

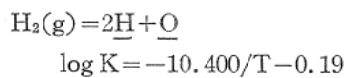
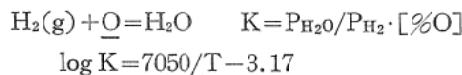
鋼の水素脆性

大阪大学工学部 山根寿己

1. 緒言

鋼中に水素が吸収されると、鋼を脆くする。また、鋳塊からの鋼の加工中に種々な欠陥をもたらすので好ましくないことが多い。ここでは、この水素の鋼に対する挙動を概説してみる。

鋼の水素吸収および放出は鋼が溶けた状態であるか、固体状態であるかによって異なる。溶融した鋼に吸収される水素はほとんど水蒸気をその供給源としており、水蒸気と水素と溶鉄の反応の平衡には多くの研究がある。一般に水素と酸素と水蒸気との平衡関係¹⁾は



Carney, Chipman Grant がこの平衡関係を用いて鋼溶酸素量に対して吸収される水素量を計算し、第1図のような結果²⁾をえている。ここでは、このような溶体の水素吸収については述べず、固体状態の鋼中に吸収、放出される水素についてのみ述べる。

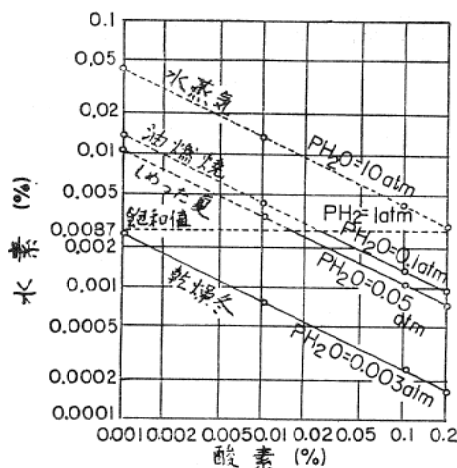


図1 雰囲気中の水分からの溶鉄の水素の吸収と脱酸素度との関係

2. 水素の吸収

水素の吸収は大きく分けて3つ考えられる。第1は加

熱雰囲気中における水素の吸収である。この水素の供給源は気体水素からでなく、水蒸気または水分が分解して生ずる水素が主となっている。第2は電気分解により発生する水素を吸収する場合である。電気分解法は水素脆化の研究に主として使われている。第3は鋼と酸が化学的に反応をし水素を発生するための吸収である。この代表的な例としては酸洗の際に吸収される水素がある。

2.1 水素ガスからの吸収

2.1.1 純鉄の水素吸収

純水素（水素圧 737.5Aqmm）中で電解鉄を加熱した場合の水素吸収量を第2図³⁾に示す。（吸収水素量は0°C 1気圧における状態に換算してある。）約1時間の加熱で水素吸収はほとんど飽和に近づく、第3図に還元鉄と電解鉄を加熱した場合の飽和水素吸収量と加熱温度との関係を示す。A₃ 変態点で非連続的な変化が認められる。

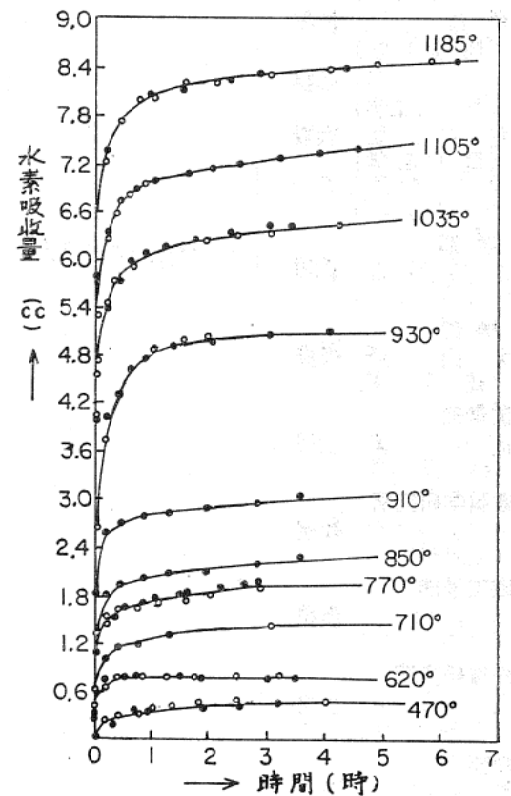


図2 電解鉄の水素吸収量

- 第1回実験
- 第2回実験

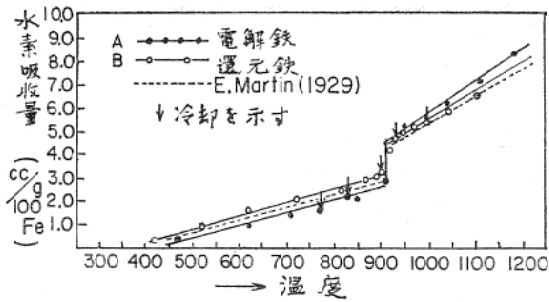


図3 純鉄の水素吸収

2.1.2 合金鉄の水素吸収⁴⁾

Fe-Ni, Fe-Cr, Fe-Mn, Fe-Si 合金の飽和水素吸収量と加熱温度の関係を第4~7図に状態図と水素吸収量との関係を第8~10図に示す。その他 Fe-Mo⁵⁾, Fe-V⁶⁾, Fe-Cr-Ni⁷⁾ Fe-Ti⁴⁾, Fe-Al⁴⁾, Fe-Cu⁴⁾ 合金についての測定もある。

これらの測定, その他の研究からおして実用鋼である Ni 1%, Cr 1% 程度の低合金鋼における水素量は純鉄の測定値とあまり差がないと考えてよい。

以上は純水素ガスからの吸収について述べたが, H₂O

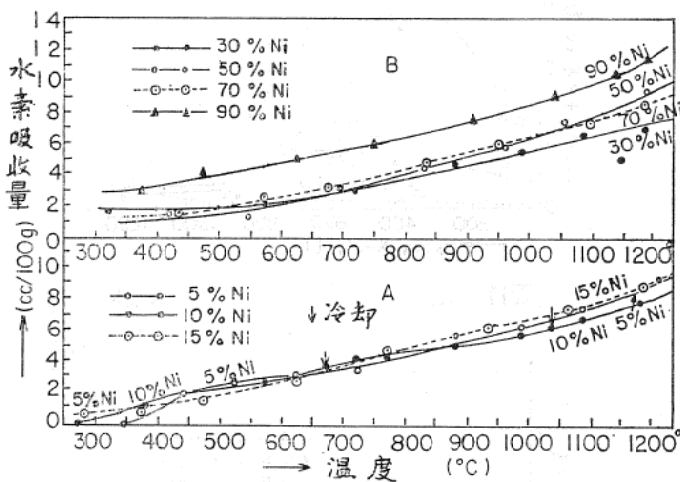


図4 Fe-Ni 合金の水素吸収

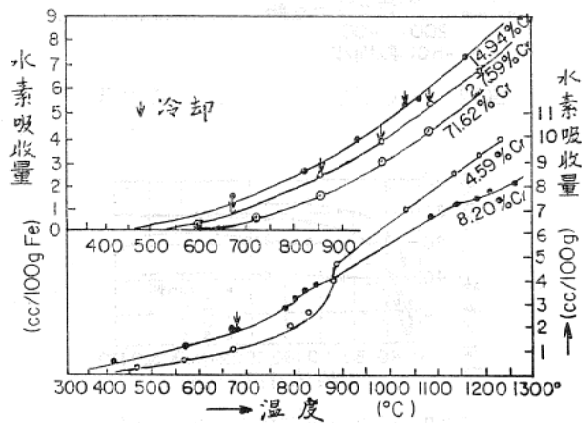


図5 Fe-Cr 合金の水素吸収

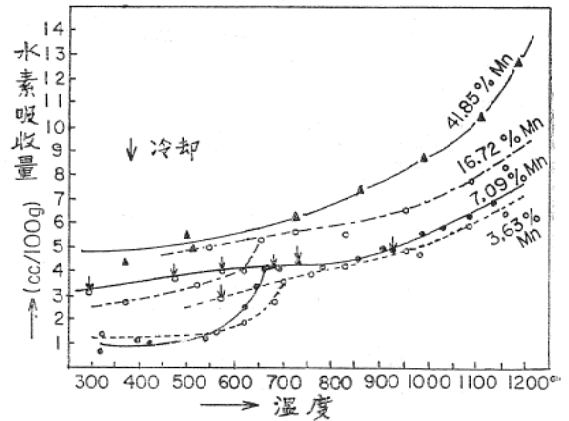


図6 Fe-Mn 合金の水素吸収

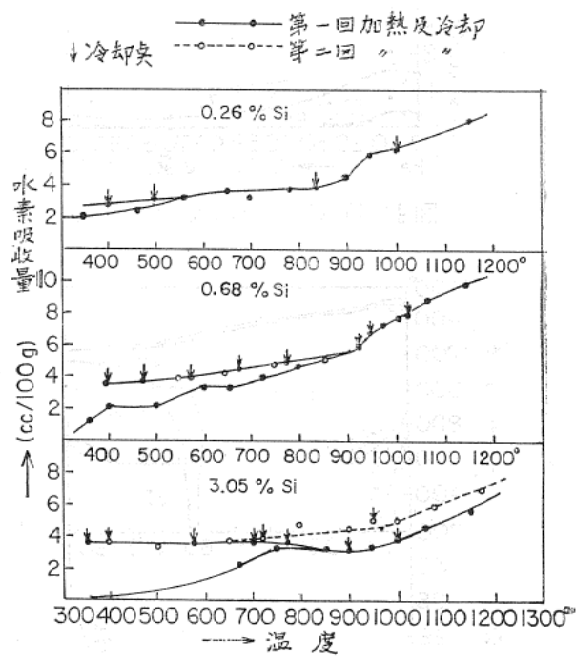


図7 Fe-Si 合金の水素吸収

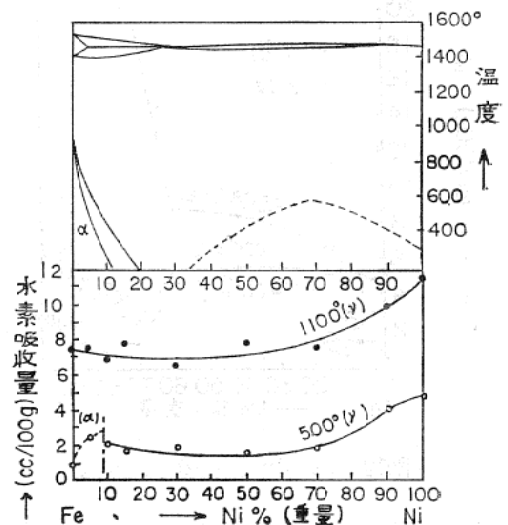


図8 Fe-Ni 合金の水素吸収

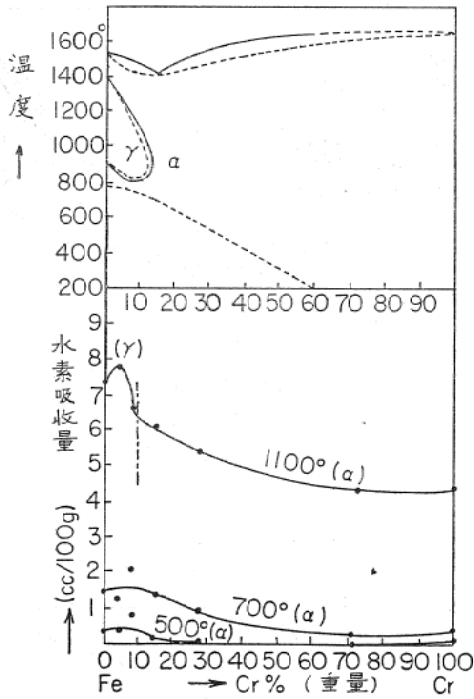


図9 Fe-Cr 合金の水素吸収

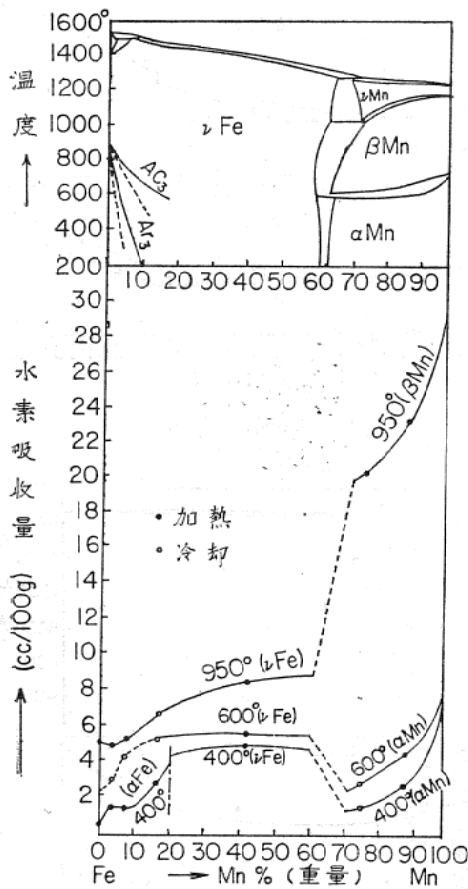


図10 Fe-Mn 合金の水素吸収

が分解して発生する水素は発生期の原子状の水素であるため吸収されやすい。

2.2 銅と酸が化学的に反応する場合の吸収

酸洗により鋼のスケールを除去する際には多量の水素が発生する。この水素は発生期の水素で鋼に吸収されるには都合のよい条件にある。炭素鋼板を硫酸水溶液と塩酸水溶液に150分間浸漬して拡散性水素量を測定した結果を第11, 12図⁹⁾に示す。炭素含有の高い鋼より、低い鋼の方が水素を吸収しやすいこと、つまりセメンタイトよりフェライトの方が水素を吸収する量が多いこと、ならびに硫酸の方が塩酸より水素を吸収しやすいこと等がわかる。

直径の異なる針金の水素吸収量と酸洗時間との関係を第13図⁹⁾に示す。

単位体積に対する表面積が広がると、吸収水素量大きくなる。これより侵入した水素の大部分は表面付近にあると推論⁹⁾している。

酸洗の酸の中にインヒビターを少量入れると水素吸収防止に効果がある。

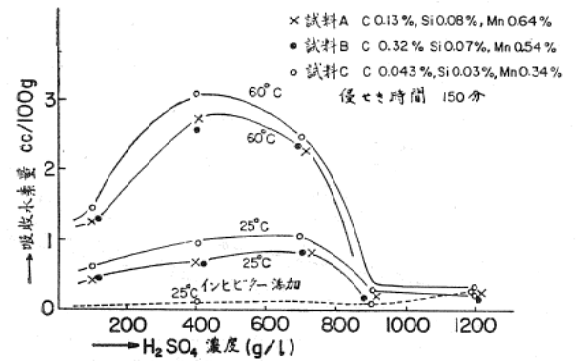


図11 硫酸酸洗い時に吸収される水素量

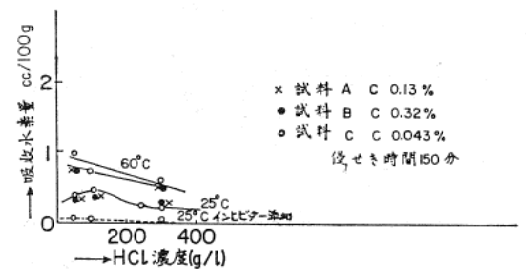


図12 塩酸酸洗い時に吸収される水素量

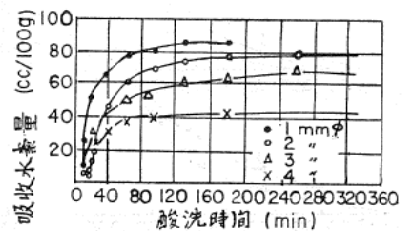


図13 針金の直径による酸洗の際の吸収水素量の変化

第14図¹⁰⁾は H₂SO₄ に 1%+FeS 3g/3l インヒビターを各々 6g/l の割合で添加した酸の中に室温(20°C) 48時間、CO. 35, Si 1.0 Mn 1.1% の鋼を浸漬して引張った結果、第15図¹⁰⁾は HCl 15%+FeS 3g/3l 中にインヒビターを 6g/3l 加添し24時間室温で CO. 3% の Ni-Cr 鋼を酸洗した結果、水素脆化をおこしにくいのが、As₂O₃、つぎに CuCl₂, SnCl₂ である。

また、0.4%と0.1% C の炭素鋼で効果のあるのは As₂O₃ つぎに SnCl₂, Cu₂Cl₂ を加えたものである。さらに水素吸収を防ぐには水素吸収を促進する不純物を除去することが考えられる。水素吸収を促進する元素は S, As, P, Pb, Hg があるといわれている¹¹⁾。実用上問題なのは S で他の元素は S に比べるとその効果は小さい。

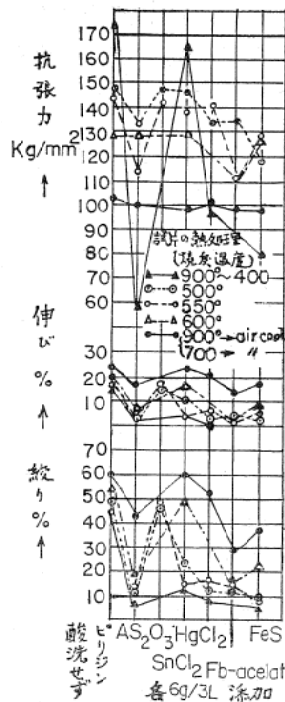


図14 各種の熱処理をせる A鋼の酸洗の際の脆化防止剤 各種脆化防止剤を添加せる H₂SO₄ 1%+Fes 3g/3L 中に室温(20°) 48hr 酸洗せる結果

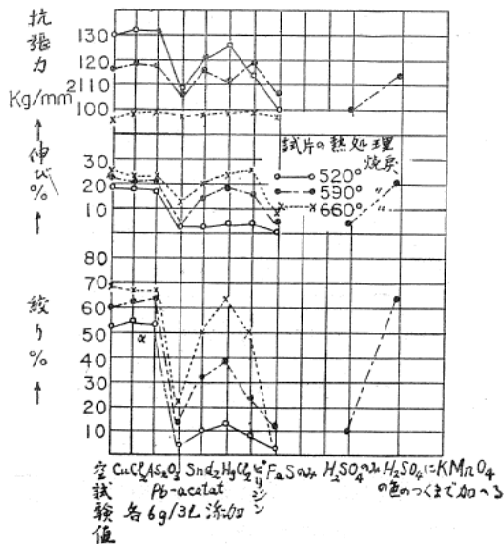


図15 B鋼の酸洗の際の脆化防止剤

a. 各種脆化防止剤を添加せる HCl15%+FeS 3g/3L 中における室温(20°)24hr 酸洗せる結果 b. KMnO₄ を添加せる H₂SO₄ 5%+FeS 3g/3L 中における室温(20°)にて酸洗せる結果(絶えず KMnO₄ の色の残っている程度に KMnO₄ を添加しつつ酸洗す)

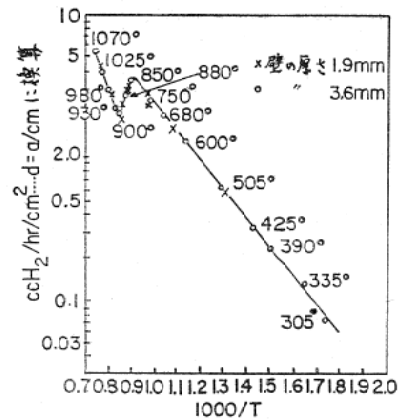


図16 軟鉄の水素透過 (No. 1)

3. 水素の透過・拡散

1.9mm と 3.6mm 厚さの軟鋼を透過する水素量を測定した結果を第16図に示す。透過水素量と絶対温度の逆数には直線関係がある。18-8ステンレス鋼では透過水素量は同じ温度で軟鋼より著しく少ない。(第17図)

組織による水素拡散の違いは第1表¹²⁾に示すとおりである。

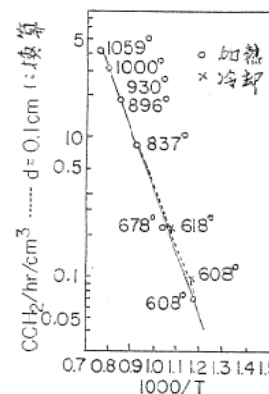


図17 18-8オーステナイト鋼の水素透過

第1表¹²⁾ 0.3% C と炭素鋼の組織による水素拡散への影響

熱処理	顕微鏡組織	ピッカースかたさ	拡散速度 (cc/h)
850°Cから焼ならし	粗い層状パーライト+フェライト	202	0.22
480°Cで等温処理	非常に細かいパーライト+フェライト	290	0.39
850°Cから水冷	マルテンサイト	850	0.14

焼入れ効果があると鋼は水素を拡散しにくい傾向がある。

冷間加工をした場合、冷間加工後、焼なました軟鋼の

水素透過量を第18, 19図¹³⁾に示す。加工度が大きくなると水素透過量は小さくなる。焼なますと加工の効果なくなるにつれて透過量を増大する。

炭素鋼に対する酸洗による水素透過の試験結果を第20図¹⁴⁾に示す。ここでわかることは炭素含有の高い鋼ほど水素を透過しにくいこと、FeSを添加すると、つまりSイオンが存在すると急激に水素透過量を増大することがわかる。こういうSイオンの効果を除くにはAs, Cuとの塩になるような薬品、あるいはKMnO₄を添加してSイオンを酸化してやるとよい。

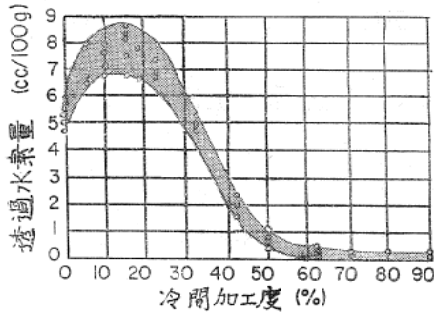


図18 軟鋼板の透過水素量に及ぼす冷間加工度の影響

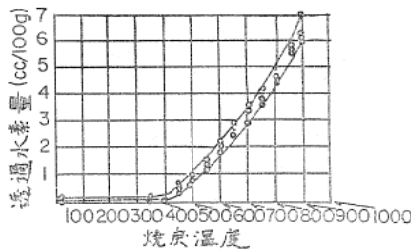


図19 90%冷間加工した軟鋼板の透過水素量に及ぼす焼戻の影響

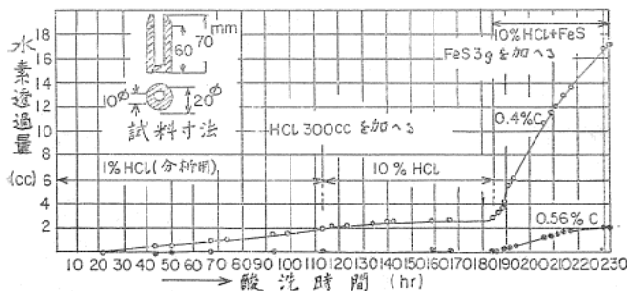


図20 炭素鋼の酸洗における水素透過と酸洗時間との関係

4. 鋼中に存在する水素とその除去

第21図¹⁵⁾に0.22% Cの95トン鑄塊中に存在する水素量を示す。その他 1.34% Ni, 2.14% Ni-Cr-Mo 鋼などの測定結果による大型鑄塊中には 1~3cc/100g Fe, 程度

含まれている。鍛造あるいは圧延した鋼の中に存在する水素量は加熱加工に拡散放出するため当然低くなり、少ないものでは 0.5p.p.m 程度である。普通数 p.p.m は存在する。

第22図¹⁶⁾は0.61% C鋼に高温で水素を吸収させ各温度で等温変態させ、その間に放出される水素量を示したものである。この水素を除去しやすい温度は、炭素鋼で 150~700°C, 3% Cr-0.44% Mo 鋼では 200~500°C, 3.46% Ni 鋼では 300~450°C である。

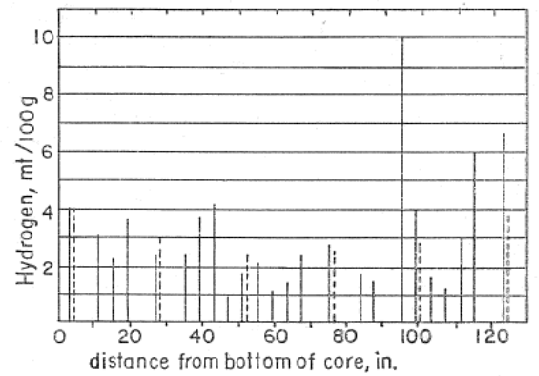


図21 Hydrogen content of test pieces from trepanned core of 0.22% C steel B (95-ton ingot).

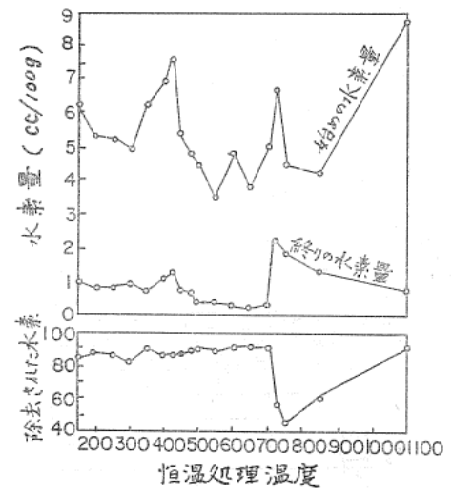


図22 Kc (炭素鋼) の水素恒温除去

5. 水素吸収による鋼の機械的性質の変化と水素の放出

水素吸収による劣化が最もよく分る機械的性質は引張試験における絞りと伸びである。拡散性水素の含有量と絞りと伸びの関係は第23, 24図¹⁶⁾に示すとおりである。

常温に放置した場合の水素放出時間と絞りと伸びの関係を第25¹⁷⁾, 26¹⁶⁾図に示す。

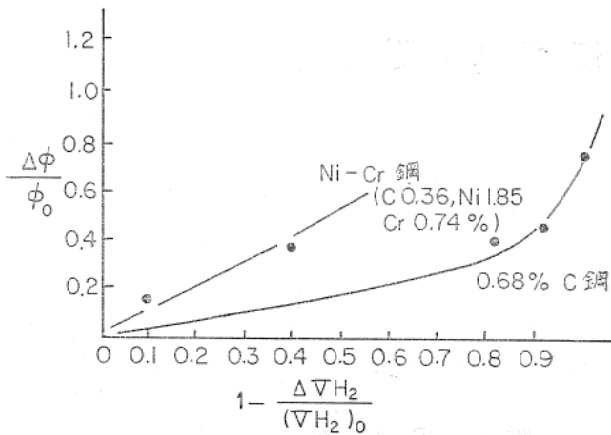


図23 絞りと拡散性水素量の関係

ϕ_0 : 水素吸収前の絞り $\Delta\phi$: 水素吸収による伸びの変化
 $(VH_2)_0$: 放出前の水素量 ΔVH_2 : 放出水素量

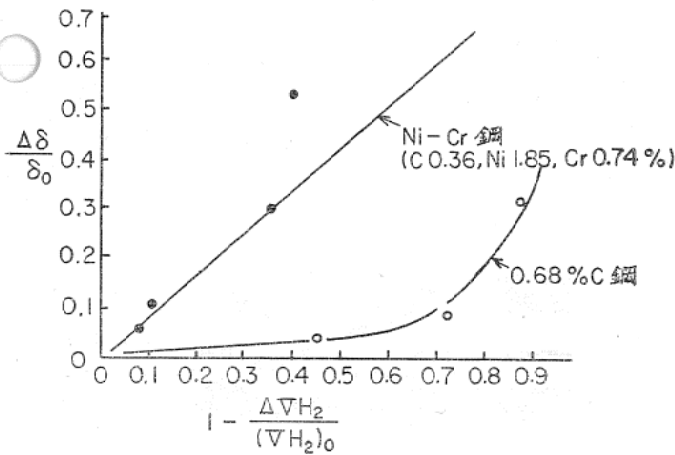


図24 伸びと拡散性水素量の関係

δ_0 : 水素吸収前の伸び $\Delta\delta$: 水素吸収による伸びの変化
 $(VH_2)_0$: 放出前の水素量 ΔVH_2 : 放出水素量

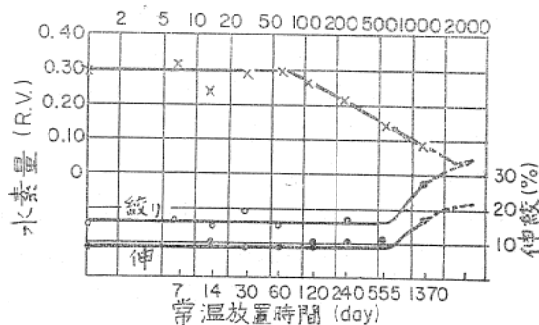


図25 常温時効による靱性の回復

6. 水素の有害な影響

鋼の機械的性質におよぼす影響

- (1) 弾性係数はかわらない
- (2) かたさと引張強さは 10cc/100g Fe まで変わらない
- (3) 真の引張強さは低下する。
- (4) 伸びと絞りは急激に低下しそれ以上は一定値を示す。

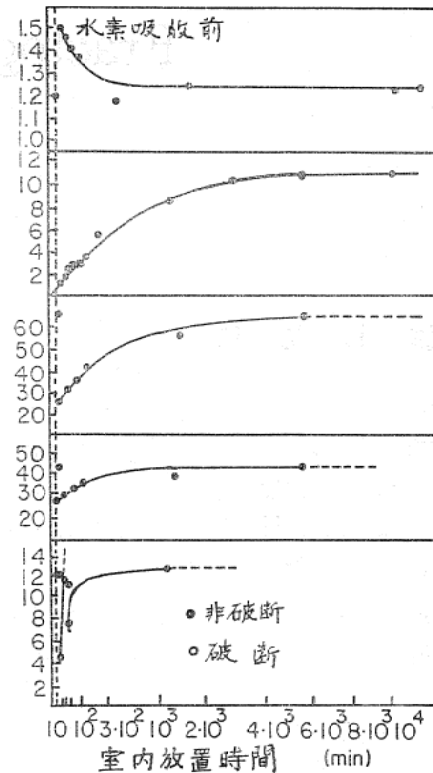


図26 水素吸収せる0.07% C鋼の焼なまし試料の室温放置による内部摩擦, 水素放出量, 断面収縮率伸び率, 衝撃吸収エネルギーの変化

(5) 衝撃値は変わらないと言われているが変化している報告もある。

4cc/100g Fe 以上の水素と応力が存在すると 400°C 以下で白点ヘヤークラックを発生することが多い。

以上述べた以外に水素の鋼に対する影響の実験は多い。

参考文献

- 1) Basic Open Hearth Steel Making, (1951)
- 2) D. J. Carney, J. Chipman, N. J. Grant, AIME Elect. Fur. Proc., 6 (1948) P. 34
- 3) 岩瀬慶三, 福島政治, 日本金属学会誌 1(1937) P. 153
- 4) 上 同 " 1(1937) P. 202
- 5) A. Sieverts, K. Bruning. Archiv Eisenhiitten Wesen 7 (1934) P. 641
- 6) L. Kirschfeld, A. Sieverts, Z. Electrochem. 36 (1930) P. 123
- 7) A. Sieverts. Z. Phys. Chem., 77 (1911). P. 611
Z. Metallkunde 21 (1929) P. 37
- 8) 山根寿己 未発表
- 9) P. Bardenheuer, H. Ploum, Mitt, K-W-I Eisenforschung, 16 (1934) P. 129
- 10) 三井三郎 日本金属学会誌 7(1943) P. 124
- 11) 三井三郎 日本金属学会誌 7(1943) P. 152
- 12) W. Baukloh, H. Kayser, Z. Metallkunde 27 (1935) P. 28
- 13) U. V. Bhat, H. K. Lloyd, J. Iron Steel Institute 165 (1950) P. 382
- 14) 三井三郎 日本金属学会誌 7(1943) P. 67
- 15) J. D. Hobson, C. Sykes. J. Iron Steel Inst 170 (1952) P. 118
- 16) 水田三千雄, 水素脆性 (学位論文) 昭和36年
- 17) C. E. Sims. G. A. Moore, D. W. Williams, Trans AIME 176 (1948) P. 283
- 18) C. E. Sims. Trans. AIME 188 (1950) P. 1321