鋼の水素吸収、脆化および破壊 (その2)*

A. E. Schuetz** & W. D. Robertson***

第2部 炭素鋼、合金鋼の水素吸収

水素脆性に関する最近の文献¹⁷⁾は1,200にも上るが、機械的性質の変化と含有水素量との関係を量的に調べたものは少ない。今までの資料は合金の組成が不明でかつ非常にまちまちである。その上水素は一般に有効高圧力の状態で吸収されるが、試験は多く大気圧下で行なわれるので、水素含有量は試験前および試験中の時間によって変化する。ゆえに得られた成績は量的に有用でなかったり矛盾したりしていても不思議でない。これから取扱う問題は、常温の H_2S 液中で腐食によって生じた、または外部電源からの電流のため水素イオンが還元して生じた水素の合金鋼による吸収の問題である。水素ガス圧力は大気圧以下である。熱力学関係を用いるには逃散能の概念を用いる必要がある。逃散能は理想ガスの実質上の圧力と見なされる。水素の逃散能は周囲圧力よりもよほど大で圧力が増せば増加する。逃散能と鋼電位との関係は

$$E = \frac{2.3 RT \log f_{H_2}^{1/2}}{F}$$

ただし E = 鋼電位 (V), f = 逃散能 (気圧)

低電流密度における鋼の水素過電圧は0.2V程度であるから見かけの逃散能は約 10^6 atm である。逃散能がどのようにして計算されようと、それは驚くほど高く $10^6 \sim 10^8$ atm¹⁸⁾ の範囲にある。固体金属中の水素濃度は二相間の平衡恒数によって圧力と温度に関係する。理想ガスと理想固溶体を仮定し

$$1/2 H_2 \text{ (ガス)} = H \text{ (金属中)}$$

$$K = H/P_{H_2}^{1/2}$$

$$\log [H] = (-\Delta H^\circ / 2.3 RT) + (\Delta S^\circ / 2.3 R) + 1/2 \log P_{H_2}$$

ただし ΔH° と ΔS° はそれぞれ鉄中に $1/2$ mol の水素の溶けた場合のエンタルピーとエントロピーの変化である。

Geller と Sun¹⁹⁾ による α 鉄と γ 鉄に対する高温溶解度から求めた ΔH° と ΔS° との値は次の通りである。

$$\alpha \text{ 鉄: } \Delta H = 6,500 \text{ cal}/0.5 \text{ mol } H_2$$

$$\Delta S = 7.7 \text{ cal/度}/0.5 \text{ mol } H_2$$

$$\gamma \text{ 鉄: } \Delta H = 5,400 \text{ cal}/0.5 \text{ mol } H_2$$

$$\Delta S = 7.7 \text{ cal/度}/0.5 \text{ mol } H_2$$

* 訳者: 福谷英二 中川防蝕工業(株)

** Bridgeport Brass Co.

*** Hammond Metallurgical Laboratory, Yale Univ.
(原文) Hydrogen Absorption, Embrittlement and Fracture of Steel. *Corrosion*, Vol. 13, No. 7, 437 t~458 t (1957) July

γ 鉄中におけるエンタルピーの値の小さいのは γ 鉄中における水素溶解度の大きいことを示している。先に述べた平衡常数は、溶解度は一定温度において圧力の平方根に比例することを示している。しかしこの関係は100 atm 以下の実験で観察されたものであるから、この関係が本実験で述べられた範囲の圧力にも適用できるか否かは確かでない。ゆえに1 atm の高温状態で得られた等圧資料を常温に拡張使用することは好ましくない。とにかく過電圧と逃散能は指数関数的の関係をもっているから、常温における水溶液中の有効圧力は過電圧の変化にきわめて敏感でまた表面活性を与える微量の不純物にも影響される。要するに常温における水素吸収に関して、今までに得られたデータを一般に行なわれている常温液中の非常に高い有効圧力の状態にまで拡張するのはおそらく正しくないであろう。また有効圧力の大きいおよび圧力を左右する諸因子に関しては相当に不確実な点がある。後者の不確実さは実際に材料によって吸収される水素量に関する資料もないのに、水素の影響が計られると言うあきらかに間違ったやり方に責任がある。室温における吸収には一般に適当な考慮を払われていない他の問題がある。水素の鉄中における拡散度は高いが室温において相当寸法の試験片を飽和するにはかなり長い時間を要する。ゆえに平衡状態に達して試験片中の濃度勾配がなくなるまでの吸収の時間依存度を決定しなければならない。なお機械的試験を行なう前に試験片を飽和させる必要がある。そうしなければ試験状態をはっきり定義することはできず、外表面に対する水素濃度と濃度分布等について非常に不確実性がでてくる。

1. 実験方法

(1) 材料および熱処理

材料および熱処理は第1部実験に用いたものと同じで寸法は $1/2 \times 1/16 \times 5$ in である。

(2) 器具と方法

水素量測定のため水素は200°C の水銀上で集められた。Darken と Smith¹⁸⁾ は170°C で水素を抽出するときは、800°C 真空中の水素抽出量の90%を抽出でき、抽出ガスの95%が水素であることを見出している。現目的のためにはこの方法は簡単で非常に多くの実験施行を可能にする上、前に行なった実験で機械的性質は100°C に短時間保持すれば回復することがわかっているの、200°C で抽出するときは機械的性質を変えるものとなる水素をほとんど抽出したものと見て差支えない。 H_2S 液

または陰極通電液中に浸漬した試験片は水洗し、アセトンで3回洗浄後空気を乾燥して管に満した水銀中に挿入する。

試験片を液から水銀中に移す所要時間は2~4 minである。管は一端を目盛りした遠心分離管で閉鎖し、その下部で試験片が水銀から浮上らないようにしぼってある。試験片を入れた水銀管は試験片の約2倍の長さの垂直型管炉に挿入する。1棚に8本の管炉をつけた装置で同時に8試験片の試験を行なう。試験片は200°Cで6~12 hr加熱された後室温に冷却される。水銀の排除された容積によって水素量が計測され、0°C, 760 mmHgの標準状態に換算された。H₂S液に浸漬しない試験片の試験によって試験前の状態に対する補正を要しないことを確かめた。200°Cに6 hr保持すればほぼ完全に水素を抽出するに十分であることも確認してある。各試験に共通な誤差のもとには、試験片を液から試験管に移す間の水素の損失である。第16図は24 hr H₂S液中に浸漬した10% Niマルテンサイト鋼の室温空気中における水素発生率である。移動中の水素損失は5%以下でこれは再現性の一般水準内にあるので修正は行なっていない。Duflo²⁰⁾は陰極通電前試験片を電解研磨すれば再現性が非常に改善されると報告している。しかし過塩素酸-酢酸電解液中で25 hr, 2 mA/in²で通電した4試験片の水素発生量はそれぞれ39.5, 42.6, 69.5, 72.7 ml H₂/100 g Feで平均値からの偏差は26%である。一般に偏差はこんなに大きくないので電解研磨は価値がない。ゆえに熱処理したままの試験片を使用した。液中への浸漬条件は破壊試験の場合と同様である。

第16図 10% Ni マルテンサイト鋼をH₂Sに24 hr浸漬後空中で鋼から逃出した水素量

第16図は24 hr H₂S液中に浸漬した10% Niマルテンサイト鋼の室温空気中における水素発生率である。移動中の水素損失は5%以下でこれは再現性の一般水準内にあるので修正は行なっていない。Duflo²⁰⁾は陰極通電前試験片を電解研磨すれば再現性が非常に改善されると報告している。しかし過塩素酸-酢酸電解液中で25 hr, 2 mA/in²で通電した4試験片の水素発生量はそれぞれ39.5, 42.6, 69.5, 72.7 ml H₂/100 g Feで平均値からの偏差は26%である。一般に偏差はこんなに大きくないので電解研磨は価値がない。ゆえに熱処理したままの試験片を使用した。液中への浸漬条件は破壊試験の場合と同様である。

(3) データの取扱い

表面は浸漬直後に電流密度によって規制される有効高圧力の水素で平衡状態になるものと仮定し、鋼中の任意時間における平均水素濃度 C_m は時間と拡散度に左右される。一定の周囲圧力と試験片寸法に対してはある時間経過後試験片全体が一定の飽和濃度（浸漬直後表面が到達する濃度）に達するものと推定して良いであろう。拡散度 D が一定であれば単位面積を通して半無限大の媒体に $t=0 \sim t$ の間に拡散する物質の総量は $\sqrt{Dt} \cdot C_s$ に比例²¹⁾する。ゆえに飽和するまでの時間内の水素濃度は浸漬時間の平方根に比例する。実験結果はこの法則に合致しているので成績は $t^{1/2}$ に対して図示した。一例の例

外を除いてはある一定の飽和濃度が観察された。多くの実験で吸収度と $t^{1/2}$ の直線関係は最終の飽和限度以上に達している。

このことは H₂S 液中でも見られるが陰極通電の場合に顕著である。これは“過飽和”を示しているがその理由は良くわからない。

2. 実験結果

(1) 組織と組成

第17~19図はそれぞれアームコ鉄, 5% Ni, 10% Ni

フェライト鋼の成績を示したものである(第18, 19図略)。第20図(図略)は10% Ni マルテンサイト鋼, 第21図(図略)は30% Ni オーステナイト鋼およびマルテンサイト鋼の成績を示した。第22図(図略)は0.37% C

第17図 焼鈍アームコ鉄の水素吸収量(H₂S液および2 mA/in² 通電)

第23図(図略)は0.37% C および0.25% C 鋼のマルテンサイト組織の成績を示した。これらはいずれも H₂S 液中および毒物含有の4% 硫酸液中で2 mA/in² で陰極通電した場合の水素吸収量の実験結果である。第24図

第24図 H₂S 液中における各種鋼の水素吸収量

は H₂S 液中におけるこれらの成績をまとめて示し、第25図は陰極通電の場合の成績をまとめて示したものである。これらの成績を要約すれば次の通りである。アームコ鉄の特性は H₂S 液中では水素は飽和濃度に達しないらしい。陰極通電の場合飽和限度はあまり

ははっきりとはしないが存在する。ふくれを生じたアームコ鉄の水素濃度は非常に高いがこれは水素がふくれのなかにいくらでもたまからである。H₂S 液中における水素の吸収は Ni の % が多くなるにつれて減るが、これは

第25図 2 mA/in² 陰極通電 (含毒物) 時の各種鋼の水素吸収量

10% Ni フェライト鋼と同程度である。30% Ni オーステナイト組織鋼の陰極通電の水素飽和濃度は 10% Ni マルテンサイト鋼、フェライト鋼のものと同様である。しかしオーステナイトがマルテンサイトに変態するときは水素吸収速度も飽和濃度も著しく変化する。0.37% C フェライト鋼の場合は H₂S 液中でも陰極通電でも水素飽和濃度、吸収率はほぼ同様である。H₂S 液中ではマルテンサイト組織でもフェライト組織でも試験した範囲内では炭素量に関係なく水素飽和濃度は等しい。ただし水素吸収速度はマルテンサイト組織の方がフェライト組織より大である。マルテンサイト組織の炭素鋼は硫化物毒物を含む液中で陰極通電すれば崩壊してしまうので、陰極通電したときの方が水素吸収量が多いものと推定される。アームコ鉄に 0.25% の炭素を添加したのみで水素吸収を著しく減ずるのは興味深いことである。

(2) 粘性変形

以前行なった研究で冷間圧延したアームコ鉄を H₂S 液中に 10 hr 浸漬すれば靱性が直線的に減少することがわかっていた。冷間圧延による水素飽和濃度の変化を調査するため 10% Ni フェライト鋼を用いた。材料は初め 3/16 in 厚みのものを圧延して各種の厚みとし最小厚みを 1/16 in とした。これらの試験片を 25 hr H₂S 液に浸漬して水素含有量を調査した。成績を第 26 図に示す。断面の減少につれて水素濃度は増大し最初の約 2.5

第26図 粘性変形の水素吸収に及ぼす影響

Ni % の増加による腐食率の減少によるものと考えられる。陰極通電したときも Ni % が増加すれば同様に水素濃度が減ずるらしい。H₂S 液中においては組織は水素飽和濃度には無関係で、10% Ni マルテンサイト鋼の水素吸収速度は

10% Ni フェライト鋼と同程度である。30% Ni オーステナイト組織鋼の陰極通電の水素飽和濃度は 10% Ni マルテンサイト鋼、フェライト鋼のものと同様である。しかしオーステナイトがマルテンサイトに変態するときは水素吸収速度も飽和濃度も著しく変化する。0.37% C フェライト鋼の場合は H₂S 液中でも陰極通電でも水素飽和濃度、吸収率はほぼ同様である。H₂S 液中ではマルテンサイト組織でもフェライト組織でも試験した範囲内では炭素量に関係なく水素飽和濃度は等しい。ただし水素吸収速度はマルテンサイト組織の方がフェライト組織より大である。マルテンサイト組織の炭素鋼は硫化物毒物を含む液中で陰極通電すれば崩壊してしまうので、陰極通電したときの方が水素吸収量が多いものと推定される。アームコ鉄に 0.25% の炭素を添加したのみで水素吸収を著しく減ずるのは興味深いことである。

倍となり、その点からなお断面が減少すれば水素濃度は減少する。この結果は大体他の実験^{18,22)}に一致するが以前は最大点は観察されていない。この最大点の

真実性を確かめるため広範の試験を行なった結果、冷間加工の効果にはある限度があると考えるのが適当と思われる。Duflo²⁰⁾ はアームコ鉄に最小点があることを観察しているが、これは試験片を電解研磨したときにのみ存在した。

(3) 水素吸収に及ぼす CS₂ の影響

4% 硫酸に P-CS₂ の毒物をいろいろの割合で添加し、その中に 10% Ni マルテンサイト鋼を浸漬し 2 mA/in² で陰極通電して水素吸収に及ぼす P-CS₂ の影響を調査した。

第 27 図にその成績を示す。(a) 毒物を入れないとき、(b) 4% 硫酸 900 ml 中に CS₂ 20 滴を添加したとき、

(c) 同じ硫酸中に黄燐 2 g と CS₂ 40 ml を添加したとき、の三つの場合について実験を行なった。黄燐添加は影響がなかった。CS₂ 添加の影響は顕著で飽和水素濃度はこれを添加しない場合の約 15 倍となり吸収速度も早くなる。CS₂ の影響と H₂S の分解による硫黄イオンの影響との相違は希硫酸中における CS₂ の状態がはっきりしないため明瞭でない。

第27図 10% Ni マルテンサイト鋼の水素吸収に及ぼす CS₂ の影響

(4) 水素吸収と電流密度の関係

陰極通電の主要因子は電流密度である。第 28 図は毒物を含有した場合と含有しない場合の電流密度と水素飽和濃度との関係を示す。実験結果は次式に一致する。

第28図 10% Ni マルテンサイト鋼の水素吸収量と電流密度の関係

場合と含有しない場合の電流密度と水素飽和濃度との関係を示す。実験結果は次式に一致する。

$$C_s = a + b \log I$$

ただし C_s = 水素飽和濃度 ml/100 g

I = 電流密度 mA/in²

a, b = 常数

この式は Tafel の電流密度と水素過電圧の式と同形である。

(5) 苛性ソーダ液からの水素吸収

10% Ni マルテンサイト鋼を 10% 苛性ソーダ液中で

第29図 10% Ni マルテンサイト鋼の10%苛性ソーダ中陰極通電による水素吸収量

電流密度 2mA/in^2 および 100mA/in^2 で陰極通電した。毒物を添加した場合と添加しない場合について試験を行なった。成績を第29図に示す。

水素濃度は電流密度、毒物の有無に

ほとんど影響されない。しかし水素飽和濃度は H_2S 液に浸漬した場合よりもまた硫酸液中で陰極通電した場合よりもはるかに低い。

(6) 水素吸収に及ぼす鋼の組織および化学的諸因子の影響の概要

半無限大の固体へ単位面積を通して拡散する物質の量は次式²¹⁾であらわされる。

$$2\sqrt{Dt}(C_s - C_0) \left[1 - (1 - \phi) \cdot d(x)/2\sqrt{Dt} \right]$$

ϕ が確率積分のとき定積分値は $1/\sqrt{\pi}$ の値をもっている。本実験の場合 C_s は飽和濃度で、 C_0 は $t=0$ のときの初期濃度で $C_0=0$ である。ゆえに t 時間に単位面積を通過する水素量 C は

$$C = 1.13 \sqrt{Dt} \cdot C_s \quad (\text{ml/cm}^2)$$

半飽和状態に達する時間 $t_{1/2}$ をとれば式はもっと簡単になる。拡散常数 D は $t_{1/2}$ に反比例するから適当な単位を用いれば

$$D = (3.9 \times 10^{-7}) / t_{1/2} \quad \text{cm}^2/\text{sec}$$

第5表 拡散常数
陰極通電 2mA/in^2 , 4% 硫酸+ CS_2

組 織	C_s ml/100g	t_s (hr)	$t_{1/2}$ (hr)	$D \times 10^7$ cm ² /sec
アームコフェライト	(42.)	(7.4)	(2.0)	1.9
5% Ni フェライト	14.5	14.0	3.6	1.1
10% Ni フェライト	9.0	20.	6.3	0.62
10% Ni マルテンサイト	9.0	6.3	1.6	2.4
30% Ni オーステナイト	9.0	25	7.5	0.52
30% Ni マルテンサイト	30.0	49	14.5	0.28

第5表は実験値と上式で計算した一定有効圧力、 25°C における見かけの拡散常数を示したものである。現実実験は元来飽和濃度を決定するために計画されたもので、拡散常数を求めるためのものではない。拡散のデータは水素量が安定するまでの吸収量計測によって得られる。以前求められたデータはほとんど全部高温の濃度と滲透試験から計算したものか、あるいは直接室温における滲透試験から求めたものである。後者の場合 D は金属を通る流れが安定な状態になるまでの時間に反比例するが、この時間は金属入口側の表面状態に対して極端に敏感である。鉄に対する多数の実験者の成績^{19, 24)}は D_{298} は約 $10^{-5}\text{cm}^2/\text{sec}$ である。第5表の値はそれより1桁または2桁低い値である。現実実験も吸収度を左右する因子にある程度の不確定因子を含んではいるが、従来の滲透

試験よりも吸収濃度と時間の関係についてはより信頼できる方法であると思う。Hill と Johnson²⁵⁾によって Ni および Fe に対して用いられた最良の方法は水素の放出度を計ることである。この方法は水素の初期濃度にも関係はないし、出口側の表面状態にもたぶん影響されないであろう。Hill と Johnson²⁶⁾によって室温で焼鈍した鉄について得られた成績は $2.1 \times 10^{-7}\text{cm}^2/\text{sec}$ で今回の実験値は大体この値と一致している。フェライト中の Ni 濃度を増せば水素の拡散を減ずるようである。10% Ni フェライトのマルテンサイトへの変態は著しく水素の拡散度を増す。フェライト中の拡散度に影響を及ぼす合金成分の影響は明らかであるが、30% Ni オーステナイト鋼ではフェライトに比べて組織の影響は小さい。30% Ni オーステナイト鋼のマルテンサイトへの変態は、飽和濃度を著しく増大するが拡散度を減少するように入る。ここに述べた拡散常数は正当な桁の数字ではあるがなお多くの不現実性がある。鉄中における水素原子の割合は小さいので拡散常数は水素の組成には無関係である。しかし H_2S 液中における吸収のデータから計算した拡散常数第6表の値は陰極通電から求めた第5表の値より大きい。なお組織の影響は両者の間で一致しない。もっと正確な資料を得るためには一層すぐれた技術によって本問題を再調査しなければならない。特に組織の影響と活性化エネルギーの影響を区別するため、各種の組織と状態に対する温度の影響調査を行なう必要がある。現在のところでは第5表、第6表の値は第一近似値を示すものと思われる。

第6表 拡散常数 H_2S 液

組 織	C_s ml/100g	t_s (hr)	$t_{1/2}$ (hr)	$D \times 10^7$ cm ² /sec
0.25~0.37% C フェライト	6.5	9	2.3	1.7
0.25~0.37% C マルテンサイト	6.5	1.0	0.32	12.0
5% Ni フェライト	5.0	3.1	1.1	4.9
10% Ni フェライト	3.5	6.3	1.5	2.5
10% Ni マルテンサイト	3.5	6.3	1.5	2.5
30% Ni オーステナイト	0.6	0.6	0.25	15.5
30% Ni マルテンサイト	0.6	0.6	0.25	15.5

(7) 水素濃度と破壊

前に述べた結果は、 H_2S 液に浸漬された試験片の屈曲試験における瞬間的破壊は水素濃度と機械的性質によることを示している。この結論は 10% Ni および 30% Ni マルテンサイト鋼のデータを参照することによってさらに強く実証される。両者とも同じ機械的性質、 R_c 27~28 をもっているが、 H_2S 液に浸漬されたときは 10% Ni 鋼のみが破壊する。実験の結果水素含有量はそれぞれ 3.5, 0.6 ml/100g であった。陰極通電の場合は両者とも破壊する。30% Ni マルテンサイト鋼の水素含有量は陰極通電の場合 H_2S 液浸漬の場合の約 50 倍になってい

る。この例で同様の組織と機械的性質で異なった水素含有量のものの破壊感度を直接比較できる。水素が破壊の主因であると結論せざるを得ない。1 atm の一定圧における高温の測定によるとオーステナイト中における平衡水素濃度はフェライト中のものより大である。これらのデータを常温にまで拡張すれば、飽和の残留オーステナイトが変態を生ずれば水素を発生し破壊の原因となり得る。しかし現在の実験データはこの仮定を支持しない。陰極通電の場合は、水素含有量は高温のデータを拡張した値の逆であるが、 H_2S 液中では両組織の水素吸収量は同一である。変態による内部応力の水素含有量に及ぼす影響は少ない。このことは 10% Ni フェライト鋼と 10% Ni マルテンサイト鋼の陰極通電下または H_2S 液中での水素濃度が同一であることから明らかである。また炭素フェライト鋼と炭素マルテンサイト鋼の場合にも同様のことが言える。直接組織の比較ができる唯一の合金は 30% Ni マルテンサイト鋼と 30% Ni オーステナイト鋼だけである。先に述べた 10% Ni 鋼と炭素鋼の例から内部応力は余り影響がないから、陰極通電状態では面心立方組織（オーステナイト）は体心立方組織（マルテンサイト）より水素吸収率が少ないことになる。これは純鉄の溶解熱および高温下 1 atm の一定圧試験に基づいた予想とは反対である。しかし鉄に対するこれらの資料を 30% Ni 鋼や非常に高い有効圧力状態に拡張使用するのは確かに疑問である。

(8) 化学的条件と水素吸収および破壊との関係

液体の化学的組成の最も顕著な影響は硫酸に CS_2 を少量添加することにより水素吸収量が 15 倍増すことである。4% 硫酸液中における硫黄の状態は不詳であるが、硫酸中の硫黄と H_2S 液中の硫黄イオンとが水素の吸収に同様の効果をもっている可能性がある。このようにある機械的性質の値に対し H_2S 液中での破壊は硫黄イオンによって促進された大きな水素濃度に非常に関係がある。水素濃度は電流密度に相応して水素過電圧と同じ関係に従って増加する。現在の破壊試験ではこの関係に従って水素濃度を系統的に変更した。飽和水素濃度は時間に対して一定であるから試験期間中一定水素濃度で試験ができる。定変形試験では破壊はしばしば試験片が水素で飽和しない前に起るので、表面における水素濃度がある水準に達すれば破壊が起るようである。水素の濃度勾配および応力勾配がともにあるときは、破壊を生じない水素濃度の限度あるいは応力限度を定めることは不可能である。試験中は水素濃度や応力は一定に保たなければならない。換言すれば水素濃度を飽和状態として破壊と応力の関係を試験し、電流密度を変えて水素濃度と破壊の関係を試験せねばならぬ。

(9) 水素濃度を支配する因子の概要

(a) H_2S 液浸漬状態で水素濃度を決定する因子は合金組成である。Ni 含量の増加による水素濃度の減少は明らかに腐食度の減少（有効水素圧力の減少）によるものである。しかし水素濃度変化が合金成分の変化に比例しないことはなんらか他にも影響因子があることを示している。このことはアームコ鉄と炭素鋼の腐食度は実質的に同じであるにもかかわらず水素濃度が異なることによって実証される。

(b) H_2S 液では同じ組成のフェライトとマルテンサイト、あるいはオーステナイトとマルテンサイトによって吸収される水素濃度は等しい。

(c) 30% Ni オーステナイト鋼をマルテンサイトに変態させるときは後者の水素濃度は前者の約 3 倍となる。10% Ni フェライトとマルテンサイトではそのような変化は起らない。

(d) 毒物の有無にかかわらず硫酸中の水素吸収量は水素過電圧と同様に電流密度に対応して変化する。すなわち

$$[H] = a + b(C, D.)$$

(e) 少量の CS_2 を硫酸に添加すれば 2 mA/in^2 の電流密度で水素濃度を約 15 倍増加する。

(10) 水素濃度と瞬間的破壊との関係

(a) H_2S 液中で 30% Ni マルテンサイト鋼の水素含量は低く定変形試験で破壊は生じない。陰極通電の際は水素含量を増加し常に破壊が起る。

(b) 苛性ソーダ液中で陰極通電するとき Ni 鋼の水素含量は低く破壊を生じない。破壊感度の高い炭素マルテンサイト鋼は苛性ソーダ液中で陰極通電すれば瞬間的に崩壊するが、通電しないときは崩壊しない。

(c) 従来の多数の破壊実験結果と現在の吸収試験成績にかんがみ、破壊は水素含量と応力の大きさに左右されるものと認められる。

(d) 現在実証されたところでは破壊の主要な機能は水素を発生するに十分な陰極電流を供給することで、その一部が吸収される訳である。破壊は水素吸収の結果起る。

第 3 部 Ni 鋼の各組織の水素浸透度

1. ま え が き

水溶液から金属隔膜を通して発生する水素の通路は次の 4 過程を経る。

- (1) 金属表面での水素の還元
- (2) 金属による吸収
- (3) 金属を通じての拡散
- (4) 出口側から水素の逃出

拡散が水素通過量を左右する。水素の移動は金属内の濃度勾配に比例するので入口側と出口側の濃度に支配される。ある電流密度において実際に金属に入る水素の割

合は小さくて非常に金属の表面状態に影響される。実験状態ははっきり定められていないので水溶液中における滲透試験結果から求めた拡散常数は不正確である。本調査では溶解度および滲透度と各種組織との間に関係があるか否かおよび各種計算方法が一致するか否かを決定することが重要課題である。滲透度 ($\text{ml H}_2/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$) は次式であらわされる。

$$P = D \cdot (C_1 - C_0) / d$$

ただし D = 拡散常数 (cm^2/sec)

C_1, C_0 = 入口, 出口の水素濃度 ($\text{ml}/\text{cm}^3 \text{ Fe}$)

d = 金属の厚さ (cm)

出口において水素の溶解度を微小と仮定すれば水素圧力は 0 に近づき滲透度は次式となる。

$$P = D \cdot (C_1/d)$$

C_1 は同じ材料と状態での試験で求めた 飽和溶解度と同一にとっても良いであろう。拡散度は金属を通るガス量が一定率になるまでの時間から決定できる。実際には金属の出口でガスの放出が 0 から漸次増加し一定率に達する時間 t を計り次式で算出できる。

$$D = d^2/6t$$

この方法は前に水素濃度を決定したときと同程度の不確実性を含む。陰極通電を始めてから安定状態に達するまでの時間は表面状態に影響され、表面状態の影響は評価することも調節することも困難である。

2. 実験方法

実験した材料は 0.04% C, 10% Ni 鋼, 30% Ni 鋼である。Ni 鋼はいずれも水素吸収および破壊試験に用いたものと同一材料である。熱処理は 900°C で空中で加熱し前に述べたのと同様の方法で冷却して各種の組織を得た。炭素鋼は冷間圧延して 900°C で焼鈍して使用した。

熱処理で生じた酸化物を化学的または機械的方法で除去した後電解研磨を行なった。電解液は氷酢酸に 5% 塩素酸 (70% HClO_4) を混じた液である。 15°C で 5 min, $0.4 \sim 0.5 \text{ A}/\text{in}^2$ の電流を通じて光沢のある清浄な表面を得た。隔膜式の実験装置を使用した。その装置を第 30 図に示す。主として Darken と Smith¹⁸⁾ の用いたものと同様であるが

第 30 図 水素滲透試験装置

試験片は直径 $2\frac{3}{4}$ in, 厚さ 0.0625 in 以下の平らな円板で有効暴露面積は 2.4 in^2 である。電解液はガラス管に

入れる。白金金網を電極とし試片を陰極として接続した。試片の下側はブチルフタレートを入れた圧力計に接続され、その液の高さを目盛管で読む。試験を始める前真空ポンプを使用して試験装置が漏洩しないことを確認した。表面の清浄を確保するため 1:3 硝酸液中に 30 ~ 60 sec 浸漬し蒸留水で洗ってアルコールで乾燥した。その後試験片と保持器を圧力計に接続し周囲温度と等しくなるまで放置する。容器の温度と同じ温度にした 4% 硫酸を 150 ml ガラス容器に注入する。圧力計の水準が安定した後 P-CS_2 液を 5 滴滴下する。次いで 6V 電池から通電して通電後の時間を測る。電流は 300 mA に保持する。この場合電流密度は $125 \text{ mA}/\text{in}^2$ に相当する。初め圧力計高さは 1 hr に 10 回計測し曲線の傾向がわかった後は回数を減じた。温度調節装置を設けてないので試験温度は $21 \sim 27^\circ\text{C}$ 範囲の常温であるが 1 回の試験では温度変化は $2 \sim 3^\circ\text{C}$ であった。圧力計読みをとるつど温度を記録した。予備試験は電解研磨しない冷間圧延鋼で行なった。 P-CS_2 毒物の影響を第 31 図に示す。最初毒物のため圧力計高さを急激に増すが、毒物の影響は長く続かないで上昇度が小さくなる。さらに毒物を添加すれば 30 sec 後には上昇度は初めより高くなる。毒物の影響を量的に決定するため水素の流れが安定状態に達した後毒物の既知量を 4% 硫酸に加えて試験を行なった。ある量の毒物を加えて影響を計り、次いで滲透度が元の値に落ちた後増加した量の毒物をさらに加えた。3 種の異なった量の毒物を加えた成績を第 32 図に示す。毒物は曲線が水平線と交わる点で加えた。1 滴の毒物は第 31 図の曲線の最後の部分と同程度に滲透度を増加する。3 滴の毒物は滲透度を少し増加するが 10 滴加えても滲透度は 3 滴の場合とほぼ同様である。この結果から後の試

第 31 図 陰極通電水素滲透に及ぼす毒物の影響

の既知量を 4% 硫酸に加えて試験を行なった。ある量の毒物を加えて影響を計り、次いで滲透度が元の値に落ちた後増加した量の毒物をさらに加えた。3 種の異なった量の毒物を加えた成績を第 32 図に示す。毒物は曲線が

第 32 図 毒物添加量の水素滲透度に及ぼす影響

験では毒物の量は5滴とし、試験時間が2, 3 hr より長くなるときはさらに毒物を添加した。

3. 実験結果

第33図は各種材料の水素透過度を示したものである。

第33図 各種鋼の水素透過度 (125 mA/in²)

た冷間圧延鋼 1020 で得た成績と一致している。30% Ni オーステナイト鋼は最低の透過度を示す。10% Ni マルテンサイト鋼の透過度を第34図に示す。これは10% Ni

第34図 表面処理の水素透過度に及ぼす影響

フェライト鋼 (低炭素鋼の冷間加工と焼鈍した組織の場合とは反対の傾向) よりも小さい。これはまた 10% Ni マルテンサイト鋼とフェライト鋼の水素吸収試験の時にも差を生じている。第34図には同じ試験片で異なった試験を行なった結果を示してある。初めの実験結果の曲線 15a は表面を電解研磨しエッチしていないものである。15b は 15a の試験終了 15 hr 後表面を硝酸でエッチして行なった。15c はこの試験終了後試験片を水洗しアルコールで乾燥して 5 day 後試験を行なった。安定状態に達した後の透過度には大した変りはないが安定状態に達するまでの時間が相当異なっていることがわかる。残りの試験は全部 30% Ni 鋼について行なった。材料が少ないので全部同じ試験片を使用した。オーステナイト組織に対する前の成績を再検討するため 900 °C で 1/2 hr 加熱し水冷焼入れした。酸化膜を研磨布で取除き電解研磨して厚さを約 0.052 in とした。このエッチしてないオーステナイト鋼を再試験したが成績は第 33 図に示したものとほぼ同様であった。ただ最初の上昇がやや早い。再三熱処理した

最高の透過度は 10% Ni フェライト組織の場合である。再現性は 2 本の曲線で示した通りきわめて良い。冷間圧延した低炭素鋼は次に高い透過度をもっているが、焼鈍した状態では透過度はきわめて低くなる。これは Darken と Smith¹⁸⁾ が焼鈍した

フェライト鋼 (低炭素鋼の冷間加工と焼鈍した組織の場合とは反対の傾向) よりも小さい。これはまた 10% Ni マルテンサイト鋼とフェライト鋼の水素吸収試験の時にも差を生じている。第34図には同じ試験片で異なった試験を行なった結果を示してある。初めの実験結果の曲線 15a は表面を

表面の状態をととのえるため、さらに電解研磨して厚さを 0.042 in とし硝酸でエッチして再試験を行なった。1 hr で圧力計読みは 7 cm 上昇したが、次に 9.3 cm 上昇させるには 4 1/2 hr を要した。さらに 73 hr まで試験を継続したが圧力計読みはそれ以上変化しなかった。この試験の後で液体空気冷却してマルテンサイトに変態させた。変態前の硬度はロックウェル B 50 で変態後は B 97 (C 17) であった。この試験片の透過度を第35図の 18a に示す。6.32 hr 後圧力計を外し通電はそのまま

第35図 30% Ni マルテンサイト鋼の水素透過度

継続し翌朝再び圧力計を接続した。その成績を同図 18b に示す。両曲線とも a 点で毒物を添加したがほとんど影響がなかった。この試験を 8.4 hr で終った。試験片を水洗しアルコールで乾燥して 5 day 後表面に手を加えないで透過試験を行なった結果を 18c に示す。あらゆる注意を払

ったにもかかわらず 18a と 18c は定常状態に達する前に曲線に降下部を生じた。この圧力計読みの低下の理由は不明である。

4. 総括

30% Ni オーステナイト鋼と炉冷アームコフェライトは最低の水素透過度をもっている。これはオーステナイト²⁷⁾材と焼鈍材¹⁸⁾に対する他の実験者の結果と一致している。10% Ni と 30% Ni のマルテンサイトと冷間圧延したアームコフェライトは同程度の中間の透過度である。これは冷間加工したあるいは内部応力を持った組織は焼鈍したものよりも高い透過度を持つと言う予想と一致している。10% Ni フェライト鋼が一番高い透過度を持つことは全く予期に反した。これは焼鈍した材料であるから低い透過度を持つものと予期していた。しかし Ni の添加が焼鈍の効果をなくしてしまったものであろう。10% Ni フェライト鋼の透過度が高いのにマルテンサイト組織のときの透過度が低いのは説明困難である。Nosyreva²⁷⁾ は 0.8% C マルテンサイト鋼の透過度が同鋼の焼鈍したものより低いことを報告している。とにかくこれらの試験は組織が透過度に大きな影響を持っていることを示している。拡散常数 D は定常状態に達するまでの時間、もっとははっきり言えば定常状態の透過度曲線を外挿して時間軸と交った値によって算出される。この時間は表面状態で異なるから各々試験成績の中最小の時間を用いる。拡散常数は 125 mA/in² の電流密度で修

第7表 拡散計数

組	織	$C_s(\text{ml/g})$ (125mA/in^2)	滲透度 (cm/hr)	滲透度 $\times 10^7$ $\text{ml/cm}^2/\text{sec}$	$D=\text{Pd}/C_s$ $\text{cm}^2/\text{sec}\times 10^7$	$D=d^2/6t$ $\text{cm}^2/\text{sec}\times 10^7$
10% Ni	マルテンサイト	0.13	13	28.5	24	30
10% Ni	フェライト	0.13	50	110	90	17
30% Ni	マルテンサイト	0.30	10	22	6	2.6
30% Ni	オーステナイト	0.13	(2)	(4.4)	(4)	—
鉄, annealed		0.50	2	4.4	1	20
鉄, cold worked		—	16	35	—	16

正された滲透度と飽和水素濃度との関係からも算出されている。水素の安定した滲透度の単位は $\text{cm}^3/\text{cm}^2/\text{sec}$ 、隔膜の厚みは約 10^{-1}cm として水素飽和濃度の単位は $\text{ml}(\text{H}_2)/\text{cm}^3(\text{Fe})$ とする。拡散常数は

$$D=24\times 10^{-8}\cdot [P(\text{cm/hr})/C_s(\text{cm}^3/\text{g})]$$

算出値を第7表に示す。多くの因子が滲透度を減ずるであろうが、真の値より増加させるような因子はないので最大の滲透度がある金属の真の滲透度としてとった。時間線分法によって求めた拡散常数は信頼性に乏しい。第34図の10% Ni マルテンサイト鋼の例では表面処理の相違によって拡散係数は5倍も異なることを示している。最低のDは電解研磨のときに、最大のDは食刻したときに得られた。後者の場合は表面を水素で過飽和するためかも知れない。滲透度から算出した拡散常数は吸収度試験から求めたものよりも1桁程度大きい、電流密度も滲透度試験の方が1桁以上大きいことおよび飽和溶解度に対する修正が不適当かも知れないこと等を想起しなければならない。滲透試験に用いたのとほとんど同じ電流密度 100mA/in^2 で試験した吸収実験の唯一のデータからDを算出した値は10% Ni マルテンサイト鋼に対していずれも等しく $D=24\times 10^{-7}\text{cm}^2/\text{sec}$ である。 2mA/in^2 の電流密度の吸収実験のデータから得た拡散常数と 125mA/in^2 の滲透度試験で得たものとの比較で

は後者は前者の値 $2.4\times 10^{-7}\text{cm}^2/\text{sec}$ の10倍である。滲透度は飽和溶解度と拡散常数との積に比例する。ゆえに焼鈍した鉄は最大の溶解度を持っているが拡散常数が小さいので滲透度は最小の値を示している。溶解度と拡散度は焼鈍鉄や軟鋼の特性である水素ふくれに関係がある。Ni 鋼は高い滲透度を持っているのでふくれは特別の場合の外起らない。冷間圧延軟鋼についても同様のことが観測されている。この実験でも表面活性剤 CS_2 の影響はきわめて大である。

5. 結 論

前の溶解度の研究と同様に滲透度の資料から算出した見かけの拡散常数は組織、金属面の化学的状态、合金の組成等に大きく影響される。一般に滲透度の実験から求めた値は吸収実験のデータから求めた値より1桁大きい。現在のところDの見かけの変化の原因は良くわかっていない。Dが組成に無関係であると言う仮定は水素濃度が低くても正しくない。またDは濃度の単なる関数ではなく水素吸収による内部変化の結果として時間によっても影響される。見かけの滲透度は10% Ni フェライト鋼が最大で焼鈍鉄および30% Ni オーステナイト鋼が最小である。フェライトやオーステナイトがマルテンサイトに変われば冷間加工鉄と同じ程度の中間滲透度となる。

(次号に続く)

技術トピック

腐食性薬品の安全取扱法

腐食性薬品の積込、輸送、積卸、取扱いに対しての安全取扱法について簡単に述べよう。

腐食性薬品の取扱いに当ってはその性質を熟知していることが大切である。製造業者は安全に対する技術的注意を与え、明瞭に内容物、取扱注意事項、応急処置法を記述した貼紙をつけるなどの処置を行ない、詳細な安全取扱説明書を使用者に与える必要がある。安全操業には取扱者の訓練、安全作業手順の選択、保護具の使用が三大要件である。安全操業のためには施設を改善するのが最もよい。液体を輸送するにはカーボイによるよりも管路によるのが安全である。カーボイは液をあけると危険であるから機械的に行なう施設をした方がよい。皮膚、顔、眼、肺、手足などを保護するため保護衣、手袋、長靴、眼鏡などを着用し、危険ガスのあるときは給気装

置、排気装置などに注意する必要がある。

W. A. Heath: *Corr. Prev. Contr.*, **6**, No. 9, ii~vi (1959) Sept. (E. F.)

クイーン・エリザベス号の安定機の防食

船の安定機は荒天のさい船の動揺を止めるために用いられるので、非常に密着性のすぐれた強い塗装でもシート状になって剥離しやすい。そのうえ短期間の入渠中に塗装しなければならないため種々の難しい問題がある。クイーン・エリザベス号の場合入渠中に安定機は清水で洗浄して塩気を除き、次いで塗膜を火焰清掃する。火焰掃除後まだ安定機が熱い間に刷毛塗り Debecote を5回塗装した。Debecote は2液に分けて保存され、使用前に混合する塗料である。非常に耐水性に富み、乾燥が早く密着性が良く、使用実績はきわめて良い。

Corr. Prev. Contr., **6**, No. 10, 56, 68 (1959) Oct. (E. F.)