講 義

鋼の水素脆化(1)

田村 博** 石原 政男***

Hydrogen Embrittlement of Steel*

By Hiroshi Tamura** and Masao Ishiwara***

目 次

- I. 緒 言
- II. 鋼中の水素の挙動
- III. 水素脆性の一般的性質
- IV. 遅れ破壊
- V. 水素脆化理論
- VI. 結 言

} 次 号

I. 緒 言

鋼の水素脆化は吸収水素のために引張強さや硬さには目立った変化がなくて伸びや絞りなどの延性が著しく低下する現象として一般には知られている。またこれらに関連した現象には鋼材の白点や酸洗いなどによる脆化や溶接部の銀点、線状組織、気孔や割れなど数多くがある。

水素脆化は勿論鋼以外にも Ni, Cu, Ti, Zr, U など多くの金属に起るが、その脆化の機構は鋼の場合とは一般に異なるものと考えられている。ところで鋼への水素脆化の問題はもちろん古くから研究が行なわれているが、本当に注目され始めたのは米国でも第2次大戦中に電気メッキした高張力鋼中の水素の存在で航空機に多数の事故が起って以来の比較的近近のことである¹⁾。この点は鋼の脆性破壊の研究が米国の溶接船の損傷以来盛んになった点とその経緯が類似していて誠に興味深い。

わが国では最近とくに高張力鋼の溶接部の低温割れやプロパンタンクで起った硫化水素による腐食割れ²⁾に関連して、鋼の水素脆化の問題が最近にわかにクローズアップされてきており、これらに関連した研究が数多く行

なわれ一般の関心も著しく高まっている。現在ではこの鋼の水素によるいわゆる遅れ破壊*が溶接構造物の使用中の破壊事故例の中に、疲労やクリープとともに長期使用後の事故として重要な役割を占めている³⁾。

そこで本文では鋼の水素脆化に関する文献を概観し、従来の研究を展望することを試みた訳であるが、ご存知のとおりこの種の論文は実に膨大な数にのぼっており、これらをもらさず挙げることはもちろん不可能であるので主として比較的新しいものについて触れることにし、足りない点については最近文献のリストも取纏められてもいる⁴⁾し、また本文の随所に掲げた主要な論文**によって不備を補なわせて戴きたい。

II. 鋼中の水素の挙動

鋼と水素の関係はすでに岡田教授⁵⁾, Cotterill⁶⁾ そのほか⁷⁻¹⁵⁾により詳細に取纏められている。

II-1 溶解, 吸収

水素は溶鋼中にもかなり存在し、鋼塊のふくれや白点などを作りやすい。またアーク溶接では主として被覆剤中の水分が原因で多量の水素が溶接金属中に侵入し割れや気孔を作ることはよく知られている^{8-14, 16-18)}。

一般に水素が鋼中に均一溶解する過程としては主として i) 吸着 (adsorption) ii) 溶解または吸収 (absorption or occlusion) および iii) 拡散 (diffusion) の三つの現象が考えられる。液体でも固体中でも鋼中に水素が入るためには分子状では困難で、原子状またはイオン状でなければならないとも言われている。水素吸収の過程としては水蒸気や水化物の解離が重要であるが、電解反応で原子状水素が活性化またはイオン化されて鋼中に滲透する現象がある。後者の現象は酸性水溶液中の陰極電

* 原稿受付, 昭和39年1月29日

** 正員, 船舶技術研究所 Member, Ship Research Institute

*** 正員, 日立製作所日立工場 Member, Hitachi Ltd., Hitachi Works

* 詳細は次号参照

** たとえば参考文献1, 4, 6, 13, 14, 15などにすでによくまとめられている。

図－1 鉄中の水素の溶解度の温度変化 (C.A. Zapffe)

解により鋼中に水素添加する方法が水素脆化の研究に用いられていることや鍍金や水洗の際の水素吸収¹⁾天然ガスとの接触における硫化物腐食割れ²⁾などがこの範疇に属する。なお鋼中に水素を吸収させる方法にはこの電解によるほか、300～350°C 程度の高圧下で行なう方法¹⁹⁾や 1100～1200°C の高温中に湿った水素を入れて加熱する方法²⁰⁾などがある。これらの方法はやや煩雑であるが水素が鋼の中までよく入るといわれる。

鋼中の水素の溶解度は温度とともに図－1 のように変化する。α相から γ相に移る際に溶解度は著しく増大し、また溶融点では γ相の約 2 倍に上昇する*。なお図－1 のように溶解度が温度の増加とともに増加するのを endothermic な現象、逆に減少するのを exothermic な現象と呼ぶ。ただ図－1 は 1 気圧の場合で、たとえば水素分圧が 1 mmHg まで減ると 900°C の時の水素の溶解度が 4 cc/100 g から約 0.5 cc/100 g まで減少する。すなわち一般に水素の溶解度 $[H]$ は次の Sieverts の平衡法則に示すとおり、水素分圧 p_{H_2} の増加とともに増大する。

$$K = [H] / \sqrt{p_{H_2}} \quad (2.1)$$

平衡恒数 K の値については Chipman と Fontana²²⁾ その他により求められている。

鋼中に溶解している水素、温度および水素圧の関係は次式で与えられる⁹⁾。

$$S = S_0 \sqrt{p_{H_2}} \exp(-Q/2RT) \quad (2.2)$$

S : H_2 の溶解度 S_0 : 常数 p_{H_2} : H_2 分圧

Q : 溶解熱、カロリー/1 瓦モル水素、 R : ガス常数

T : 絶対温度

指数項の 2 は H_2 が原子状で溶解していることを表す。同じく $\log$ で書き直すと

$$\log S = \log S_0 + 0.5 \log p - \frac{Q}{CT} \quad (2.3)$$

C : 常数

溶解熱は $\log S$ と $1/T$ の直線関係から求めることができる。同じく Phragmén により次式で示される²³⁾。

$$T = \frac{300 - 0.062 p}{\log p - 2 \log x_1 + 3.60} \quad (2.4)$$

ここで x_1 は溶解水素 (cc/100 g)、 T は温度 ($^{\circ}K$)、 p は圧力である。水素ガス圧は溶解水素一定の熱力学的平衡のもとでは温度の減少に伴い増加する。たとえば格子中に溶解する 5 cc/100 g の各温度における水素圧は表－1 のごとくなる。

表－1 各温度における水素圧—溶解水素量 5 cc/100 g (Kazinczy)²³⁾

温度 ($^{\circ}C$)	600	300	200	100	20
水素圧 (気圧)	17	880	4,080	10,870	17,500

なお鋼中の割れや気孔などに入っている水素圧は(2.4)式で与えられた水素濃度および温度のもとで平衡を保っている。空洞中の水素圧が平衡圧から変わってくると空洞中に水素が出入りしてくる。もし空洞の比容積 (v) がわかっているならば、その中に含まれている水素量 x_2 (cc/100 g) は次式から求めることができる²³⁾。

$$x_2 = \frac{pv}{T} \cdot \frac{34.8}{1 + 0.0006 p} \quad (2.5)$$

図－2 に気孔中の各温度における水素量と水素圧の関係の 1 例を示す²³⁾。

さらに鋼は純粋な水素ガスはもちろん、水蒸気そのほかから水素を吸収する。従って溶解する水素量は一般には水素ポテン

シャルにより決まる。水素ポテンシャルとは所定の反応が進行する間溶解しようとする水素の水蒸気に対する割合で^{24,25)}、もちろんこの値が高いほど吸収水素は多くなる。実際のアーク溶接などではこの水素ポテンシャルの増大により、先に示した溶解度以上の水素を吸収していると見てよい。また水素

図－2 20°C で 0.005 容積%の気孔中の水素量と水素圧の各温度における関係 (Kazinczy)²³⁾

* 最近鉄中の水素の最大溶解点が 2450°C に見られ、約 40.5 cc/100 gr であったことがアームコ鉄について測定されている²¹⁾。

ポテンシャルは一般に酸素分圧が小さいほど大きい。

なお水素の溶解度は塑性変形その他により著しく影響される。一般には変形が大なるほど大きい²⁶⁾。

II-2 吸着

鋼と水素の反応ではしばしば吸収のほかに吸着 (adsorption) を考慮しなければならない⁶⁾。吸着とは鋼表面にガスが凝結して分子程度の薄い層を形成する現象で多くの場合ガスは吸着と吸収の両方の状態で存在している*。Fe や Ni のような endothermic な吸収の場合は単位当りに吸着する水素ガス量と圧力の間には与えられた温度のもとで一定関係がある。Fast⁶⁾ はガスが金属中を浸透する過程を次のように説明している。先ず金属表面に吸着した層中のガスが解離し、真の溶解ガスに移動拡散し、反対側の吸着層に移動し再び分子状に結合する。

一般に鋼表面を形成している原子の結合性は非対称性であるから必ず飽和していない部分ができている。水素ガス分子は鋼表面に衝突した際にその未飽和部分に凝結しようとする。この場合の吸着に関与する表面層の範囲は 10^{-8}cm 程度とも言われており、ガス分子の径と比べればもちろんごく小さい。そこで水素ガスが吸着する場合の層の厚さはせいぜい 1 分子以下である。水素ガスのような 2 原子ガスの場合はアルゴンや CO_2 などと異なり、分子よりむしろ原子吸着として考えるべきで、結局 $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}$ の解離が鋼表面に起るものと思われる。この場合同時に外圧と平衡するため表面からはガスが絶えず蒸発するから、この相反する両者の合成されたものがいわゆる吸着現象としてあらわれるわけである。

吸着水素量はまた圧力の平方根に比例し、温度の増加に反比例する。すなわち低圧では吸着は不完全で、また 1000°C のような高温では吸着層中の水素濃度は低く、鋼中への浸透に多くの時間を要する。以上は主として物理吸着といわれるもので、 -100°C 以上の雰囲気では化学吸着あるいは活性吸着と呼ばれる現象*が加わるためこのように単純ではなく、これらがいろいろの温度で起る鋼と水素の反応のとくに初期段階に不可欠な要因となる訳である。

II-3 拡散

拡散は一般に (i) 格子間, (ii) 粒界, (iii) 転位や空孔を媒介として行なわれるが、水素の場合はこのうちとくに格子間拡散が重要である。これは拡散の難易が一般に相互原子の格子常数あるいは外殻電子の相対的大きさの相違で決まるからである。水素原子の大きさが鉄原子

のそれに比べてきわめて小さいことは常温における水素の拡散にきわめて好都合である。いっぽう水素の拡散速度は単結晶と多結晶で変らないとされる。すなわち結晶粒界が水素の拡散を妨げることがあっても決して促進しないことによると説明されるが、この解釈は必ずしも当を得ていない。

水素の拡散の問題は熱伝導の式と類似して表わせる。すなわち Fick の第 2 法則にしたがえば

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \dots\dots\dots (2.6)$$

ここで c : 水素濃度

t : 時間

x : 水素が拡散する方向に測った距離

D : 鋼中の水素の拡散恒数

拡散恒数 D は温度により変化する。いま各温度で実験して D を求めると、 $\log D$ と $1/T$ (T は絶対温度) は直線関係となる。すなわち一般に次の形であらわせる。

$$D = ce^{-Q/RT} \dots\dots\dots (2.7)$$

R はガス常数で、これらから活性化エネルギー Q が実験的に求まる。

鋼中の水素の拡散恒数の測定は数多くの人々によって行なわれている。Sykes は α 鉄および γ 鉄中の水素の拡散恒数として次式を与えている。

$$D(\text{cm}^2/\text{sec}) = 7.6 \times 10^{-4} e^{-1150/T} \quad (\alpha \text{ 鉄}) \dots\dots (2.8)$$

$$D(\text{cm}^2/\text{sec}) = 1.5 \times 10^{-2} e^{-1150/T} \quad (\gamma \text{ 鉄}) \dots\dots (2.9)$$

Stross と Tomkins は 200°C 以上の値として次式を示している¹⁾。

$$D(\text{cm}^2/\text{sec}) = 8.8 \times 10^{-4} e^{-3050/RT} \dots\dots\dots (2.10)$$

しかし以上の多くの計算値は高温では一致するも低温では大きい差がある。たとえば 25°C の値は $10^{-9} \sim 10^{-6} \text{cm}^2/\text{sec}$ の範囲にばらついている*。また高温の式から外挿すると低温の値は一般に実際より低く出るともいわれている¹⁾。

Hobson は最近 $2\frac{1}{2}\text{Ni-Cr-Mo}$ 鋼を用い、 $-78 \sim 200^\circ\text{C}$ の温度範囲の水素の拡散恒数を測定している²⁷⁾。拡散恒数 $\log_{10} D$ と温度 $1/T$ の関係をしらべると図-3 のごとく、高温から 125°C までの値は理論式と一致するが、この点を境に勾配が変化し、 γ 鉄中の水素の拡散恒数と同じ勾配を示す。そして約 -10°C でまた最初の勾配に戻る。Hobson はこの温度範囲の拡散恒数として次式を与えた。

$$D(\text{cm}^2/\text{sec}) = 1.82 \times 10^{-2} e^{-6075/T} \dots\dots (2.11)$$

なお拡散が原子状で起ることは衆知の事実であるが、Bastien によれば陽イオンの形で入ると云われる^{12,15)} プ

* この状態をとくに Sorption と呼ぶ。

* 物理吸着の可逆的であるに対して、とくに温度に対して非可逆的。これらについては Smith の著書²⁵⁾に詳しい。

* 鉄および極軟鋼の 1 例として $D_{20^\circ\text{C}} = (9.1 \pm 1.5) \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{sec}$ を得ている²⁸⁾。

図—3 Fe 中の H_2 の拡散速度計算値と実測値²⁷⁾

ロトンの原子間距離は 10^{-13}cm のオーダーで格子のそれ (10^{-8}cm) に比してさらに小さい。最近 Darmois も水素の拡散が少くも部分的にはプロトンの形で行なわれるという証拠を挙げている。

II-4 鋼中における水素の位置

鋼における水素の作用を知るには、鋼中におけるその状態と可能な位置を知る必要がある。水素のような軽い原子の結晶中の位置を決定するには普通 X 線や電子線ではなく、質量のきわめて重い中性子線（電子の約 2,000 倍）の回折が用いられる²⁸⁾。これまでの実験事実によれば、水素は原子状態で鋼中に拡散することおよびこの吸収は侵入型として格子に位置していることがわっている。

ただその溶解度から簡単に計算してもせいぜい 10^3 個* の Fe 原子に対して水素原子 1 個が存在する程度であるので格子常数の変化も小さいし、その固溶元素としての影響も少ないと想像される。ところが水素が炭素や窒素などの他の侵入型元素と同じく転位と作用して少なからぬ影響を与えることが実験的にも数多く知られている^{29,30)}。

鋼中の水素の挙動を扱ったものには D.P. Smith の詳しい研究²⁵⁾がある。彼が提唱している割目理論 (rift hypothesis)⁶⁾ の中でも水素と鋼の反応で実験的影響をすべて格子欠陥として説明している。すなわち鋼のような endothermic occlusion では水素の溶解は必ず格子が (i) 機械歪 (ii) 熱膨脹 (iii) 吸収過程自身のような歪で広がった領域に起るということでこれが彼の理論の基本的概念でもある。Smith はまた鋼が変形すると歪応

力勾配ができる結果イオンと電子に作用する力が妨げられるから、歪で誘起した割目は大きいイオン化力を持った領域であるとしている。そこで彼は水素が原子としてでなく陽子として存在していることを提唱している訳である。なおこのように Smith は endothermic な金属に水素が真の侵入固溶体を作る点に疑問を持っており、この割目理論で問題を処理しようとしているが、この仮説はまったく定性的で現在のところあまり受け入れられていない。水素の結晶学的な位置についてはいろいろの実験で確かめられている。Azou と Plusquellec^{15,31)} はアムコ鉄の単あるいは多結晶を水素処理した試験片に (110), (112), (222)(123) 面の反射あるいは焦光 X 線検査を行なった結果、(112) 面に相当するバンドまたは斑点が明らかに増加することを認めている。この広がりは水素除去には十分だが、鉄格子の回復には低過ぎる程度の真空焼鈍で消えた。Bastien^{12,15)} はこれらの結果から室温では水素は四面体の侵入位置の (112) 面に選択的に集まることを主張してこれが彼の水素脆化理論の基本となっている。詳しくは V 章で改めて述べる。

II-5 結晶欠陥の影響

鋼中には飽和以上の水素が含まれるとの実験事実も多く、塑性変形など受けるとその量はさらに増加する。これらの溶解度を超える多量の水素は鋼中の種々の欠陥中に偏析する訳であるが、この場合に水素のとり形は欠陥の大きさによって異なるものと想像されている。すなわち空孔や転位などの小欠陥中にはプロトンとして、転位の集積、副構造部分や粒界など中程度の大きさの欠陥には原子状として、気泡、ふくれおよび割れなどの大欠陥中には分子状として存在すると考えるのがごく自然である¹⁵⁾。

鋼中の水素と結晶欠陥の密接な関係については最近のいろいろの実験的研究でしだいに明らかになりつつある。たとえば比較的短時間の添加により多量の水素が鋼表面近くに偏在することから結晶内の種々のタイプの空孔 (vacancy) がその主要な役割を演じていることが立証されている。

電解で水素を加える時、途中で止めて再添加すると異常なほど多量に水素を吸収することがある³¹⁾。これは電解添加中は格子欠陥の水素に対する作用は強くないが、中止したのち水素が格子欠陥に入るので吸収がさらに可能になる³⁰⁾。

鋼中の水素の挙動を知る手段としてしばしば内部摩擦が測られているが³²⁻³⁴⁾、水素による内部摩擦の増加の原因として K_2 は水素と転位の相互作用についての説明を与えている³⁵⁾。

水素が C や N_2 と同様その侵入型元素として鋼の降伏

* Zappfe の計算では $10^4 \sim 10^5$ 個¹⁴⁾

点現象に關係する。水素の降伏点効果は約 -120°C 以下で起るがこれは転位の周りに水素が凝結することで説明される¹⁾。Aeller が転位の周りの水素の雰囲気について求めた転位と水素の結合エネルギーは約 0.1 eV 程度で C や N_2 のそれに比べてきわめて小さく、とても室温で転位を捉えることができないとしている。すなわち室温での転位や粒界が水素を捕捉することの説明は未だ明らかでない²⁵⁾。

Wiener と Gensamer³⁴⁾ は内部摩擦の測定などをもとにこれに反論を与えている。なお現在多くの研究者によって支持されている水素脆化の機構*の説明のすべてが、鋼中の転位などによる微小欠陥の存在あるいはそれらと水素の相互作用を基本としていることは、結晶欠陥と水素の關係について今後さらに多くの観察が得られることが早急に望まれる。

III. 水素脆化の一般的性質

III-1 静的強度

鋼の機械的性質に及ぼす水素の影響はいろいろの研究により取纏められている^{5,12,15,23,36,37)}。ただし使用鋼材の種類や試験方法の相違などにより若干の食い違いもある。弾性的特性には大きい変化がない³⁸⁾、ヤング率は変らない²³⁾。ただし Vaughan らの実験¹⁶⁾では軟鋼の比例限が $10\text{ cc}/100\text{ g}$ の水素で $13.8\text{ ton}/\text{in}^2$ から $12.7\text{ ton}/\text{in}^2$ まで減少した。降伏点も例外を除き低下しない^{19,23,32,36-43)}。降伏現象には著しい影響を与える。水素添加後2分以内に試験した場合上部および下部降伏点が明瞭にでない^{16,40)}。その後の室温放置で再び回復する。図-4にその1例を示した^{36,40)}。降伏に対する水素の影響は前述の転位と雰囲気とを引き離す時の活性化エネルギーに關係があるといわれる⁴⁴⁾。

図-4 水素添加による降伏点の消失の様相³⁶⁾

引張強さに対する影響は一般にはないものと見られているが、かなり相違した実験例も見られる。たとえば C 量を種々変えた6種の炭素鋼について調べた Herres の結果では明らかに低下が認められている。Hobson と Sykes は明らかに最大応力を越えネッキングを起すまで水素は真応力-歪曲線の形を変えないと云っている(図-5)。

しかしいっぽう破壊の際の真の破断応力は $0.1\%\text{C}$ に

についての Shadburn と Marsall³⁷⁾、 $0.3\%\text{C}$ 鋼についての Sims, Moore および Williams³⁷⁾、各種炭素鋼についての Herres や Bastien と Azou^{37,45)}、熱影響部についての Cottrell の結果^{10,46)} などすべて水素により低下している。拡散水素は時効日数とともに低下するが、水素濃度に比例して最大応力は下る。なお硬さは水素 $10\text{ ml}/100\text{ g}$ でも変らない²³⁾。しかし加工硬化曲線の傾斜の増加がロックエル

図-5 水素を充満させた $3\%\text{Cr-Mo}$ 鋼を種々の期間空中に放置したのちの真応力-歪曲線 (Hobson Sykes)

図-6 時間による硬さの減少と水素の逸脱

B で7程度の増加を伴ったとの報告もある¹⁶⁾。また図-6では硬さが水素の逸脱とともにやや低下している。

いっぽう水素の影響は伸びや絞りの低下に最も顕著である(図-7)^{6,37,40)}。一般に水素量と延性は逆比例する³⁷⁾。 $0.3\%\text{C}$ 鋼についての Sims らの結果(図-8)では、約 $0.8\text{ cc}/100\text{ g}$ まで延性は急減するがそれ以上では低下は徐々であった。この傾向は鋼種により相違する³⁷⁾。Sims らの結果では $5\text{ cc}/100\text{ g}$ まで減少しそれ以上では一定になる⁶⁾。これら水素脆性は水素添加後常温放置により延性が回復する。図-9は水素の時間とともに放出される傾向を示した。すなわち常温での水素の影響は可逆的である^{6,45)}。Hobson と Sykes は低合金鋼を室温で21日間おいた後85~90%の回復を認めた。

図-7 水素添加による伸びの減少(室温低速歪試験)(Sims, moore-williams)

* 次号水素脆化理論の項参照

図-8 時効した中炭素鋼の水素量と延性の関係 (Sims ら)³⁷⁾

図-9 水素添加による伸びの減少と放置による回復³⁶⁾

図-10 水素脆化に及ぼす水素添加時間放置時間の影響¹⁵⁾

Bastien ら¹⁵⁾は水素脆化におよぼす水素チャージおよび放置時間の影響を図-10のごとく示している。水素添加時間が8～32時間で伸びは最小になる。また放置時間10～90分程度のところに凹型の伸びの最小区域が生じているが、これらの現象の説明については明らかでない。

なお時効による回復は板厚が厚いほど遅い。鋼製ロールなど室温ではかなりの年月を要するので、熱処理で水素除去を行なう。

図-11 水素脆化に対する変形歪速度の影響^{12)*}

III-2 歪速度の影響

水素脆化を調べるには歪速度の影響を知ることが重要である。軟鋼については Baldwin と Brown が温度と関連して歪速度の水素脆化への影響を詳細に検討している⁴⁷⁾。すなわち水素脆化は低歪速度程起りやすく、歪速度が増すとかえって起りにくい^{6,36,40)}。この現象は高張力鋼のほうが軟鋼より顕著であった⁴²⁾。Baldwin らは約5000～10,000 in/in/min 以上の速度の衝撃試験では水素脆化が見られないと述べている⁴⁷⁾。図-11は Bastien の示した試験速度の影響である¹²⁾。これによっても変形速度の小さいに限られた（範囲試験時間約100秒）で水素脆性が最も顕著である。

以上の理由で一般に衝撃試験では水素脆化の影響が顕れにくい^{6,46)}。もっとも対象とする鋼材、熱処理およびとくに試験温度で多少の相違がある。ある場合変らないと報告されているが、注意深い研究ではやや衝撃値が低下しており遷移温度も上昇^{23,32)}している。Hobson らの実験³⁷⁾を総合すると、 -50°C 以下のかかなり低温でないとい衝撃値に対する低合金鋼の水素脆化の影響を省略できないと考えられる。なおもつかの知識では水素は衝撃値に本当に影響があるのかよくはわかっていない。

III-3 温度の影響

鋼の水素脆化は一般に低温においては消滅する^{6,15)}。ある実験では -110°C 以下で消失するという^{23,48)}。ま

図-12 軟鋼の水素脆化の限界 (Toh and Baldwin)⁴⁷⁾ 水素は電解によりあたえられた (4% H_2SO_4 水溶液, 電流密度 0.15 A/cm²)

* 変形速度の単位は nep/sec と文献¹⁵⁾の文中にはあるが、詳らかでない。

図-13 水素脆化に対する温度の影響¹²⁾

た水素脆化を起す温度範囲は $-100^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ で、最も激しい温度は室温よりやや低い温度ともいう⁶⁾。Baldwin の結果を図-12に示す⁴⁷⁾。山形の内側が水素脆化範囲で、低温あるいは高温では脆性が消失する傾向が知られる。なお図-12はまた脆化の温度範囲が変形速度にも依存していることを示す^{37,47)}。以上の現象はすべて鋼中の拡散速度により説明される。

Bastien と Azou は温度の影響は可逆的で -160°C で脆化しないものを -110°C に上げると再び脆化したことを示している^{37,48)}。同じく塑性領域の水素脆化に対する温度の影響を図-13に示している¹²⁾。水素添加したものは室温では明らかに真破断強さが低下するが、たとえば液体空気のような低温では水素が内部に残留しているにもかかわらず水素脆化していない。もちろん室温に戻すと前述のごとくまた脆化する。

水素添加した鋼は脆性破壊の破壊様式が変化する。

Ludwik と Shevandin¹²⁾ は鋼の引張応力曲線に対する温度の影響を図-14のごとくあらわし、破壊様式を脆性破壊、準脆性破壊および延性破壊と分類している。図-15は極軟

図-14 真応力 (σ) と変形比率 $(S_0 - S) / S_0$ の関係¹²⁾

鋼を水素添加したものとしないものについて $-110^{\circ}\text{C} \sim +15^{\circ}\text{C}$ の温度範囲について図-14の関係を確かめた結果である。室温付近で延性破壊を示した試験片が、水素添加により劈開破壊 (Cleavage fracture) に移行する。

Hobson と Hewitt も引張試験における温度の影響を

図-15 真破断強度と変形比較の関係 (極軟鋼に水素を陰極電解法によりチャージ)¹²⁾
 θ_0, θ_1 は試験温度 図-16 3%Cr-Mo 鋼の水素脆化に及ぼす試験温度の影響、熱処理で鋼を種々の最大応力を持つように調節したもの (Hobson, Hewitt)⁴⁹⁾

しらべた^{37,49)}。図-16はその結果を示したもので温度が上るとともに脆化現象は顕著で、 -196°C では水素量が増しても脆化はほとんど見られていない。

III-4 疲労強度

水素添加が鋼の疲労強度に及ぼす影響については実験が困難なためあまり見られない。0.3% C, 3% Cr-Mo 低合金鋼に水素を 0.8~7 cc/100 g 添加後 20 分以内に疲労試験が完了できるようにして行なったところ、繰返数に % の減少が示された³⁷⁾。また Vibrans と Hofman は鋼中の溶解水素が疲労強さにかなりの影響を与えることを示している。図-17に軟鋼 CK 22 (0.20% C, 0.29% Si, 0.58% Mn) について⁵⁰⁻⁵²⁾ の結果の 1 例⁵¹⁾ を示した。水

図-17 水素量の異なる焼準、加工した鋼 CK 22 の室温の疲労試験結果 (Hofmann ら)⁵¹⁾

1. 水素添加せず、10%加工
水素量 $<0.1 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$
2. 水素添加、10%加工
水素量 $10 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$

素の逸脱を防ぐため試験は -45°C で行なわれた。試験前10%の引張歪を与えた場合はとくに耐久限の減少が著しかった。この悪影響は非可逆的で、疲労試験前に脱水素をしても回復しない。水素添加後塑性変形を与えた母材はもちろん⁴⁹⁾溶着鋼の場合は溶接のままでやはり回復が見られない⁵⁰⁾。これらの原因としては溶着鋼の場合はマイクロ割れやマイクロフィッシュなどの微小な欠陥あるいは、溶接後の冷却に伴ない溶着鋼中に局所的な塑性変形が⁵⁰⁾起るためと考えられている。

III-5 予歪時効そのほかの影響

水素脆化は処理により著しく変る。一般に予歪冷間加工や硬化処理を受けると水素脆化の感受性は大となる¹⁵⁾。⁵³⁾加工度8%以上で顕著な水素脆化が示されている¹²⁾。一般に水素吸収は冷間加工とともに増加する。しかしながら絞りは冷間加工度20~30%で最小になり、それ以上ではかえって増加する⁵⁴⁾。なお圧縮応力下では水素脆化は起らないことが一般に知られている。

電解により水素添加直後予歪を与えた試験片はその後の放置によって脆化が回復しない。すなわち非可逆的であることが多数の鋼について知られている^{16,36,40-42)}。外力により発生したこり帯に水素が拡散し、それ以上のこりを妨げることが予想される。またこの場合低歪量でもミクロ的な小さきれつの発生も認められている³⁶⁾。軟鋼では水素添加直後12~18%の歪を加えると衝撃値を低下することである³⁸⁾。なおここで注意すべきことはこの水素添加直後の予歪による時効現象がこのような単純な変化ではなく、むしろ上記と全く相反する結果が Troiano らにより示されていることである。これらの点については水素脆化の機構と直接関連するので、その項

図-18 内部摩擦 (減衰能) におよぼす冷間加工の影響 (Bastien Azou)¹²⁾

で詳しく述べる。

また Leslie と Rickett¹⁵⁾によれば、最初の負荷を A 、除荷再試験時の新しい降伏を生ずるに要する荷重を B として歪時効の程度を $\frac{B-A}{A} \times 100(\%)$ であらわすと5.3歪後室温で70時間時効したものの歪時効度が10.1%のものが水素添加後同一の処理を行なうことにより5.2%に減少した。すなわち水素添加により再降伏に要する応力は減少している。

Bastien ら¹²⁾は弾性変形領域での水素脆化の傾向を内部摩擦で求めた。種々の冷間加工をした焼なまし軟鋼に水素添加し、応力値 20 g/mm^2 を越えない荷重での試験結果を図-18に示した。加工度約8%まで減衰能に変化なく、10%以上で増加した。18%加工したものの室温で放置すると元に戻り減衰能も可逆的であることがわかる。

そのほか高圧水素ガス中に保持された鋼材の脆化についても調べられている^{50,54,55)}。Vibrans⁵⁰⁾は溶接部の銀点内の水素圧100~1000気圧に達するとの計算結果をもとに、この程度の水素圧が鋼の機械的性質におよぼす影響をしらべている。結果の1例を表-2に示した。アルゴ

表-2 鋼 CK 22 (焼なまし) の引張強さ、破断時の伸びおよび絞りに対する外部ガス圧力の影響⁵⁰⁾

ガ ス	空 気	水 素	アルゴン	水 素 + 0.05%酸素	水 素 + 2%酸素
圧力 (気圧)	1	100	100	100	100
引 張 強 さ (kg/mm^2)	49.8	46.6	48.4	46.5	49.8
破 断 時 の 伸 び (%)	35.2	26.2	35.7	35.8	27.3
絞 り (%)	63.8	30.0	62.7	58.7	35.6

ン中では脆化しないことから、水素ガス中では塑性変形により連続的に活性化された面に水素原子が吸着溶解し、割れは伝播するとして Petch らの理論を裏付している。この実験ではとくに水素に O_2 を0.1または0.05%加えると脆化が止ることが興味深い。 N_2 も同様の効果があるが影響はやや小さい。なお Hofman らによれば⁵⁰⁾、このように外部から加圧で水素を加えることの利

点は、圧力と水素ガス純度の影響を他の変形速度や温度の影響と同様に独立して変化できることである。彼らはこの方法により溶接における気孔や割れに対する水素の影響の基礎実験を進めてきた。

III-6 組織および熱処理の影響

水素脆化は組織によりその脆化の程度を異にする。一般にマルテンサイト、焼もどしマルテンサイト、粗い層状パーライト、細い層状パーライト、粒状パーライトの順に低下する¹⁵⁾。

Bastien は Cr-Mo 鋼 (0.26%C, 1.2%Cr, 0.30%Mo) について調べた結果次のように述べている¹²⁾。パーライト、ベイナイトおよび微細な球状ソルバイトなど高温で生成するような熱力学的平衡状態 (thermodynamic equilibrium state) に近い組織は一般に水素の作用に対する感受性が小さい。いっぽうマルテンサイト組織は最も脆化を受けやすい。同一の実験条件では微細な球状ソルバイトはマルテンサイトに比べて水素の吸着度が少なく水素の拡散性が高い。

表一 3 は上記の Cr-Mo 鋼についての水素脆化感受性と組織の関係を示したものである¹²⁾。表中の脆化指数 I は次式で求められる。

$$I(\%) = \frac{\Sigma U.C - \Sigma C}{\Sigma U.C} \times 100$$

ここで $\Sigma U.C$; 水素添加しない場合の絞り

ΣC ; 水素添加した場合の絞り

表一 3 から弾性限が大きい組織ほど水素脆化されやす

表一 3 脆化指数におよぼす組織の影響¹²⁾

組 織	弾性限界 (kg/mm ²)	脆化指数 (%)
球状パーライト a)	54.0	31 b)
層状パーライト	51.0	39
粗粒層状パーライト	35.5	42
マルテンサイト	122.0	100
500°C 焼戻しマルテンサイト	103.0	94

a) 875°C 30分オーステナイト化油焼入 750°C 15分 3 段球状化処理
680°C 30分球状化処理

b) 最近フランス鉄鋼界で開発された鋼種で delayed tempering を発揮し硫化水素ワレの問題を解決した。この鋼は非常に細粒の球状パーライトが均一に分布している。脆化指数15%のものも出ている。

いことがわかる。パーライト組織でも熱処理により脆化指数は変化している。すなわちセメンタイトの形 (球状とか層状) が重要なことが推測される。水素の吸収にはセメンタイトの形状のほうが量より影響が大きい⁵⁶⁾。たとえば層状のものは球状のものより水素の拡散が妨げられ、したがって放出水素量が少ないことが認められている。

図一19は 0.10%C, 2~2.5%Cr, 0.9~1%Mo, 0.25%V の平均成分を有する焼入焼もどし鋼の各種熱処理をほ

図一19 水素脆化におよぼす弾性限の影響 (Bastien)^{12,15)}

こしたもののについて弾性限と脆化指数の関係を求めたものである^{12,15)}。弾性限の上昇とともに脆化指数が増加していることは前述と同じであるが、図中の○印で示したように焼もどしマルテンサイトや焼もどしベイナイトのような高温で焼もどしたものはかえって脆化しやすいことは興味深い。

表一 4 は炭素鋼 (SC 30) について熱処理による組織と脆化度を示したものである³³⁾。水焼入した場合脆化度がかえって小さくなっているが、これは焼入効果が大きく、はじめから脆化しているため、水素による影響が他の延性の大きい組織ほどあらわれなかったためと解釈される。

表一 4 炭素鋼 (SC 30) の熱処理による組織と水素脆化の関係 (山根)³³⁾

熱 処 理	組 織	脆化度 (%)	水素量(cc/100 g)
水 焼 入	マルテンサイト	7.2	0.3
マルテンパー	ベイナイト	38.5	7.5
焼 な ま し	パーライト、 フェライト	42.8	6

以上は主として延性について調べたものであるが、水素添加による衝撃値の変化に対しても組織の影響は重要である。Hobson と Sykes¹⁹⁾は次のような実験を示している。すなわち 690°C で恒温処理後の低合金鋼 (¼%Cr, ¾%Cr-Mo) に 300°C の高圧で 4½ cc の水素を添加した鋼の常温の衝撃値は添加しない鋼の½しかなかった。ところが同じ鋼を 930°C で空冷硬化後 710°C で 4 時間焼もどした場合は 20~100°C の試験で10~15%の減少に止まった。

Stout ら²⁰⁾の実験でも ¼%C-1%Mn-Mo 低合金鋼に 5 cc/100 g の水素添加した場合空冷試片では遷移温度が約 15°C 上昇したが、焼入したものには変化がまったくなかった。いっぽう Mn-Ti 高張力鋼の場合は 6 cc/100g の水素添加で遷移温度も衝撃値もいづれも差が生じなかった。すなわち以上の研究から熱処理による組織変化のほか合金元素量が水素添加による靱性の低下に影響を与

えることがわかる。なお熱処理すると、組織が変わると同時に吸収水素量も変化するので組織に吸収水素量の多寡の果してどちらが靱性に影響を与えているのか判然としない。おそらくこれらの両者がきいているものと考えられる。

なお同じマルテンサイト組織でも、高炭素マルテンサイトは低炭素マルテンサイトより水素脆化感受性が著しく高い。Kelly と Nutting はこの相違を電子顕微鏡により観察した結果、高

炭素になるほど内部に双晶のあるマルテンサイトの増加することを認めている⁵⁷⁾。このマルテンサイトの面積が増すと短範囲応力 (Short range stress) は著しく増し延性は低下する⁵⁷⁾。混合組織 (mixed structure) では短範囲における応力は同じ成分の完全マルテンサイトと相違が小さいが、軟い相の存在で全体としての延性は高い。すなわちマルテンサイトと軟い相の中間の性質を示す。いっぽう鋼の水素脆化への混合組織の重要性が強調されており、その境界における転位の集積による脆性きれっ発生が暗示されている^{1,58)}。

水素脆化はまた炭素量によって若干の影響を受けることも予想される^{6,40)}。C 量の少ない方がやや顕著な脆化の傾向を示す^{6,40)*}。図一20は全放出水素量と炭素量の関係で³²⁾、常温拡散性水素量はC量の増加とともに減少する。なお遊離フェライトはパーライト中のフェライトより多量の水素を吸収する³²⁾。

また結晶粒度もある程度影響する。一般に粗大晶の方が脆化の度合は少ない^{6,40)}。ポリゴン化した試料の水素吸収はそうでないものより小さい。これは副結晶粒がポリゴン化しない結晶粒より完全度が高いことで説明される⁵⁹⁾。

III-7 変態特性

鋼に水素添加した場合変態特性とくにオーステナイト

図一20 炭素量と全放出水素量の関係 (美馬ら)³²⁾

* C量が著しく高くなると水素添加前の延性が小さくなるゆえ、脆化の比率であらわすとこのような結果になると思われる。

図一21 3種の鋼のマルテンサイト変態に及ぼす水素の影響 (R. Kumar)⁶²⁾

—マルテンサイト変態に影響をおよぼすかどうかは興味あるところである⁶⁰⁻⁶³⁾。Cottrellの実験によれば0.19% C-Mn-Mo 高張力鋼の溶接熱サイクル再現試験片の M_f 温度が 14 cc/100 g の水素添加により約 240°C から 180°C まで低下したが、ただし M_s 温度には変化がなかった。いっぽう Vaughan と de Morton¹⁶⁾ は軟鋼溶着金属の M_f 温度には 8~12 cc/100 g 程度の水素の影響はなかったと述べている。Kumar と Quarrell⁶²⁾ は水素の変態への影響はC量の増加とともに著しくなり、水素はマルテンサイト形成の芽 (embryo) になることを主張している。結局変態に及ぼす影響は鋼の成分により著しく異なると考えられる。図一21はその結果の代表例を示したものである。すなわち Kumar ら⁶²⁾ はこれらの結果から 4~7 cc/100 g の水素添加による脆化の傾向を次の3種の型にわけて観察している。

- i) 0.3% C-3~4% Ni-Mo や快削 13Cr 鋼などでは M_f 温度を 20~40°C 程度低下させた。
- ii) 0.2~0.3% C-3% Cr-Mo や 0.8% C-4.25% Ni-Cr-Mo 鋼などは変態に影響がなかった。
- iii) 0.57~0.86% C-3% Cr-Mo 鋼などでは M_s 温度は 50°C 低下すると同時に M_f が上昇し、変態は爆発的に進行した。

Gladman らは最近これらの結論に対して次のような反駁をしている⁶³⁾。Kumar らの結果には水素処理の高温でオーステナイト化している間に脱炭した影響が結果にあらわれたので、さらに厳密な実験方法によれば、ベイナイト恒温変態やさらには連続冷却におけるマルテンサイト変態に対しても水素の明らかな影響は見られないとしている。

また Andrew ら³⁷⁾ は 1150°C でオーステナイト化した 3% Ni-Cr-Mo 鋼を水素処理した場合、恒温変態の下におけるパーライト域では変態を遅らせるが、下部ベイナイト域では潜伏期間を減ずることによりわずかに変態を加速することを示している。

参考文献

- 1) H.J. Read, "Hydrogen Embrittlement in Metal Finishing", Chapter 3 "The Behavior of Hydrogen in Iron and Steel", Reinhold Pub. Corp., (1961) p. 46~80
- 2) 西村, 福原, 大谷, "溶接構造用高張力鋼およびその溶接部の硫化物腐食割れ", 新三菱重工技報 Vol. 4, (1962), No. 3p. 2~24 および; 日本溶接協会化学機械溶接研究委 "高張力鋼の硫化物腐食割れに関する研究", (1963)
- 3) 渡辺, "溶接構造物の製作ならびに補修中のトラブルとその使用中の破壊事故例に関する研究", "本誌 32 (1963) No. 7 p. 554~561 および (1963) No. 8 p. 645~651
- 4) P.E. Bell, "Bibliography on the Effects of Hydrogen Embrittlement of Metals 1952 to present", LAMS-2283 June (1959) Los Alamos Sci. Lab. Rep.
- 5) 岡田, "鋼の溶接と水素", 日刊工業新聞 (1953)
- 6) P. Cottrell, "The Hydrogen Embrittlement of Metals", Prog. in Mat. Sci. Vol. 91 (1961), 205~301
- 7) 河合, "鋼中における水素の挙動について (I)(II)(III)", 鉄と鋼 Vol. 36 (1950), No. 12, 21~25, Vol. 37 (1951), No. 1, 23~29, Vol. 38 (1952), No. 1, 9~17.
- 8) K.L. Zegen, "鋼及びその溶接部における水素の影響に関する新しい知識 (I)(II)(III)", 本誌 Vol. 29 (1960), No. 6, 442~450; Vol. 29 (1960), No. 7, 509~516
- 9) C.A. Zapffe and C.E. Sims, "Hydrogen in Weld Metal", The Welding J., 19 (1940) 377 s~395 s
- 10) C.L.M. Cottrell, "Hydrogen-Barrier to welding Process", "British W.J., Vol. 1, (1954), No. 4, 167~176
- 11) A.L. Schaeffler, H.C. Campbell and H. Thielsch, "Hydrogen in Mild Steel Weld Metal", Welding J., 31 (1952), No. 6, 283 s~309 s
- 12) P.G. Bastien; Hydrogen in Welding, British W.J., (1960), No. 9, 546~557
- 13) 田村, "溶接冶金の基礎知識 [II], 溶接技術, (1961), 7, 471~481
- 14) "熱影響部の冷間割れに関する文献および実験報告 (I)(II)", 本誌 Vol. 24 (1955) No. 5, 6 219~222; No. 7, 281~284
- 15) P.G. Bastien, "The Phenomena of Cracking and Fracture of Steel in the Presence of Hydrogen. Corrosion under Stress in the Presence of Moist Hydrogen Sulfide", Phys. Met. of Stress Corr. Fracture, Interscience Pub., (1959)
- 16) H.G. Vaughan and M.E. de Morton, "Hydrogen Embrittlement of Steel and its Relation to Weld Metal Cracking", Brit. W.J., (1957), No. 1, 40~61
- 17) N. Christensen, "The Role of Hydrogen in Arc Welding with Coated Electrodes", Welding J., 40 (1961), No. 4, 145 s~154 s
- 18) N. Christensen, K. Gjermundsen and R. Rose "Hydrogen in Mild steel Weld Deposits", Brit. W.J., (1958), No. 6, 272~281
- 19) J.D. Hobson and C. Sykes; J. Iron Steel Inst., Vol. 169, (1951) 209
- 20) R.D. Stout, L.J. McGead, C.P. Sun, J.F. Libsch, and G.E. Doan, "Effect of Welding on Ductility and Notch Sensitivity of some Ship Steels", Welding J., 26 (1947), No. 6, 335 s~357 s
- 21) "融点と沸点間隔における Fe 中の H₂ の溶解度の測定", ABT-OMAT CBAP 16(1) p. 36~43, 1963
- 22) M.G. Fontana and J. Chipman, "Equilibrium, in the Reaction of Hydrogen with Ferrous oxide in Liquid Iron at 1600°C", Trans. A.S.M., Vol. 24, (1936) 313~336
- 23) F. de Kazinczy, "A Theory of Hydrogen of Hydrogen Embrittlement", J. of I.S.I. 185, (1954), May. 85~92
- 24) C.A. Zaffe, "Concept of the Hydrogen. Potential in Steam-Metal Reaction", Trans. A.S.M., 40, (1948) 315~354
- 25) D.P. Smith, "Hydrogen in Metals", The Univ. of Chicago Press. Chicago Ill., (1948)
- 26) J. Plusquellec and et al.; Compt. rend., 248 (1959), 1816~1819
- 27) J.D. Hobson, "The Diffusion of Hydrogen in Steel at Temperature of -78° to 200°C", J. of I.S.I. 189, (1958), Aug. 315~321
- 28) Dekker; Solid Physics, p.23 (1961) コロナ社・橋口・神山訳
- 29) A.M. Adair and R.E. Hook, "The Appearance and Return of a Hydrogen Yield Point in Iron", Acta Met., 10 (1962) No. 8 741~745
- 30) B.A. Bilby and J. Hewitt, "Hydrogen in Steel—the Stability of Micro Cracks", Acta Met., 10 (1962) No. 6, 587~600
- 31) J. Plusquellec and et al., Compt. rend., 246 (1958) 3268~3631
- 32) 美馬, 水田, "炭素鋼の水素脆化と内部摩擦", 鉄と鋼, 43 (1957) No. 2 132~137
- 33) 山根, "焼き入れ炭素鋼の水素脆化について", 鉄と鋼, 49 (1963) No. 7, 1003~1008
- 34) L.C. Wiener, and M. Gensamer, Acta Met., 5 (1957) 692
- 35) T.S. Kê and P.T. Young; Scientia Sinica, Vol. 3, No. 3 (1954) 261
- 36) 菊田, "軟鋼の水素脆化", 冶金研究委資料 No. WM-22-62
- 37) P.D. Blake and W.I. Pumphrey "Effect of Hydrogen in Wrought steel and in Ferrous Weld Metal", Brit. W.J., 6 (1959) No. 5, 211~224
- 38) P. Bastien and P. Azou, "Effect of Hydrogen on the Deformation and Fracture of Iron and Steel in Simple Tension", Proc. of the First World Met. Cong., ASM (191) 535~552
- 39) G.V. Karpenko and R.I. Kripyakevich, Phys. Met. and Metallog., 8 (1959) 77~80
- 40) 大西, 菊田, "鋼の水素脆化に関する研究第1~7報", 本誌 No. 8.9, 224~330; 25 (1956) No. 3, 148; 25 (1956) No. 11, 623~628; 27 (1958) No. 3, 154~155; 28 (1959) No. 3, 164~166
- 41) 大西, 菊田, "合金鋼の水素脆化に関する研究第1~3報", 本誌 30 (1961) No. 3, 177~178; 31 (1962) No. 3, 237
- 42) 大西, 菊田, 原田, "80キロ鋼の水素脆化に関する研究 (第1~2報)", 本誌 32 (1963) No. 3, 275~276
- 43) 大西, 菊田, "軟鋼の水素脆化に関する一考察", 本誌 31 (1962) No. 3, 236
- 44) F. de Kazinczy, Acta Met., 7 (1959) 706~708
- 45) J. Plusquellec, P. Azou and P. Bastien, Compt. rend., 246 (1958) 3454~3457
- 46) C.L. M. Cottrell, "Weldability of B-Mo Steel in Relation to Heat Affected Zone", Brit. W.J., 1 (1954), No. 7, 315~321
- 47) J.T. Brown and W.M. Baldwin J., "Hydrogen Embrittlement of Steels", J. Met., Vol. 6 (1954), 298~304
- 48) P. Bastien and P. Azou; Comptes Rendues, Vol. 229, (1949) 549
- 49) J.D. Hobson and J. Hewitt; J. Iron Steel Inst., Vol. 173 (1953), 130
- 50) W. Hofmann, "Some New Aspects Concerning the Hydrogen Embrittlement of Welded Steel", I.I.W. Doc. IX-319-1962
- 51) W. Hofmann and G. Vibrans, "Die Wirkung von Wasserstoff auf die Dauerschwingfestigkeit von geschweißten Stahl", Sch. u. Schneid., 12 (1960) 95~101
- 52) W. Hofmann and G. Vibrans, Rev. Met., 57 (1960) 88~90
- 53) R.M. Hudson, J. Riedy and G.L. Stragand, Corrosion, 16 (1960) p. 97~101
- 54) R.H. Cavett and H.C. Van Ness, "Embrittlement of Steel by High-Pressure Hydrogen Gas", Welding J., 42 (1963), No. 7 316 s~319 s
- 55) W. Hofmann u. W. Rauls, Arch. Eisenhüttenw., 32 (1961) Heft. 3, p. 169~171
- 56) F. Erdmann-Jemitzer u. H. Sabath; Arch. Eisenhüttenwes., 28 (1957) Heft 5/8, 345~353
- 57) F. Watkinson, R.G. Baker and H.F. Tremlet, "Hydrogen Embrittlement in Relation to the Heat-affected Zone Microstructure of Steel", Brit W.J., Vol. 9 (1963) 54~62
- 58) J.T. Berry and R.C. Allan, "A Study of Cracking in Low-Alloy Steel Welded Joints", Welded J. 39 (1960) No. 3, 105 s~116 s
- 59) S. Besnord and J. Talbot; Rev. Mét., 56 (1959) 163~170
- 60) C.L.M. Cottrell, "Transformation Temp. of Alloy Steels Related to Weldability with Low-Hydrogen Electrode", Brit. W.J., 1 (1954) No. 9, 409~412
- 61) J.H. Andrew et al., "Hydrogen and Transformation Characteristics in Steel," J. Iron Steel Inst., (1947) No. 6, 208~253
- 62) R. Kumar and A.G. Quarrell, "The Effect of Hydrogen upon Martensite Formation in Low-alloy Steels", J. Iron Steel Inst., 187 (1957) 195~204
- 63) T. Gladman, P. Moore and A.G. Quarrell, "The Effects of Hydrogen on Transformation in Alloy Steel," J. Iron Steel Inst., (1962), No. 7, 527~534