鋼の酸洗脆化並に脆化防止劑に就いて (第 1 報) (II)

三 井 三 郎*

Saburo Mitui: On the Acid-brittleness of Several Steels (1st Report, Continued).

(c) 抗 張 試 験

我々は屈曲試験に依り、定性的ではあるが A 及び B なる合金鋼が酸洗により脆化するためには、酸溶液中の S²⁻ の濃度が決定的な役割をするといふことを知り、且つ S²⁻ の入った脆化は酸洗脆化の際の極端なる現れであると云ふことを述べた。然し屈曲試験にてはその脆化度を定量的に知ることは出来ないで従つて従來の他の研究者の結果と相關づけることは勿論出来ない。H₂S の入った際に見られた猛烈なる脆化より見れば、たとへ脆化に鈍感であるといはれる抗張試験にても、明らかに脆化度を知ることが出来ようといふ意味から、次にこの抗張試験を選んだのである。

[a] 實 驗 操 作

(1) 試験鋼種並に調製 使用せる鋼は第 20 表に示せる

第 20 表 酸洗の使用鋼化学組成

	C	Si	Mn	P	S	摘 要
純 鐵	0.01	trace	0.10	0.004	0.024	Rimmed Steel
市販 0.1% C 鋼	0.12	0.13	0.52	0.044	0.052	
0.1% C 鋼	0.13	0.21	0.53	0.033	0.022	
0.4% C 鋼	0.43	0.28	0.51	0.009	0.006	Killed Steel
A 特殊 Si-Mn 鋼	0.35	1.00	1.10	0.020	0.015	
B 特殊 Ni-Cr 鋼	0.30	0.25	0.70	0.020	0.020	
特殊 Cr-Mo 鋼	0.34	0.23	0.47	0.022	0.018	
特殊低 Ni-Cr 鋼	0.28	0.26	0.79	0.020	0.010	

が如くであり、この中純鐵と市販軟鋼の 2 種は Rimmed 系の鋼であり、他の 2 種の 0.1% C 及び 0.40% C の炭素鋼は鹽基性電氣爐にて熔製せる Mn-Si-Al にて充分に鎮靜せる鋼であり、又合金鋼の A, B は前記の屈曲試験に於て使用せると同じく酸性平爐 Mn 法にて熔解し Mn-Si にて充分に脱酸せるもの、合金鋼の他の 2 種は鹽基性電氣爐にて熔製せる Mn-Si-Al にて充分に脱酸せるものである。

試料は凡て同一鋼塊より採取せるものであつて充分に鍛造壓延後 15mmφ×100mm のものとなし、これを所要の熱處理をなして後直径 9.9mm、標點距離 35mm の抗張試験片を造つた。このものゝ端部に附着せるスケールは場合に依りグラインダーにて取り去り且つ酸洗前には

凡て充分にアルコール、エーテルにて試片を清淨となした。

(2) 酸洗操作並に使用酸溶液及び藥品 凡て屈曲試験の際と全く同様である。但し鹽酸、硫酸は特に示さざるもの以外は凡て化學用のものを使用して居る。

[b] 實 驗 結 果

(1) A 及び B 鋼についての試験結果 (i) 鹽酸、硫酸のみの酸洗脆化 屈曲試験に於ては我々は鹽酸、硫酸のみに於てはその酸の濃度、酸洗時間等の各種の條件を變へて酸洗しても、A 鋼にても B 鋼にても脆化が見られなかつたと述べたが、屈曲試験は既述の如くその絶対値が不明なる爲少量の脆化については勿論不明であつた。従つて斯かる特殊鋼は單なる鹽酸、硫酸中では確實に脆化は起らぬものであるやを知る目的にて、先づ A 鋼及び B 鋼をもつて試験を行つた。B 鋼についての結果は第 12、

第 12 圖 B 鋼の HCl 10%, H₂SO₄ 5% 及び 10% 中に於ける酸洗結果 (室温 20°, FeS 添加せず)

第 16 圖 B 鋼に對する酸洗脆化に於ける脆化促進劑の影響 (HCl 5% 中室温 48 hr 酸洗)

13 圖に見られる如くであつた。即ち第 12 圖は抗張力 117kg のもの HCl 10% 及び H₂SO₄ 5%, 10% にて 72 時間までの結果を示し、第 13 圖は HCl 5% 中に抗張力の變つたものゝ酸洗脆化を示す。二三の割れだとか長時間の酸洗のため侵蝕の大であつたものゝ例外を除き、延びも絞りも變化なく、又抗張力も變化なく凡ての試片の價は可成りよく一致して居る。破斷狀況を示す寫眞 3, 4

* 住友金屬工業株式會社製鋼所研究部

より明瞭なる如く強度の酸洗を受けたものも元の試片同様菊目で切斷して居る。例へば 72 時間の H_2SO_4 10% には侵蝕大であつて、その徑は 9.9mm のものが 6mm

延びも變化なく又破斷狀況も寫眞 5 より見られる如くとへ強く酸洗を受けその徑が著しく小さくなつたものにも立派に菊目に切斷して居る。

第 13 圖 FeS を添加せざる際の各種の熱處理をせる B 鋼の酸洗結果
酸洗條件 HCl 5%/3L 室温 (20°).

即ちこゝで、はつきり斯かる特殊鋼に於てはその試片の熱處理、酸の種類、濃度時間の如何に拘ら

第 14 圖 A 鋼の HCl 5% 中に於ける室温酸洗結果
第 15 圖 A 鋼の H_2SO_4 5% 中に於ける酸洗結果

寫眞 3 590° に焼戻せる特殊 Ni-Cr 鋼 (A) の酸洗後破斷面 HCl 10%, H_2SO_4 5% 及び H_2SO_4 10% 中に室温 (20°) 酸洗せる結果

にまで下つたのであるがその抗張力、延び、絞りが變化しないばかりでなく立派に菊目で破斷して居る。同様に A 鋼について行つた結果も第 14, 15 圖に依つて知られる如くこの單なる鹽酸、硫酸の酸洗に依つては抗張力も

寫眞 4 各種熱處理せる特殊 Ni-Cr 鋼の酸洗後の破斷面
HCl 5% 中に室温 (20°) 酸洗結果

ず單なる HCl, H_2SO_4 溶液中では脆化は起らないと斷言せられるであらう。

(ろ) 脆化に及ぼす酸溶液中の諸物質の影響 酸溶液中の諸物質が B 鋼の酸洗脆化に對して如何に影響するかについて FeS 以外の各種物質を酸溶液中に添加せる際の 5% HCl 中に常溫にて 48 時間酸洗せる實驗結果を第 16 圖及び寫眞 6 に示す。結果より知られる如く燐鐵

を加へたるものが脆化をやゝ強く起して居る。金属 Se や As も同様に脆化を促進すると考へられるが、この實驗は常溫で行はれたるがため、これ等 As, Se の酸への

角繰返し實驗せる結果も同様に抗張試驗に於ては全然影響なく屈曲試驗に於ては脆化を起した。

從つて Pb⁺⁺ 及び Hg⁺⁺ に依る屈曲試驗において見ら

れる脆化は S' のそれとその機構が異なるものと考へられる。然し何れにせよ酸洗脆化に於ての Pb⁺⁺ 及び Hg⁺⁺ の影響は小さい。同様なことが 1% HCl 中 70° にて 4 時間酸洗せる第 17 圖及び寫眞 7 の A 鋼の酸洗の結果よりも言はれる。

常溫では Se, As 等は HCl に侵されることが小さいことを考慮してこの際には 70° にて 4 時間酸洗を行つた

のである。

圖より知られる如く、この際にも燐鐵を加へた結果は前 B 鋼の常溫の結果と同様に脆化した。As でも脆化が起つて居る。然し Se では脆化は見られなかつた HgCl₂、醋酸鉛を加へ

第 27 圖 A 鋼の脆化に對する諸物質添加の影響
HCl 5% + FeS 3g/L 室溫 48hr 酸洗

第 17 圖 A 鋼の脆化に對する諸物質の影響
HCl 1% 中にて 70° 4 hr 酸洗す

た結果も脆化に影響しなかつた。この際 CuCl₂ を加へたものが第 17 圖より知られる如く一寸變な結果を示したが、これは決して水素が入つて脆化を起したものでないことは試片が菊目で破斷して居ることよりも知られる。

(は) H₂S の飽和溶液中に於ける脆化 B 鋼についての HCl 5% + FeS 3g/3L 中の常溫酸洗結果は第 21 表第 18 圖に見られる如くである。燒戻溫度の低い程從つて抗張力の大きな程脆化出現速度も大であり、且つ脆化度も大きい。抗張力も 131 kg/mm² (520° 燒戻) 及び

寫眞 5 特殊 Si-Mn 鋼 (M1 = 抗張力 115 kg/mm², M5 = 130 kg/mm²) の酸洗後の破斷面 HCl 5% + H₂SO₄ 5% 中に室溫 (20°)

寫眞 6 特殊 Ni-Cr 鋼の酸洗脆化に及ぼす酸溶液中の諸物質の影響
各種物質 6g を HCl 5% 3L 中に添加して室溫に 48 hr 酸洗せる結果

溶解度は小さかつたことによるものであらうか、兎も角結果は明瞭ではなく破面も燐鐵を加へたものの以外は菊目であつた。この際稀異な事柄は醋酸鉛及び HgCl₂ の影響であつて屈曲試驗においては明瞭に脆化を引起したものであるがこの際には全然その影響は見られなかつた。これが如何なる理由に依るものか判然としませんが、兎も

寫眞 7 特殊 Si-Mn 鋼(A)の酸洗脆化に及ぼす
酸溶液中の諸物質の影響
各物質 6g を添加せる HCl 5% 3L 溶
液中に 70° 4hr 酸洗せる結果

第 21 表 特殊 Ni-Cr 鋼の酸洗脆化出現速度
酸洗条件 HCl 5% + FeS 3g/3L 室温 (20°)

試片 番號	熱處理	酸洗時 間(hr)	降伏點	抗張力	延び	絞り	破 斷 状 況
B 21		1/2	106.6	118.2	20.3	59.5	Rd B
22		1	109.0	118.2	18.6	50.0	F. B
23		2	109.0	118.4	9.4	17.4	Fsh A
24	850°→	4	107.8	114.4	7.7	19.2	Fsh SA 小白點
27	油焼入	8	—	107.8	13.7	31.4	FSA 白點
29	590°→	16	—	105.0	4.6	11.8	Fsh SC „
30	油戻	24	—	105.1	3.4	11.8	Fsh SB „
31		48	—	104.0	3.7	13.7	F. g. A „
32		72	—	104.6	2.9	11.8	Fsh C „
Blank			106.6	117.2	22.3	59.5	Rd A
143		1/2	120.8	131.2	17.7	54.2	Rd B
144		1	—	122.2	2.0	6.0	F. C
146		2	—	122.2	2.0	6.0	F. C 白點
148	850°→	4	—	107.8	2.0	9.9	Fsh C „
149	油焼入	8	—	108.0	1.7	6.0	F. g. A „
151	520°→	16	—	102.4	2.9	9.9	Fsh SC „
152	油戻	24	—	98.8	1.7	2.0	Fsh SA „
153		48	—	93.6	1.4	7.9	F. g. A „
154		72	—	92.4	2.3	9.6	Fsh B „
Blank			120.8	130.4	19.1	52.8	Rd „
18		1/2	91.0	101.4	22.3	65.7	FB
19		1	88.4	100.0	21.1	63.3	Rd B
25		2	87.0	96.8	17.4	54.2	FB
26	850°→	4	91.0	100.0	18.6	59.5	Fsh B
28	油焼入	8	87.0	99.4	14.3	36.3	Fsh SB
33	660°→	16	84.4	97.6	10.6	29.7	Fsh SA
34	油戻	24	84.4	98.0	4.6	9.9	„
37		48	81.8	93.8	13.1	33.1	Fsh SB
38		72	87.0	96.8	8.0	19.2	Fsh C 白點
Blank			84.4	97.2	24.6	68.0	Rd

第 18 圖 B 鋼の脆化出現速度 (HCl 5% + FeS 3g/3L
室温にて酸洗せる結果)

117kg/mm² (590° 焼戻) のものは酸洗により可成り強く低下し降伏點も消失するが 100kg/mm² (660° 焼戻) のものは低下して居らないし降伏點も消失しない又その破斷の狀況は寫眞 8 に見られる如くであつて 130kg のものに於て特に強く白點狀缺陷の出現を見る。

脆化出現の速度は延び絞りより見れば驚くべき程速かであつて、たとへ前記透過速度の結果は吸収速度を示すものではないとも言はれようが然し少くとも、この B 鋼の厚さ 5mm の内部まで擴散して來るに室温にて約 20 時間を要したのである。従つてこの 9.9mm φ の抗張試片に於ても中心まで水素が飽和するには約 20 時間を要するものとも考へられたにも拘らず 520°, 590° 焼戻の試片の結果に明瞭に見られる如く、1 時間の酸洗にて延びも絞りも完全に悪化して居る。

滲炭鋼の抗張試験に於て試片は中心まで滲炭せられなくとも單に數耗の深さまで滲炭せられたるのみで焼入後はその延び、絞りの完全に低下することは周知である。従つて水素の際にも延び絞りが悪化するためには何も中心まで一様に富化する必要はなく或る程度の深さまで水素が富化するのみにて充分であり従つて斯かる短時間にて猛烈な延び絞りの低下が起り又同様な理由より屈曲試験の際の著しく速かなる脆化の出現は起つたものと考えゐるのが妥當であらう。事實 Bardenheuer & Ploum は炭素鋼の電解酸洗して脆化したものを繰返し屈曲試験を行ひ、脆化は極く少量の水素にて且つ非常に速かに起る事並に低炭素鋼の短時間酸洗せるもの、破面の觀察の結果表面に水素富化の zone が明瞭に認められ且つこの zone は放置に際し内部に迄擴散することを、更にこれが内部に迄一様に擴がる間屈曲回數は一定であつたといふことを報告して居る。即ち延び絞りより見る脆化水素の

関係は全體の水素含有量によつて規定せられるものでなく單に表面層の水素の濃度のみによつても規定せられると見るべきであらう。

寫眞 10 各種の熱處理をせる特殊 Ni-Cr 鋼 (B) の HCl 5% + FeS 3g/3L 中室温 (20°) で酸洗脆化せる破断面強く脆化せる特に長時間酸洗せる焼戻温度の低いものによく出現せる白點狀の缺陷を示す

然るに滲炭試片の抗張力は浅い表面の滲炭によつては大なる影響を受けない。従つて酸洗脆化による抗張力の低下は試片に完全に水素が飽和するまで進行すると考へられる。結果もこの事實を裏書き透過速度より豫想せられた水素の飽和時即ち約 24 時間まで低下は進み、以後變化はなくなつた。白點狀の缺陷の出現もこの抗張力の低下と大體比例して居る様に見える。寫眞よりは餘り明瞭でないが然し破面觀察の結果では明らかに短時間の酸洗にては白點は周縁にのみ現れるが酸洗時間の進むに従つて中心にも發生して来る。

延び絞りより見たる脆化の一つの稀異なる現象として一度強く脆化したるものが酸洗時間の進むにつれて少しく改良せられるといふ結果が起つたこの事は圖より知られる如く熱處理の異なる三つのものに何れも斯かる事が起つて居るし、又後述する他の鋼種にても同様に認められる。これが如何なる理由によるか不明であるが Houdremont & Schrader⁽²¹⁾ は高温度にて水素吸収せしめた Ni-Cr 鋼の常温より -80° までの低温度の抗張試験の際水素含有量の多い程試験温度が低下するに従つて一度延び絞りが強く上昇し再び低下するといふことを述べたが、この事と

著者の實驗の結果とは何か相關係する様に思はれる。次に 590° 焼戻 (117 kg/mm²) の抗張力の試片を用ひて FeS を加へたも際の HCl 5% の際の 70° 及び 50°, H₂SO₄ 1%, 5% の 70° に於ける酸洗

實驗の結果は第 22 表及び第 19 圖に見られる如くであつて、前實驗と同様に且つ温度が高いだけ更に速かに即ち約 10 分にて可成り著しい脆化を起す。

脆化の程度より言へば H₂SO₄ 1%, HCl 5%, H₂SO₄ 5% の順に脆化は強くなり又 HCl 5% のものでは 70° のものより 50° のものゝ方が脆化は大きい。且つさらにこの結果を前の常温の結果と比較すれば常温のそれは更に 50° のものよりも脆化度の大きなことが特に延びより知られよう。又抗張力の減少の仕方も酸洗温度の低下ととも強く現れて来るし降伏點は 70° の酸洗にては H₂SO₄ 5% の 1 時間酸洗の際の結果を除けば明らかに存在するが酸洗温度が低くなる

第 22 表 B 鋼の脆化出現速度
酸洗條件 HCl 又は H₂SO₄ + FeS 3g/3L
液温 70° 及び 50° 試片熱處理 850° →
油焼入 590° → 油戻

試片 番號	酸及び温度	酸洗時 間 (hr)	降伏點	抗張力	延び	絞り	破 斷 狀 況
B 60	70° HCl 5%	1/6	107.8	117.2	14.0	39.5	Fsh B
61		1/2	107.8	117.2	11.7	33.1	FshSB FW小
62		1	111.8	117.6	8.6	19.2	FshSB FW小
63		2	105.2	111.4	8.3	19.2	Fsh SB
64		4	107.8	117.2	18.0	44.1	FA
65		6	106.3	114.2	8.6	25.5	Fsh B
66		8	99.3	109.7	9.4	37.5	Fsh B
74	70° H ₂ SO ₄ 1%	1/6	105.2	119.8	19.7	52.8	FB
76		1/2	106.1	118.5	11.4	26.0	FB
75		1	97.3	115.9	16.3	43.4	FB
77		2	108.0	115.0	10.6	25.0	FB
81	70° H ₂ SO ₄ 5%	1/6	107.9	113.0	10.6	17.4	Fsh B
83		1/2	110.4	117.2	6.6	11.8	Fsh C
84		1	—	111.0	0.8	11.8	Fsh
85		2	93.0	111.9	2.0	14.1	G. F. C
90	50° HCl 5%	1/2	106.6	115.0	8.9	13.7	Fsh B
91		1	104.0	112.8	6.3	15.5	FSB
92		2	105.0	113.0	7.7	13.7	Fsh SA 割
93		4	—	108.6	3.4	7.9	Fsh SB
103		6	—	105.4	3.4	13.7	Fsh C 白點
104		8	106.6	112.0	5.1	15.5	Fsh SB
Blank			106.6	117.2	22.3	59.5	Rd

(21) Ed. Houdremont, H. Schrader, Tech. Mitt. Krupp Forsch., (Ber.) 4 (1941), 89.

に従つて消失する。この酸洗温度の上昇とともに脆化度の小さくなることはいふことは温度の高い際には時間が短かつたといふことによつてのみは説明せられないであらう

理を變へてその熱処理と酸洗脆化度との関係を常溫 1% $H_2SO_4 + FeS\ 3g/3L$ 中に酸洗して求めた結果は第 21 圖、第 23 表に示せる如くであつた。この結果でも明らか

第 19 圖 B 鋼の 50° 及び 70° に於ける酸洗脆化の結果

FeS の入らざる際には 70° の $HCl\ 5\%$ 溶液中にて猛烈なる酸洗をしても脆化しないことも同様に第 19 圖より知られよう。この際長時間の際に絞りが低下したがこれ等では猛烈なる孔腐蝕が起つたのであつて酸洗のために脆化したのでないことは破面より確められた。

同様なことは A 鋼についても言はれる。その $HCl\ 5\% + FeS\ 3g/3L$ 中に於ける常溫酸洗の際の脆化出現速度は第 20 圖及び寫眞 9 に示す如くであつた。この際にも元

第 20 圖 A 鋼の酸洗脆化 $HCl\ 5\% + FeS\ 3g/3L$ 室溫にて酸洗

の抗張力の大きなもの程抗張力も低下して居るが、然しこのもの、降伏點は消失しなかつたし、又白點狀の缺陷も見られなかつた。伸び絞りは圖より明らかなる如く約 2 時間より完全に低下を起して居る。さらに試片の熱處

寫眞 9 特殊 Si-Mn 鋼 A (M1 = 抗張力 115 kg/mm², M5 = 130 kg/mm²) の $HCl\ 5\% + FeS\ 3g/3L$ 中 室溫 (20°) にて酸洗せる破断面

なる如く元の抗張力の小さい程脆化度は小さく抗張力の低下も著しくないが約 130 kg/mm² 以上のもの即ち 600° 以下の焼戻の際には抗張力の低下が起り 400° 焼戻の際即ちその抗張力が 170 kg/mm² のものでは實に 50% 以上も低下を起して居る。又強く抗張力の低下したものには降伏點は消失した。この結果を前の同じ抗張力を持つ B 鋼のそれに比すれば脆化出現の速度といふ點よりも亦脆化度といふ點より見ても A 鋼は B 鋼よりも酸洗に鈍感であると言はれる。

然しこゝで兩鋼に於て特に著しい差異といふものは B 鋼では非常に明瞭な白點狀の缺陷が現れたが A 鋼では

勿論強く抗張力の低下したるものにおいて出現はしたが、その明瞭度はずつと落ちて居り且つ全般的に見て少かつた。このA鋼は白點に對し非常に鈍感なるものであり、B

鋼は鋭敏なものである。斯かる事柄が何等か我々の白點狀缺陷の出現度に關係する様にも思はれる。又さらにB鋼では抗張力は酸洗時間の進むに従ひ一樣に低下して行

第 21 圖 A 鋼の酸洗脆化に及ぼす各種熱處理の影響 H_2SO_4 1% + FeS 3g/3L 中に室温にて酸洗

第 24 圖 各種熱處理せる A 鋼試験片の酸洗脆化せしものと煮沸水中に於ける脆化の回復 H_2SO_4 1% + FeS 3g/3L 室温 48 hr 酸洗して脆化せるもの

つたが、A 鋼のそれは第 20 圖でも又第 21 圖にても明らかなる如く、酸洗時間の進むに従つて一度低下したものが再び上昇の傾向を示す。以上二つの差異が如何なる理由によるか不明であるが恐らく高温水素吸収について常に異狀性を強く示す Si によつて起つたものとも考へられる。

結局この H_2S の存在せる下に於ける酸洗脆化より次のことがいはれよう。即ち (1) 延び絞りより知らるゝ脆化は試験片が完全に飽和しないでも表面にある程度の深さまで富化する様な短時間にて既に著しく強烈に起る。(2) 破面には白點狀の缺陷が起るがそれは元の抗張力の大きな際に多い。又 B 鋼に起り易く且つ明瞭に現れ A 鋼には起り難く明瞭度はおちる。(3) 焼戻温度の低い従つて抗張力の大きなもの程酸洗によりこれが低下し、降伏點は消失するが焼戻温度の高い従つ

第 23 表 A 鋼の酸洗脆化出現速度 酸洗條件 H_2SO_4 1% + FeS 3g/3L 室温(20°)

試験片番號	試験片の熱處理	酸洗時間(hr)	降伏點	抗張力	延び	絞り	破斷狀況
A40-2	900°→油焼入	0	154.6	173.2	13.7	45.6	Cup B
40-3		1	—	117.0	—	7.9	G 首切
40-4		2	—	76.6	1.7	7.9	G "
40-5		4	—	81.2	—	4.0	G "
40-6	400°→油戻	8	—	78.6	1.7	6.0	G "
40-7		16	—	70.2	1.7	6.9	G.C
40-8		24	—	84.3	1.1	6.5	G.C
40-9		48	—	80.6	0.9	4.9	G 首切 孔腐蝕
50-1	900°→油焼入	0	132.6	147.6	15.1	44.1	FA
50-2		1	—	113.6	1.4	9.9	G 首切
50-3		2	—	133.6	1.4	9.9	G.C
50-5		4	—	121.8	2.3	11.8	G 首切
50-6	500°→油戻	8	—	109.8	1.4	11.8	G.C
50-8		16	—	116.2	2.0	8.8	G.B
50-9		24	—	87.3	—	4.2	G 首切
50-10		48	—	117.5	1.7	8.0	G "
55-1	900°→油焼入	0	130.0	143.2	15.1	47.1	Rd A
55-2		1	—	141.6	8.6	17.4	G.F.C
55-3		2	—	135.8	3.1	11.8	G.C
55-4		4	—	125.4	2.3	13.7	G.C
55-5	550°→油戻	8	—	104.0	1.4	11.8	G 首切
55-6		16	—	107.9	1.4	6.8	G.F.C
55-7		24	—	131.5	1.7	6.2	G.C
55-8		48	—	128.3	3.1	7.3	FSGA 孔腐蝕
60-2	900°→油焼入	0	114.4	128.8	17.1	52.8	Rd B
60-4		2	121.4	126.8	4.6	15.5	Fsh C
60-5		4	122.2	126.4	7.4	15.5	Fsh C
60-6		8	—	121.4	2.9	11.8	Fsh C
60-7	600°→油戻	16	—	107.3	2.3	12.9	Fsh SC
60-8		24	119.8	127.3	7.7	16.2	Fsh SC
60-9		48	118.1	126.7	8.6	22.0	FshSC 孔腐蝕
65-1	900°→油焼入	0	100.6	114.8	19.7	59.5	Rd A
65-4		2	101.4	113.0	21.4	56.9	Rd B
65-5		16	100.7	111.1	8.6	22.3	Fsh SB
65-7		48	99.6	110.6	17.1	39.8	Cup B 孔腐蝕
70-2	900°→空冷	0	83.2	101.8	22.6	59.5	Rd A
70-3		1	83.2	100.6	21.7	59.5	Rd B
70-4		2	83.8	100.4	22.9	56.9	Rd B
70-5		4	86.4	99.4	18.0	42.6	FB
70-6	700°→空冷	8	85.0	100.2	18.9	44.1	FA
70-7		16	83.8	100.1	13.1	25.7	Fsh SB
70-8		24	84.5	101.0	12.6	36.9	FB
70-9		48	81.3	97.3	16.6	36.2	FshGB 孔腐蝕

て抗張力の小なるものでは抗張力、降伏點に變化なく且つ白點狀の缺陷は現れない。(4) 酸洗の温度の高い程脆化度は小さい。(5) A 鋼は B 鋼よりも脆化し難い。

第 24 表 B 鋼の脆化回復
脆化処理 HCl5%+FeS 3g/3L 液温(20°)24hr
回復処理 煮沸水中に dip

試片 番號	試片 熱處理	煮沸時 間(hr)	降伏點	抗張力	延び	絞り	破 断 状 況
B 30		0	—	105.8	3.4	11.8	Fsh SB
44		1	—	110.4	6.6	11.8	Fsh SB FW 小
46	850°→ 油焼入	2	105.2	115.0	9.4	21.0	Fsh SA
47		3	104.0	113.0	7.7	21.0	Fsh SB
48	590°→ 油戻	4	104.0	114.0	14.3	34.7	Fsh B FW 小
49		6	104.0	117.4	20.3	50.0	Fsh A
51		8	105.8	117.6	11.1	29.7	Fsh A
52		10	107.2	116.4	14.3	34.7	Fsh A
Blank			106.6	117.2	22.3	59.5	Rd A
B152		0	—	98.8	1.7	2.0	Fsh SA
164		1	—	122.6	7.7	15.5	FSB
166	850°→ 油焼入	2	—	126.0	5.1	9.9	Fsh SB FW 小
167		3	122.2	127.2	10.3	22.8	Fsh SA FW 小
168	520°→ 油戻	4	—	124.4	4.9	13.7	Fsh SA
169		6	—	128.0	9.4	24.5	Fsh A
170		8	—	112.7	2.1	22.0	FA
172		10	120.8	129.6	14.3	34.7	FB
Blank			120.8	130.4	19.1	52.8	Rd
B 34		0	84.4	98.0	4.6	9.9	Fsh SA
100		1	84.4	97.0	16.9	50.0	FA
101	850°→ 油焼入	2	87.0	99.0	20.6	56.9	Cup A
110		3	84.5	96.3	17.7	43.3	FSA
115	660°→ 油戻	4	84.4	96.0	35.7	63.3	FB
116		6	84.4	95.0	23.0	62.0	FA
117		8	87.4	98.4	20.0	60.8	Rd A
118		10	84.4	97.0	20.0	56.9	Fsh
Blank			84.4	97.2	24.6	68.0	Rd

第 22 圖 各種熱處理せる
B 鋼の煮沸水中に於ける
脆化回復
脆化処理 HCl 5%+FeS
3g/3L 室温 24hr 酸洗後
煮沸水中回復

第 25 圖 B 鋼の酸洗脆化
に及ぼす FeS 添加量の影
響
各種 FeS を添加せる HCl
5% 中の室温 24hr 酸洗
結果

(に) 脆化の回復 斯様に H_2S 飽和の状態にて脆化せしめたものは如何に回復するか既に屈曲試験の結果より抗張力 115kg/mm^2 になる様熱處理せる A 及び B 鋼は共に 100° に加熱すれば大體の回復は得られるが完全には回復しないと述べた。抗張試験にて B 鋼について求めたる結果は第 24 表及び第 22 圖に示すが如くであつて 520° 焼戻のものゝ 8 時間水中煮沸の際の一つの例外を除けば抗張力は大體において回復し且つ 590° 焼戻のものでは降伏點も現れて来る。然し延び及び絞りは殆ど回復したとはいはれないし又破断状況も酸洗前の試片のそれとは可成り異なつて居り、且つ引張り後の試片の外側には何れも無数の龜裂が出来て居つた。この結果より抗張力の大きなもの程脆化も強く且つ回復し難いといふことが知られる。

A 鋼の 117kg/mm^2 の抗張力のものについて行つた結果のうちの一例を第 23 圖に示す。實驗は室温にて HCl 5%+FeS 3g/3L 中に 4, 8, 16, 24, 48 時間酸洗し

第 23 圖 A 鋼の煮沸水中に於ける
脆化回復
脆化処理 HCl 5%+FeS 3g/3L 中
室温にて酸洗

て脆化せしめたものを回復せしめたが、この際酸洗時間の長短に拘らず結果は殆ど 24 時間酸洗脆化せしめたものを回復せしめた第 23 圖の結果と同様であつて可成りよく回復して居ることが知られる。回復時間の長いものは一般に菊目で切れたものが可成り多く現れて来た。即ち二三の例外を除き約 10 時間煮沸で殆ど回復するといはれよう。たゞし完全には回復はして居らぬ證據として破断後の試片の側面に龜裂が起つて居たものが可成りあつた。抗張力は第 23 圖の結果にも見られる通りであつた。勿論この實驗の際、酸洗時間の長いもの程抗張力がやゝ低下して居る様に見られたがこれは水素脆化といふ以外に恐らく酸洗時間の長い程溶解量が從つて試片の徑が小さくなつたといふことにもある程度基因して居るだらう。兎も角これ等の事柄を前 B 鋼のそれに比すれば A 鋼は B 鋼に比して回復し易いといふことが知れる。然しこの A 鋼においても抗張力が大になれば回復しないことは第 25 表及び第 24 圖の熱處理をかへ

第 25 表 A 鋼 の 脆 化 回 復
脆化處理 H_2SO_4 1% + FeS 3g/3L 室温 (20°) 48hr
回復處理 煮沸水中に回復

試片番	試片熱處理	煮沸處理時間(hr)	降伏點	抗張力	延び	絞り	破斷狀況
A 40-9	900°→ 油焼入 400°→ 油戻	0	—	80.6	0.9	4.9	G 首切
40-10		2	—	99.2	1.4	7.5	G. C
40-11		4	—	118.2	2.0	7.8	G. B
40-14		8	—	141.8	1.4	11.8	G. C
40-15		10	—	153.6	2.9	9.9	G 首切
Blank			154.6	173.2	13.7	45.6	Cup B
A 50-10	900°→ 油焼入 500°→ 油戻	0	—	117.5	1.7	8.0	G. 首切
50-11		2	—	130.2	2.6	16.1	Fsh G. B
50-12		4	128.0	142.7	6.6	22.0	FA
50-13		8	130.0	136.0	8.3	21.0	FA
50-14		10	126.0	136.0	8.9	22.8	Fsh A
Blank			132.6	147.6	15.1	44.1	FA
A 55-8	900°→ 油焼入 550°→ 油戻	0	—	128.3	3.1	7.3	FSGA
55-9		2	120.8	130.4	8.0	22.0	FA
55-10		4	128.0	136.0	8.0	18.0	Fsh G C
55-11		8	124.8	130.8	9.7	17.4	AF
55-12		10	122.4	131.4	11.1	24.5	FB
Blank			130.0	143.2	15.1	47.1	Rd A
A 60-9	900°→ 油焼入 600°→ 油戻	0	118.1	126.7	8.6	22.0	Fsh SC
60-10		2	115.4	128.1	11.1	23.8	Fsh SA
60-11		4	115.1	125.0	6.6	18.5	Fsh B
60-12		8	117.0	123.4	14.3	36.3	Fsh A
60-14		10	111.4	124.4	12.6	31.4	Fsh B
Blank			114.4	128.8	17.1	52.8	Rd B
A 65-7	900°→ 油焼入 650°→ 油戻	0	99.6	110.6	17.1	39.8	Cup B
65-8		4	97.9	112.4	18.9	49.1	Rd A
65-11		10	94.8	109.4	22.3	60.8	HCup A
Blank			100.6	114.8	19.7	59.5	Rd A
A 70-9	900°→ 空冷 700°→ 空冷	0	81.3	97.3	16.6	36.2	Fsh G B
70-10		2	81.9	98.8	19.7	47.3	FB
70-11		4	77.3	96.9	19.1	47.3	FA
70-12		8	78.0	93.8	20.9	51.4	FA
70-13		10	74.0	94.6	21.1	58.2	FA
Blank			83.2	101.8	22.6	59.5	Rd A

て造つた試片を脆化し回復せしめたる結果に明瞭に知られる。即ち 650° 及び 700° に焼戻せるものは 10 時間の煮沸にて大體延びも絞りも大體回復するが 600° 以下の焼戻のものゝ延び絞りは元の試片のそれに比すれば遙かに小さく、煮沸時間を更に續行するも到底回復するには到らないと思はれる。これ等のものは 400° 焼戻のものを除き降伏點も再現して来るが然し抗張力はたとへ回復する傾向にありとはいへ到底完全には戻らない。抗張力の小さいものにも亦抗張力が元にかへらざる様にも見受けられるがこれけ恐らく試片の溶解減量に又は孔腐蝕の起つたことによるものであらう。回復後の破斷狀況は

寫眞 10 に見られる如くであつた。

猶この A, B 鋼の脆化と回復とより B 鋼では白點狀の缺陷の出現する様に A 鋼では白點狀缺陷は明瞭でないが引張方向に直角にぼつくり切斷した脆化面の現れる様に脆化したるものは回復しないといふことが知られる。(ほ) 脆化に對する S'' の濃度及び脆化防止劑 酸溶液中の如何なる S'' の濃度よりこの B 鋼は脆化して来るかについて簡単に加ふる硫化鐵の量を變へて酸洗せる結果は第 25 圖に見られる如くであつて、結果より定性的ではあるが硫化鐵が 0.05g/3L 即ち S が 1L 中に 4 mg にて特に 130 kg のものでは既に完全に脆化を引起して居る。加熱爐中で出来るスケールは大體約 0.1% 近い S を含有して居るものである。従つて HCl 5% 溶液 1L 中にこのスケールが 3g 又は 0.03% S の鋼が 1L 中に 100g 溶解すれば脆化が起つて來るといふやうなことになるが實際にはこの實驗にても鋼はある程度溶解して居るし又酸洗の幾多條件によつて左右せられるのでその定量的關係は求められなかつたが、然し H_2S の酸溶液中の溶解度よりも知られる如く、非常な微量な S'' で脆化の起ることとは事實である。

次に脆化防止劑として HCl 5% 溶液に FeS 3g を添加したる上に酸性溶液中で不溶性の沈澱をつくる物質を添加して常溫 24 時間酸洗したる際の結果は第 26 圖の如くであつて CuCl_2 及び As_2O_3 を添加したものゝ試片の熱處理の如何に拘らず完全に脆化は防止されて居る。ゼリジンが脆化防止として有効であるといはれるが結果は第 26 圖及び寫眞 11 より知られる如く良くない。

Hg Cl_2 も醋酸鉛も Sn Cl_2 も同様であり且つ抗張力の大なる程 S'' の濃度に鋭敏であるといふやうな結果になつた。又 S'' を減少せしめる目的で H_2SO_4 溶液に KMnO_4 を常に色のついて居る程度に加へて酸洗した結果も又同様脆化して居らない。Pb⁺⁺ や Hg^{++} が單なる酸溶液中では少くとも抗張試験では脆化に影響のないことは前述の如くであつて従つて脆化は一つに酸溶液中に存在する S'' によつて促進せられるものであるといはれよう。

A 鋼についての試験結果は第 27 圖及び寫眞 12 に見られる通りであつた。B 鋼では Hg Cl_2 は脆化防止劑とならなかつたが A 鋼では完全に脆化を防止して居る。然し勿論 Hg Cl_2 の有効さも試片の元の抗張力の大小によつて左右せられるものであつて A 鋼の各抗張力の異なる試片に對する酸洗脆化 (H_2SO_4 1% + FeS 3g/3L の溶液中) 防止劑に對する實驗の結果は第 28 圖に示す如くであつて Hg Cl_2 は抗張力が 130 kg/mm² までの試片に對して有効であるがそれ以上の抗張力のものでは脆化を防止出来ぬことは特に延び絞りより知られる。試片が不

写真 10 各種熱処理せる A 鋼の酸洗脆化せしもの、煮沸水中に於ける脆化の回復
脆化処理 H_2SO_4 1% + FeS 3g/3L 室温 (20°) 48hr 回復処理 煮沸水中で回復せしめる

第 26 圖 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 HCl 5% + FeS 3g/3L 中に於ける室温 (20°) 24hr 酸洗せる結果 b. $KMnO_4$ を添加せる H_2SO_4 5% + FeS 3g/3L 中に於ける室温 (20°) にて酸洗せる結果 (絶えず $KMnO_4$ の色の残つて居る程度に $KMnO_4$ を添加しつつ酸洗す)

写真 11 B 鋼の酸洗脆化防止剤
各物質を 6g 添加せる HCl 5% + FeS 3g/3L 溶液中に室温 24hr 酸洗せる結果

第 28 圖 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 H_2SO_4 1% + FeS 3g/3L 中に室温 (20°) 48hr 酸洗せる結果

写真 12 特殊 Si-Mn 鋼 (A) の脆化防止剤
 HCl 5% + FeS 3g/3L 中に各物質 6g を添加し
室温 (20°) 48hr で酸洗せる結果

足であつた關係上 CuCl_2 の防止度については實驗しなかつたし As_2O_3 も 400° 焼戻のものについて實驗することは出来なかつたが然し $500^\circ, 550^\circ$ 焼戻のもの即ち $140 \sim 150 \text{ kg/mm}^2$ のものでも As_2O_3 は完全に脆化を防止して居る。これらの事柄も B 鋼の際と同様抗張力の大きなもの程 S'' の濃度に鋭敏であるといふことを知らしめる。

前の屈曲試験では醋酸鉛も A 鋼に対しては有効に作用したがこの結果ではよくなかつた。これは如何なる理由によるか解らない。

以上 A, B 鋼について求めた抗張試験の結果は Hg^{++} , Pb^{++} の促進剤としての役割及び H_2S の存在する際防止剤としての作用といふやうな二三の點を除き全く前屈曲試験の結果と一致する。

(2) 特殊 Cr-Mo 鋼 (Y) 及び特殊低 Ni-Cr 鋼 (Z) の酸洗脆化 以上 A, B 鋼について得られたる諸結果が他の特殊鋼に如何に適用せらるゝかの一例として鹽基性電氣爐製の特殊 Cr-Mo 鋼 (Y 鋼) 及び特殊低 Ni-Cr 鋼 (Z 鋼) の常溫 $\text{HCl} 5\%$ 中に於ける酸洗の際に得られた結果を第 29 圖及び寫眞 13 に示す。圖より知られる如くこの兩者に於いても單なる鹽酸のみの酸洗では Y 鋼の 24 時間酸洗の例を除き殆ど脆化は認められない。又寫眞 13 の結果より知らるゝ如く Z 鋼では試片は凡て菊目で切斷して居る。この際 Y 鋼の 24 時間及び 48 時間の切斷破面が菊目でなく多少脆化せるとも考へられるが 48 時間の酸洗

第 29 圖 特殊 Cr-Mo 鋼及び特殊低 Ni-Cr 鋼の $\text{HCl} 5\%$ 中の室溫に於ける酸洗結果

せるものゝ伸び及び絞りには決して悪くはなつて居らないので恐らく酸洗による脆化のためでなく他の原因特に焼入の不揃によるものであらう。

H_2S の飽和状態の下に於いては第 30 圖及び寫眞 14 に見られる如く猛烈な脆化が約 2 時間の酸洗にて既に起

寫眞 13 $\text{HCl} 5\%$ 中室溫にて酸洗せる X, Y, Z 鋼の酸洗後の結果
X = 鎮靜せる 0.4% C 鋼 (焼鈍状態)
Y = 特殊 Cr-Mo 鋼 (焼入焼戻)
Z = 特殊低 Ni-Cr 鋼 (焼入焼戻)

第 30 圖 Y 及び Z 鋼の $\text{HCl} 5\% + \text{FeS} 3\text{g/3L}$ 中の室溫酸洗脆化

第 31 圖 Y 及び Z 鋼の $\text{HCl} 5\% + \text{FeS} 3\text{g/3L}$ 中に室溫 24hr 酸洗せるものゝ煮沸水中に於ける脆化の回復

つて居る。Y 鋼の抗張力にはばらつきが大きく且つ兩鋼とも酸洗により抗張力が少しく上昇した様にも見受けられるが前の H_2S なしの酸洗の際の各々の値及び後述の

寫眞 14 X, Y, Z 鋼の HCl 5% + FeS 3g/3L 中室温にて酸洗脆化せるもの、破断面
X=0.4% 鎮靜 C-鋼 (焼鈍状態)
Y=特殊 Cr-Mo 鋼 (焼入焼戻)
Z=特殊低 Ni-Cr 鋼 (焼入焼戻)

それ等との比較より知られる如く本質的なものでなく多分熱処理の不揃とか、空試験値の低かつたことによるものであらう。然し兎も角この実験では前記のこれ等と同程度の抗張力の B 鋼に起つた如き抗張力の低下は見られなかつた。又兩鋼とも酸洗の進むに従つて多少白點の缺陷が出現した。即ち Y 鋼にやゝ大きいものが現れたが數は少く Z 鋼では小さいが數がやゝ多く現れた。勿論その出現の程度は前記 B 鋼の 117kg/mm² の試片のそれに比すれば非常に少かつたので抗張力に大した影響のなかつたものであらう。従つて兩鋼とももう少し抗張力を高めた試片では強く白點狀の缺陷が現れると同時に抗張力にも著しい低下が起るものと思はれる。

次にこれ等の鋼の HCl 5% + FeS 3g/3L 中に室温 24 時間浸漬脆化せるものを水中に煮沸せる結果は第 31 圖及び寫眞 15 に見られる如く約 10 時間の處理にて可成りよく回復して居る。即ち低 Ni-Cr 鋼の 10 時間煮沸のものは 2 本とも菊目で破斷し側面にも龜裂は見られなかつた。Cr-Mo 鋼では 10 時間煮沸の結果がないので何んともいへないが 8 時間で大體よく回復し破斷試片の側面にも龜裂が少かつた點より見ればもう少し煮沸時間を長くすれば殆ど回復するものと思はれる。多分白點狀の缺陷の出現度の小さかつたために可成りよく回復した

ものと考へられる。

以上の結果を前記 A 及び B 鋼と比較すれば少くとも定性的な意味において兩結果は可成りよく一致して居る

寫眞 15 X, Y, Z 鋼の脆化回復
脆化處理 HCl 5% + FeS 3g/3L
中室温 24 hr 酸洗後水中に煮沸

と見られよう。勿論その製造法も異なるので例へば寫眞 15 の Z 鋼の脆化の破面特にその粒狀斑點の外観が後述炭素鋼のそれに可成り似通つて居るといふやうなこともあるが何れもこの程度の実験よりは兩者の差異について本質的なもの

のは見出されなかつた。

脆化防止劑についての結果は第 32 圖に示せる如くで

第 32 圖 Y 鋼及び Z 鋼の酸洗脆化防止劑各種物質 6g を添加せる HCl + FeS 3g/3L 室温 24 hr 酸洗

あつて As₂O₃ 及び Cu Cl₂ は良い。醋酸鉛は兩者に對して共に脆化を防止しない。この結果も大體において前記 A 及び B 鋼について得られたる結果とよく類似して居る。

(3) 鎮靜せる炭素鋼に就いての実験結果 既に水素透過の項に述べたる如く 0.1% C 及び 0.56% C の炭素鋼はその透過度に大小はあるが、最も透過度の小さいと考へられる焼入状態のものにても明瞭に水素を透過して來る。従つて鹽酸のみの酸洗においても明らかに水素による脆化を起して來るであらうことが豫想せられる。

實驗としては先づ 0.1% C 鋼について行つた。これはこの鋼

は充分に脱酸鎮靜してあつて、その組成は可成り均一な

鋼であるからである。試片は凡て焼鈍状態である。

(い) 鹽酸のみによる酸洗実験 結果は第 33 圖に見られる如くであつて、この 11~12° の如き低温度の鋼の溶

第 33 圖の結果と 70° の第 34 圖の FeS なしの結果を比較すれば脆化の極大量は他の實驗者の結果の如く温度に無関係のやうに見られる。0.4% 炭素鋼の HCl 5% のみ

第 33 圖 0.1% 炭素鋼 (焼鈍せるもの) FeS を添加又は添加せざる HCl 5% 中に室温 (11~12° 及び 34~6°) に於て酸洗せる結果

解量は 0.5% 以下の如く少量であり水素の發生は極く少量であつたにも拘らず 48 時間以上に明らかに脆化が起つて居る。圖中スケールをとらずと書いてあるものは抗張試片の端部に附着する電気爐で焼鈍中に出来たスケールをそのままにして酸洗した際であり、スケールをとると書いてあるものはこれをグラインダーにて取去つたものである。スケールを取去つたものがかへつて脆化が強いやうに見られた。これは酸洗の際の水素の發生の仕方がスケールを取去つたものゝ方が速かであつたことによるものであらう。兎も角輕度ではあるが脆化が見られる。70° にて酸洗したる際の結果も第 34 圖より見られ

第 35 圖 0.4% 炭素鋼の FeS を添加又は添加せざる HCl 5% 中に室温に於て酸洗せる結果

の酸洗は第 35 圖に見られる如く餘り明瞭ではなかつた。これは前透過實驗より知られる如く水素の透過の小さいといふことにも或る程度の関係をもつものであらう。

(ろ) H_2S の飽和溶液中に於ける脆化 0.1% 炭素鋼に FeS を添加して H_2S の飽和状態の下に酸洗し脆化を起したる際の結果は第 26, 27 表及び第 33, 34 圖に見られる如くであつて脆化は著しく大であつて 11~12° で既に 30 分で顯著な脆化が起り、4~8 時間にて最大の脆化に達する。5° の實驗でも速かである。温度が上昇するに従つて脆化の出現の速度は著しく速になるし、又この際に A, B 鋼の FeS 添加せる際の酸洗に見られた

第 34 圖 FeS を添加又は添加せざる HCl 1% 溶液中の 0.1% 炭素鋼の 30°, 50° 及び 70° の酸洗脆化の結果

る如く約 1 時間より明瞭に脆化を起して居る。

即ち透過實驗より豫想したる如くその程度は小さいが明らかに脆化は起つて居る。又この 11~12° の室温の

る酸洗温度-脆化度の関係よりも實に明らかに酸洗温度の上昇に従つて脆化度の減少することが知られる。即ち第 33 圖より見らるゝ如く HCl 5% の際の 5° の 48 時間の脆化度は 12° のそれよりも大であり、第 34 圖より知られる如く HCl 1% の際には 30°, 50°, 70° と温度の上昇とともに脆化度は減ずる。何故に斯かる現象が起るか? 既に屈曲試験の際温度 70° の際には常温の際に比し水素含有量は著しく少いことを更に初めの水素含有量の少い程回復し易いといふことを述べ、この水素追出後に残る永久脆化度の差異を Bardenheuer & Ploum の考へに従つて回復時の水素の放出による鋼組織の荒され方が過飽和に含有せられる水素量の大小によつて起ると推論したが、この實驗では回復を起さして居らない。勿論抗張試験の際の低温加工により水素が放出せられこれが鋼組織を荒すと考へてもある程度の説明は出来るであらうが、然し後述する

如くこの炭素鋼の常溫酸洗により脆化せしめたものは水中に約 10 時間煮沸すれば完全に回復するものである。従つて過飽和状態に入つて居る水素そのものが斯かる脆化

第 26 表 0.1% 炭素鋼の脆化出現速度
酸洗條件 HCl 1% + FeS 6g/8L

試片番	片號	處理溫度 時間(hr)	降伏點	抗張力	延び	絞 り	破 斷 狀 況
40	70°	1/6	24.0	43.0	36.9	59.5	FA
41	"	1/3	26.0	44.0	38.6	60.8	FA
42	"	1/2	23.4	42.2	35.1	58.2	FB
43	"	3/4	24.0	41.6	35.1	52.8	FA
44	"	1	27.6	42.8	39.4	58.2	FA
45	"	2	26.0	41.8	36.3	58.2	FA
46	"	4	22.0	41.6	35.4	52.8	FA
47	"	6	25.4	41.2	32.9	52.4	FA
48	"	8	22.0	41.0	34.9	54.2	FA
103	50°	1/2	22.6	44.4	33.7	50.0	FA
104	"	1	22.4	41.8	34.3	48.6	FA
105	"	2	23.4	43.2	33.7	47.1	FA
106	"	4	26.0	44.4	34.3	50.0	FA
107	"	6	24.6	41.6	32.6	50.0	FA
108	"	8	26.6	42.8	34.3	52.8	FB
113	30°	2	20.8	43.2	31.7	44.1	FA
114	"	4	24.6	44.0	32.3	45.6	FA
115	"	8	24.0	42.8	32.9	47.1	FSA
116	"	12	21.4	43.6	31.4	42.6	FA
Blank			24.5	42.1	39.8	65.7	FA

第 27 表 0.1% 炭素鋼の脆化出現速度
酸洗條件 HCl 5% + FeS 3g/3L
液溫 (11.8~12° 及び 3.4~6°)

試片番	片號	處理溫度 時間(hr)	降伏點	抗張力	延び	絞 り	破 斷 狀 況
21	11.8~12°	1/2	25.0	42.6	38.9	58.2	FA
22	"	1	23.2	43.0	32.0	44.1	Fsh A
23	"	2	26.0	42.2	33.7	47.1	Fsh A
24	"	4	22.6	42.0	28.3	36.3	Fsh A FW 小
25	"	8	21.4	41.8	26.9	34.7	FA
26	"	16	23.4	42.3	21.4	26.3	Fsh B FW 小
27	"	24	22.6	41.4	23.4	31.4	Fsh A
28	"	48	23.4	41.0	24.0	29.7	Fsh FW
29	"	72	22.0	41.0	24.0	34.7	Fsh A FW 小
30	"	96	23.4	111.0	24.0	34.7	FSA FW 小
109	3.4~6°	8	22.6	42.0	26.9	41.1	FA
110	"	16	20.0	42.0	29.7	42.6	FA
111	"	24	23.4	44.8	24.9	31.4	Fsh FW
112	"	48	22.0	40.4	20.3	24.5	Fsh B FW
Blank			24.5	42.1	39.8	65.7	FA

を引起し且その脆化度は水素含有量によつて異なると考ふべきであらう。何故に酸洗温度が高ければ水素含有量が少いかといふことは既述の如く酸洗温度が上昇すれば過飽和度の水素が消滅せられ易いといふことや、溶液中の H_2S の濃度は温度が高い程小さいといふこと、従つて過飽和度をつくる水素の侵入力が減ずるとも考へられよう。理論は兎も角實際の酸洗上特に注意すべき事柄であらう。又 4% 炭素鋼も第 35 圖より知られる如く

H_2S の過飽和状態の HCl 5% 常溫の酸洗の際同様強い脆化を示して居る。その破面状況は寫眞 16 に見られる如くであつて白點狀及び粒白點狀の缺陷の出現は見られない。何れの實驗に於ても抗張力、降伏點には何等變化が認められなかつた。

第 36 圖 0.1% 炭素鋼の酸洗脆化に及ぼす H_2S の濃度の影響 HCl 5% 中に室溫 24 hr 酸洗

第 37 圖 0.1% 炭素鋼及び 0.4% 炭素鋼の脆化の回復 脆化處理 HCl 5% + FeS 3g/3L 中室溫 (20°) 24 hr 酸洗 回復處理 煮沸水中

(は) 脆化に對する H_2S の濃度の影響 以上の如く温度が上昇すれば脆化の最大値が變化するといふことは酸溶液中の H_2S の濃度が温度と共に減少するといふことによつても考へられるので次に FeS 3g を 3L の HCl 5% 中に入れて 30 分間攪拌しつゝ、放置充分に飽和せしめたるものを一定量づゝとりこれを水をもつて稀釋して飽和溶液の 1/1000~1/2 の各種濃度の HCl 5% 溶液をつくりこれに 0.1% 炭素鋼を浸漬し 11~12° にて 24 時間酸洗脆化せしめたる結果は第 36 圖に見られたる如くであつて結果より見られる如く H_2S の濃度の大きると共に脆化は増大して居る。1/100~1/1000 の濃度のもの、脆化度は單なる鹽酸中に於ける脆化度と大體同じであるが時間的に見ればより速かに脆化を起して居る。然し脆化度は既に A, B 鋼の際にも述べたる如く決して時間とともに綺麗な曲線となつて進むものではないのであつてこの結果より直ちに飽和のものと 1/2 飽和度のものとの間に脆化度の急激な飛躍が起るなどとは勿論いはれないのである。

然し兎も角以上の結果より酸溶液中の濃度はその脆化度に可成り強い影響を及ぼすものであるといふことが知られよう。

(に) 脆化の回復 0.1% 炭素鋼を H_2S 飽和状態の HCl 中に 24 時間浸漬して充分に脆化せしめたるものを水中に煮沸して回復せしめた結果は第 37 圖に見られる如くであつた。10 時間にて良く回復してゐることが知られよう。破断面も 10 時間のものは元のものと殆ど同じであ

つた。破断試片の側面に於ける龜裂も少い。0.4%炭素鋼片に於ても第37圖に見られる如くよく回復してゐる。

(ほ) 脆化防止劑 0.1%炭素鋼片について實驗せる實驗結果は第

第38圖 0.4%炭素鋼の脆化防止劑
酸洗條件 HCl 5%
+ FeS 3g/3L 室温
24hr 脆化防止劑は
各 6g/3L 添加

第39圖 0.1%炭素鋼を HCl 5% + FeS 3g/3L 中に室温 24hr 酸洗せる際の脆化を防止するための CuCl₂ の添加量

38圖に見られる如くであつて、As₂O₃を添加したる結果が最もよく、次にSnCl₂、Cu₂Cl₂を加へたるものであつた。この際 CuCl₂を加へたる結果はあまり良好でなかつた。特殊鋼に於てはA、BともSnCl₂よりもCuCl₂の方が良好であつたのであるが、この際に

は結果は逆であつた。CuCl₂に比しCu₂Cl₂を加へたものの方が良好であつたが、その原因はそれ等の硫化物の酸溶液中の溶解度に即ちCu₂Sの方がCuSに比して溶解積が小さいといふことに關係するものと見られよう。醋酸鉛、CdSO₄、SbSO₄もよくなかつた。ピリジンの結果も可成り良いやうに思はれるが恐らく銅の溶解量が即ち水素發生量が少いといふことによるものであらう。然し決して完全な脆化防止劑とはいはれない。0.4%炭素鋼についても同様なことがいはれる。

次にCuCl₂の添加量をかへて行つた實驗結果は第39圖に示す如くであつて、結果より知られる如く、約5g CuCl₂以上添加してもその有効度に變化は見られない。この5gはCuSの當量約2.5倍である。然し凡ての際に當量の2.5倍にて脆化防止出来るや否やについては防止劑の量といふ意味にて研究されねばならぬ問題であらう。

既に屈曲試験の項にSlaterが脆化防止劑としてSnCl₂の有効なることを指摘したと述べた。著者の實驗によつてもSnCl₂はAs₂O₃に次いで第二番に優秀である。即ちSlaterの結果と炭素鋼に關しては一致してゐるが何故に特殊鋼と炭素鋼の際にCuCl₂とSnCl₂の有効さが逆になるかといふことは脆化防止劑機構といふ點よりも今後研究すべき問題であらう。

(つづく)

第12回大會講演概要 (VI)

(62) Al合金の應力腐蝕と時効硬化性に就いて

古河理化学研究所 工学博士 水谷 延三郎

亜鉛デュラルミン系合金は強力であるが應力腐蝕に對して危険が多いことは周知の如くである。何故に應力腐蝕を生ずるかと言ふ問題は恐らく種々の因子が加はるために簡単に解決しないかも知れない。然し應力腐蝕が應力と外的腐蝕の相乗的關係にある限りこの二つのものの何れかが小さい場合には應力腐蝕も亦少いと言ふことが出来るであらう。應力には腐蝕試験片に加へた彎曲或はその他の外的應力以外に溶質原子の移動による格子歪に起因する内的應力を考へねばならぬ。この溶質原子の移動による内的應力は析出を生ずる前の種々の状態によつて様でないが著者の研究によると或る比較的安定な状態が析出温度以下の加熱によつて得られることを知つた。この状態を著者は假に不動點と呼んでおくが著者の數多くの實驗結果によると不動點の前では應力腐蝕が激しいにも拘らずこの不動點では應力腐蝕に對する抵抗力が著しく強くなることを報告した。

(63) 超デュラルミン(SD)の加熱水冷式鑄塊の組織及び偏析に及ぼす鑄造條件の影響

神戸製鋼所長府工場 理學士 三浦 三索
神戸製鋼所長府工場 工學士 伊勢 末雄

輕合金鑄塊の製造方式には現在種々なるものがあるが、健全なる大型鑄塊を得るためには、加熱水冷式鑄造方法の最良なる事は既に一般に認められて居ることで、この方法によれば、普通の方法にては不可避の逆偏析やピンホールのない完全なものが得られる。

この加熱水冷式鑄造法の特徴は、熔湯を底部からの熱傳導だけで冷却し凝固せしむるにある。かかる條件が満足される場合には鑄塊は一般的に缺陷のないものとなるが、そのマクロ組織、顯微鏡組織には色々の型が現はれる。即ちマクロ的には柱狀組織と粒狀組織と、これ等の混合したものにと大別される。これ等の差違は結局鑄込又は冷却の條件によつて影響されるもので、この關係が明確にされれば希望する最良の組織を有する鑄塊を容易に作る事が出来る譯である。

本報告はこの意味に於て、實驗室的の加熱水冷式鑄造裝置を