hydrogen at various positions in fractured tension test pieces. Abscissa shows positions of samples which was cut in alphabetical order from fractured necking edge to grip. Weight used for analysis is about 5g in a, 30 to 60g in others. A: Full size test piece of deformed bar No 11-D19, B: Machined test piece (14φ and 7φ T.P.) of No 11 on starting day for ageing.

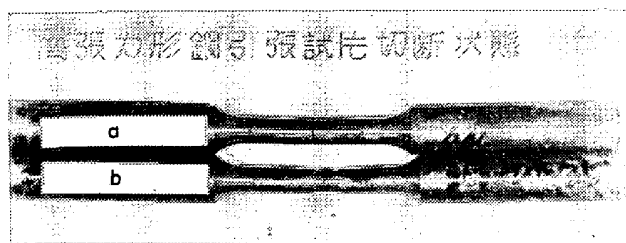


Photo. 1. Example of appearance of fractured tension test piece. Sample No. 15. a: at starting time, B: after aged for 14 days.

以上には経時変化比率のみを取上げて、基準値ならびに経時値 すなわち試験片作成直後ならびにそれより 14

日後の引張試験をした実測値そのものは割愛した。ここに本実験中変化比率の最大であつた形鋼の伸び絞りの経時値（基準値）の一例を附記するとつぎのようである。すなわち No 15, 15-3.5, 15-10 の径 14 mm および 7 mm 試験片の伸びの実測値はそれぞれ 20.7% (11.5%), 20.8% (16.4%), 20.8% (21.5%), 22.8% (24.0%) であり、絞りの実測値はそれぞれ 44.7% (17.0%), 42.6% (24.0%), 44.2% (43.7%), 49.0% (51.0%) であつた。これらの伸びおよび絞りの経時値は同一鋼塊からのものとはいへ非常に揃つた値であつた。また Photo. 1 a と b との差に象徴されるように、基準値すなわち一般的に求められる引張試験値がいかに不安定であるかが明らか

である。

4. 引張試験の際の水素の挙動

引張破断試片の分断各部および素材の水素分析結果の一部を Fig. 3, 4 および Table 3 に例示し、形鋼の引張破断端部近傍（以後破断端部と略称）a 部と残余の b c d ……ならびに素材の分析値を一括等術平均したものを Fig. 5 に示した。

4.1 棒鋼

分析装置の試料加熱炉管が小さいので、黒皮棒試片では最少寸法の D19 のみ分析可能であつた。3・2・1において D19 の伸びの経時変化が例外的に認められた試料 No 11 につき、D19 の黒皮試片および D32, D25, D19 を母材とする削出試験片による結果を Fig. 3A, B に示した。

4.1.1 黒皮棒試片によるもの

Fig. 3A において、基準日すなわち圧延直後に引張試験をした破断試験片、および圧延 3 日後、圧延 7 日後および圧延 14 日後の結果を示した。

図においては素材値は測定していないが、破断端部からかなり離れた e f g 部まで測定したので、これらの値は素材のものにおよそ等しいものと考えてよいであろう。圧延 14 日後のものの a および f 部にやや高い値が認められるが、各部の測定値を概観すると、圧延後の日数に応じて水素が減少していることが察知せられるとともに、破断端部 a の水素値が他より高い値を示している。これらの傾向は有意差検定によつても危険率 5% で有意であつた。

4.1.2 棒鋼の削出試験片によるもの

試料 No 11 の母材 D32, D25 および D19 よりの 14 および 7mm 径の削出試験片の、基準値を得た試験片すなわち圧延直後に試験した破断試片各部の水素分析結果および D32 と D25 の素材値を Fig. 3B に示した。

従来鋼材の表層部は低い値で、中心部は高い値であるとされているが、図においても 7mm 径のものは 14mm のものに比し、母材 D32 よりの素材値が 0.44 に対して 0.26cc/100g、母材 D25 では 0.84 に対して 0.28 cc/100g のようにならかなり高い値を示している。また、D32 の 14mm ϕ 試験片の a 部が、他のものの a 部が非常に高い値であるのに反し格段に低い値であつた。これは一般には a 部の試料重量が径 14mm の試験片の場合 10g に平均化され径 7mm で 5g 程度であるのに反して、この試料だけが 44.9g であり水素濃度が稀薄になつたことも一要因であると思われる。図の c 部に異状値

が認められるが、破断端部 a の水素が他の部分に比して著しく高い値であり、しかも素材値よりも高い値であることから、破断端部への水素富化が認められよう。検定においても危険率 5% で有意であつた。

4.2 形鋼

試料 No 15-3・5 の基準日、3 日、7 日および 14 日放置後の径 14mm 引張破断試片の各部における水素分析結果を Fig. 4 に示した。図の A および B は同一の位置から採取した 2 本の引張試験片によるものである。素材値は図の右端に示したが、A では基準日で 0.63cc/100g のものが 14 日後には 0.27cc/100g、B では 0.75 から 0.19cc/100g と減少している。

Fig. 4A において、基準日のものの a ~ d 部の水素値がそれぞれ 0.95, 0.61, 0.85, 0.39cc/100g であり、3 日後のものがそれぞれ 0.98, 0.40, 0.42 となり、14 日後のものではそれぞれ 0.22, 0.21, 0.12cc/100g であつた。以上基準日の c 部が比較的高い値であるとか、基準日と 3 日後のものの素材値が 0.63 と 0.62cc/100g のように近似であつたためか、または 3 日後のものの a 部の試料重量がやや小さかつたためか、基準日と 3 日後の a 部の水素値が 0.98 および 0.95cc/100g のようにほぼ等しい値であるなどの多少の異常があつた。しかし B でもほぼ同様な結果を得たので、これらを総合してつぎのように考えられる。すなわち破断端部は水素が非常に高い値であり、また引張試験片作成後 14 日間の経時で素材水素値がほぼ 0.2cc/100g 前後に減少し、それとともに端部への水素富化が極めて減少してほとんど認められない程度になることなどが明らかになつた。

Table 3 は熱処理形鋼 No 16 の基準日と 3 日後の結果を例示したものである。本表 No 1 a 部に 2 数値があるが、これは同一引張破断試験の両片から、45.5 と 19.6g のように分析試料重量をとくに変更して、その影響を調査した測定結果を示したもので、大きな 45.5g の試料の 2.7cc/100g に対して、19.6g の小試料では富化濃度が高くなり 3.7cc/100g という高い値が得られた。

本表において素材水素値は基準日のものが No 1, 2 の位置により 0.64 と 0.87, 3 日後で 0.43 と 0.65cc/100g のように位置による偏差の大きいことが注目される。ただし 3 日間の経時により位置 No 1 では 0.64 と 0.43 の差 0.21cc/100g、No 2 では同様に 0.22cc/100g のほぼ同量の水素の大気への逸散があつたことがわかる。また、破断部 a の水素値は No 1 の基準日で b 部の 1.5 に対して 2.7 または 3.7cc/100g、3 日後の a b c 部がそれぞれ 1.65, 0.76, 0.57cc/100g のように破断

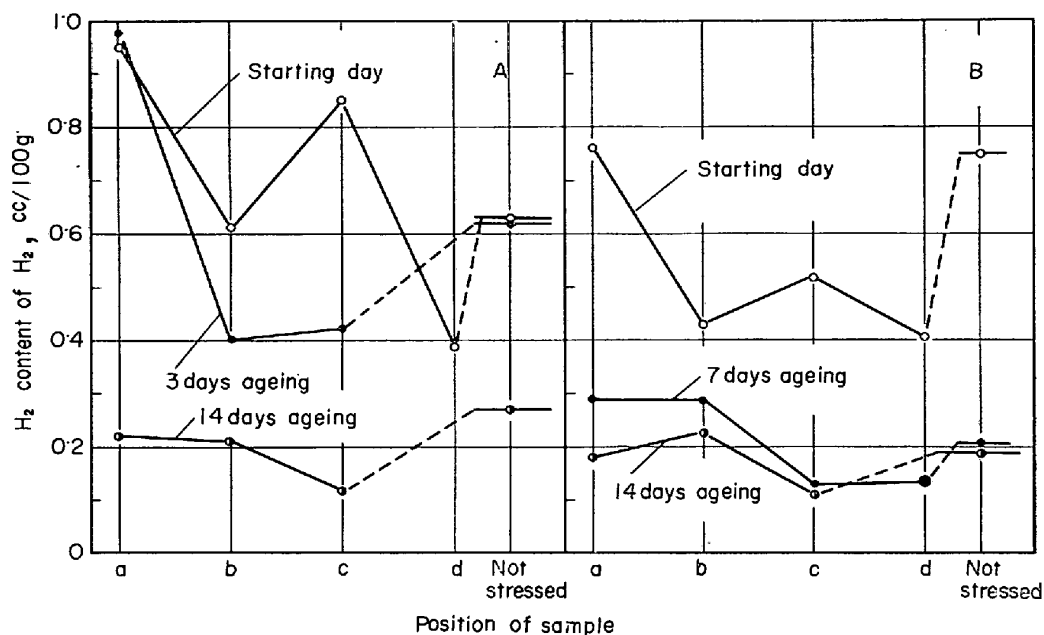


Fig. 4. Results of hydrogen analysis at various position of fractured tension test pieces of specimen No 15-3·5. A : specimen No 1, B : No 2 in Table 2. Abscissa same as in Fig. 3.

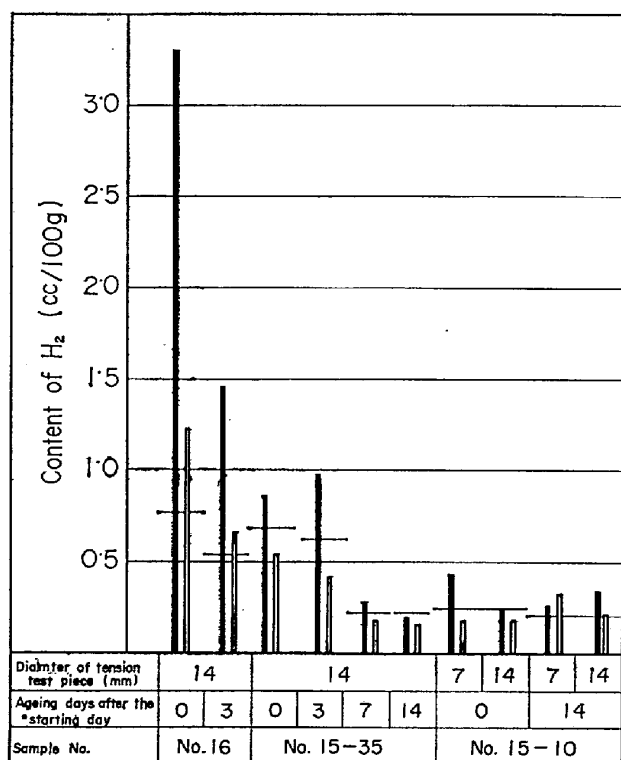


Fig. 5. Average values of hydrogen analysis of the tension test pieces of shapes shown in Table 2. Black : the mean value in fractured edge, white : the mean values of other whole positions, horizontal short line : mean values of specimens not stressed.
* : see note (2) in Fig. 1.

端部 a の水素値が高い値であるとともに、素材値の減少

にともなつて破断部への水素富化度の減少が認められたことは、これまでの結果とまったく同様である。

Fig. 5 は Fig. 4 および Table 3 の測定値に試料 No 15-10 を含め、a と b 部以降に 2 分割して等術平均し、素材値も添記して総合的な観察に供したものである。

Fig. 5 において黒棒グラフが破断部 a、白棒グラフがその他の部分全体の平均値であり、素材値は該当する棒グラフを横切った線で示した。

図において、試料 No 16 の素材値が基準日の 0.76 に対して、引張試験片状態でわずか 3 日間の経時で 0.54 cc/100 g と 30% も減少した。試料 No 15-3·5 においても基準日の 0.69 が 14 日間の経時で 0.22 cc/100 g に激減し、No 15-10 の基準日の 0.25 cc/100 g にほとんど等しくなっている。Fig. 1 脚注のように No 16 は熱処理後 2 カ月、No 15-3·5 は圧延後 3.5 カ月間原形のままで母材が経時されたものである。本形鋼は 35 mm 厚なので、中核部 14 mm 径試験片にとつては片側 10.5 mm の壁があることになる。以上のようにこれらの引張試験片に削出作成後のわずか 3 日または 14 日間の経時により多量の逸出水素があつたことから、つぎのことが示唆される。すなわち本形鋼が降伏点 70 kg/mm² 前後の高強度鋼であることは考慮せねばならないが、各種の高温加工を経た鋼材にも、常温で逸出し易い水素が中心部には多量に残存し得ることと、10.5 mm という厚さの壁が非常に厚いということである。

経時変化が活発に進行中の引張試験片では、破断部 a

に著しく水素が富化されることは、図の No 16, No 15-3.5 の基準日および3日後の棒グラフで明らかである。また、No 15-3.5 の引張試験片で14日経時のものと、試験片削り出し当日でも No 15-10 のように母材がすでに経時変化が飽和したものの素材水素値は両者とも約 $0.2\text{cc}/100\text{g}$ であり、このような場合には引張試験破断部 a の水素富化もほとんど認めることができない。No 15-10 の 7mm 径試験片の14日経時のものの破断部の水素値が b 部以降より図示のように逆に低値であるのが棒鋼を含む本実験中唯一の例外であつたが、 $0.2\text{cc}/100\text{g}$ 前後の低水素値による測定誤差と見なしてさしつかえないであろう。

5. 考 察

(1) 降伏点の経時変化

本実験において極めて高度な有意で降伏点の経時変化が認められた。水素が要因と思われる伸び絞りの単純なる経時による回復状況に比して、その趣がかなり相違するので、その要因は経時による水素の逸出とは考えられない。

本現象は鋼材の材質判定上極めて重要である。それで要因の模索に努めたが、関連または直接参考になる文献に乏しく、推論するまでに至らなかつた。今後の検討に期待したい。

(2) 伸び絞りの経時変化と水素の挙動

伸び絞りとともに絞りが経時により著しく増大した。これは $1\text{cc}/100\text{g}$ 以下の僅かな水素が、常温でも比較的容易に逸散するためである。水素脆性の従来の概念にある水素含有値よりは遙かに低い値ではあるが、本実験の結果に見られるような引張破断端部への水素の富化があるかぎり、水素の影響が考えられる。

一般に水素脆性の対象は伸び絞りであり、とくに絞りへの影響が大きいとされている。本実験においてもまったく同様で、伸びへの影響のかなりの部分は絞りに基づくものと考えられる。これらは本実験の破断端部への水素の富化により、端部は絞り部分に相当するので、水素脆性が絞りにとくに大きく顕現することが理解される。

破断端部富化は、冷間加工により水素吸収量が増す⁵⁾とか、応力負荷により水素が拡散し易くなるとの現象の^{6,7)}積み重ねによつても容易に説明されよう。ただ本実験では引張試験時におけるもので、応力負荷時間が極めて短かいのに、破断端部富化度が著しいことが注目される。鋼材に含有される水素の大部分は、一般的には大西の報告⁸⁾のように大欠陥（気泡、ふくれ、亀裂）、中欠陥（集積転位、粒界、亜境界）、小欠陥（転位、原子空孔）

に、捕捉滞留しているものとされている。小欠陥中の水素は比較的拡散性が良好のものもあろうが、他の欠陥中の水素は非拡散性のものと考えられている。一般鋼材には大欠陥はやや特殊としても、中小欠陥（以後たんに欠陥と総称）の存在は必須であろう。応力負荷等によりこれら欠陥の形状、容積、位置の変化または数の変動等があれば、ここに滞留している水素が大きく変化することは当然である。引張試験初期には拡散性が容易になつた水素の一部は大気に逸散するであろうが、試験片内に多数の欠陥ができる段階、たとえば塑性変形段階以降ではこれらの欠陥に捕捉されるものが多くなろう。とくに絞り部では多数の欠陥が新たに形成されるので、絞り部すなわち破断端部へ富化されたものと考えられる。

(3) 緒言に高温加工工程およびその後の冷却中に逸散をまねがれて、常温において機械的性質というマクロな性質に影響を及ぼすほどの逸散水素の残存は疑はしいことを述べた。この疑念は水素の拡散性と温度との単純な関連に基づいたものである。本実験で水素約 $0.2\text{cc}/100\text{g}$ に至るまでは、相当量の拡散性水素の存在することが確認された。

冷却以前の γ 組織の温度でも、大西⁸⁾が述べているように小欠陥または無欠陥部に存在する水素よりは、 γ 粒界の水素は逸散が遅れるものと思われる。そして冷却中 Ar 変態により γ 粒界が消失すれば α 粒界とは位置がずれるので γ 粒界の水素は逸散し易い形となりその後の冷却中に大部分は外部または他の欠陥に逸散するとしても、その一部は常温まで残存の可能性が考えられる。

(4) また、逸散水素は僅少量であるのに、これを伸び絞りのかなり大きな経時変化の要因と断定することには、従来の水素脆性の諸文献の多くが数 $\text{cc}/100\text{g}$ の高い水素含有値であるため少なからず抵抗を感じる旨緒言に述べたが、これについてはつぎのように推論した。

SKLYUEV ら⁴⁾は $1\text{cc}/100\text{g}$ 以下における延性の大きな変動について、活性水素の一部が介在物または炭化物に吸着されて、無害な水素分子またはメタン等になつたためであろうと考察している。これは一見低水素値における延性の大きな変動に対する考察と見受けられるが、同時に低水素でも活性水素であれば、延性を大きく左右することを認めたものと思われる。

(5) 本実験において、水素が経時逸散により $0.2\text{cc}/100\text{g}$ 前後になると、水素の逸散が停止するとともに伸び絞りの経時変化が完了した。これは(4)に述べた SKLYUEV らの主張しているように活性水素の消滅に類するものと考えられる。このような水素濃度の値 $0.2\text{cc}/100\text{g}$ を他の多くの鋼材へ通用することの可否について

はもちろん検討を要するであろうが、本実験の結果は一応の証拠を与えたものであると考えている。

6. 結 論

異形棒鋼と、降伏点約 70 kg/mm^2 の大型山形鋼とを試料として、引張試験値の経時変化を調査した。このため黒皮棒試験片では圧延直後に、削出試験片では試験片作成直後に試験して、試験片状態における経時時間を極力短縮したもの（基準値）と、試験片状態で 14 日間常温放置した試験値（経時値）とを比較してつぎのような結論を得た。

(1) 経時により引張強さは有意差のある変化が認められなかった。

(2) 降伏点の変化はやや複雑であり、およそつぎのように分類することができる。

(i) 棒鋼の原寸のままの試験片では、経時により減少した。

(ii) 形鋼の削出試験片では、経時により増大した。

(iii) 棒鋼の削出試験片では、母材が大きく試験片径が小さいものは形鋼の場合に似て経時により増大した。母材が小さく試験片径が大きいものは原寸のままの試験片に似て経時により減少した。したがって母材と試験片径の大きさの関係で、前記の中間のものは増減が一定しなかった。降伏点の変化は伸び絞りのそれと相異なるので別の要因であろうと考えられた。

(3) 伸び絞りは経時により一律に増大した。とくに絞りは顕著で、伸びの増大に大きく寄与していた。

(4) 形鋼は高強度鋼のためか、伸びおよび絞りの経時変化量は大きかった。ただし製造後から試験片を機削するまでの期間を少しでも長くすると、母材の経時変化が進行するため、基準値と経時値とが漸近し、製造後 10 カ月ではほぼ等しくなり、母材の経時変化が完了した。

(5) 降伏点と伸びおよび絞りの経時変化の様相が異なるので、その要因は相違するものと考えられた。

(6) 一般には本実験の基準値と経時値との中間の基準値に近い試験値が得られる場合が多いと想像され、鋼材によつては経時変化の大きいものがあるので、材料試

験に当つては慎重を期せねばならないことが明らかになった。

(7) 経時変化の有力な一要因と考えられる水素につき引張試験片の破断後、平行部分を分割し、各部分ごとおよび試験前の素材の水素分析を行なった。

その結果引張試験片は初めいずれも $1 \text{ cc}/100 \text{ g}$ 以下の低い水素値であつたが、14 日間の短時日の経時で約 $0.2 \text{ cc}/100 \text{ g}$ まで水素が容易に逸散した。

(8) 絞り部分に該当する破断端部の水素値が、他の分断箇所より著しく高い値であり、かつ素材値よりも一般に高い値であつたので、引張試験により水素の一部が破断端部に集積富化したものと考えられた。

(9) 素材の水素値が経時により約 $0.2 \text{ cc}/100 \text{ g}$ に低下すると、破断端部への水素の富化現象は認められず経時変化の完了したものと見なすことができた。

(10) 伸び絞りと、とくに絞りに大きく影響する経時変化の要因は、以上を総合して水素の経時による逸散であるとともに、絞り部への水素の富化が関連するものと思われた。

おわりに、助言をいただいた東京大学荒木教授、日本鋼管技術研究所の方々、水素分析のご指導にあずかった理科大学小鹿原教授ならびに本発表を許可せられた東伸製鋼および終始協力した青木平蔵君、清水一巳君、飯田哲夫君各位に深甚の謝意を表する。

文 献

- 1) B. MATUSCHKA et al.: Rev. Mét., 62 (1965) Act, p. 911
- 2) ア・ペ・グリヤエフ他“高張力異形鉄筋”(1966) ソ連モスクワ鉄冶金中央科研
- 3) 太田: 鉄と鋼, 24 (1938), p. 1005
- 4) P. V. SKLYUEV, L. I. KVATER and V. E. SHAPIRO: Stal, 16 (1956), p. 909 Henry Brucher Translation No 3931
- 5) U. V. BHAT, H. K. LLOYD: JISI, 165 (1950), p. 382
- 6) 下田, 小野寺: 鉄と鋼, 40 (1954), p. 1060
- 7) 大西, 菊田, 荒木, 大西: 溶接学会誌, 37 (1968) p. 95
- 8) 大西, 日本金属学会々報, 8 (1969), p. 579