《解 説》

ばね鋼の水素脆化と靱性の変化

Changes in Flexibility of Spring Steels During and After
Acid Picking-Characteristics of Hydrogen Embrittlement

鋼を酸洗する時は急激に水素脆化が起るがその回復も速い。ばね鋼の脆さの変化を酸洗と中性亜鉛めっきにより追跡し、その類似点より脆化による遅れ破壊の可能性とその防止法の着目点を提示し、その合理性を問う。

川 島 一 郎*

Ichiro Kawashima

1. 概 説

鋼は最も水素脆化が顕著に表われる材料として、我々金属の表面処理に従事している者にとって注意を要する材料であることは、十分に理解されていなければならない。鋼が水素を吸蔵して脆化する現象の報告は多くあるが、我々が日常鋼を表面処理するとき、鋼がどの程度脆化を起こすかを量的に判断出来る資料は非常に少ない。この理由は鋼に対する酸浸せき時間と脆化量を取扱わず、水素吸蔵量と脆化量との関係を扱っているものが多いからである。

今回ここに報告する実験例は、現場的な条件設定下に行なった結果の報告であり、表面処理に従事する人達に対し、鋼の水素脆化が如何に手易く進行するかを理解していただくとともに、靱性回復の状態についてもめっきが有る場合と無い場合にどれ程差を生じるか等の問題につき概略を知っていただき、水素

脆化の実験を行なうに当って何らかの参考になればと期待するものである。実験結果の報告をする前に鋼の水素脆化現象に関する2, 3の問題点について述べ、実験結果の判断の参考にしたい。

2. 鋼の水素脆化現象の特性

鋼は最も広く使用されている金属材料であり、強い抗張力を与えることが可能な材料であるが水素吸蔵により脆化し、遅れ破壊し易くなる特性がある。この特性もまた顕著に表われるものが多いため、高抗張力鋼を使用する際には、水素脆化による材料の遅れ破壊の可能性の有無についても十分に検討を加えた後に設計を行なうべきである。実際的な遅れ破壊の問題はしばしば高抗張力ボルトの例が引用されるが、この理由はボルトが被締付部材よりも高い強度水準の材料から造られるからである。高抗張力ボルトが水素脆化により遅れ破壊を起した実例の報告は、鋼の抗張力

* (株)大崎金属 品質保証部 部長
〒144 東京都大田区東糀谷6-3-1
☎03 (744) 8200

* Osaki Kinzoku Co. Ltd.
3-1 Higashi-Koziya 6-chome, Otaku, Tokyo144

が 120kg/cm^2 (12T) を超える強度水準のものに多い。但し、一部の報告には10Tを下回るボルトにおいても比較短時間内に遅れ破壊を起したという例の報告もある。

筆者も過去に高抗張力ボルトの水素脆化による遅れ破壊の実験に参加したことがあり、この現象の複雑怪奇さに身をもって体験したが、換言すれば、鋼の水素脆化による遅れ破壊は予期しない時に突序として起り、実験的な再現性に劣るということであろう。一連の実験より明らかになったことは、『材料に欠陥がなく、且つ水素吸蔵のない高抗張力ボルトが正しく使用されていれば、遅れ破壊は起らないが、水素を吸蔵しているものは遅れ破壊が起ることがある』ということであった。

鋼の水素脆化による遅れ破壊の再現性に劣る点に対する悩みは、鉄鋼メーカーの試験室においても共通の悩みであると聞いている。

3. 鋼の水素脆化率の測定の困難さ

鋼の水素脆化率や水素吸蔵量が、めっき厚さを測定するように破壊または非破壊法により正しく測定し難いこと。特に脆化率の測定においては同一試験片であっても、測定のやり方や試験条件が異なると測定結果も異なることである。従って、実験報告書には詳細な試験方法の記録がないと、結果のみを報告するのみでは知識のある人に対しては説得力が少なく、無知な人を驚かす資料になる可能性がある。

また、鋼の水素吸蔵量は同一条件下に水素を吸蔵させても、材料の表面状態や加工履歴等が異なると、同一材質で強さが同じであっても吸蔵量が異なることがある。水素吸蔵量と材料の遅れ破壊に対する感受性は、材料の抗張力が同じであっても材質が異なると同じ特性が得られず、その特性も試験方法が変わると感受性を表わす順位が異なる。一般に一定

量の水素を吸蔵した材料の脆化率は、鋼の抗張力が高くなる程大になるが、特定の抗張力の値を境に不連続的に急増するものが多く、微量の水素により脆化を起す材質や比較的水素に鈍感な材質もある。

実験に使用されるボルトやばねなどは同一強さに調質されることは稀で、数十 tmm^2 位のバラツキを有するものもあり同一生産ロットであっても水素脆化による遅れ破壊のし易さが異なることも有り得る点にも注意する必要がある。

4. 鋼の水素脆化程度の評価と安全性の確認

高抗張力鋼を使用するに先立ち、鋼が水素吸蔵を起す危険があり、設計通りに使用された時でも、脆化率が大きいと遅れ破壊を生じると推定されるものに対しては、使用に先立ち鋼が遅れ破壊を生じないことを確認しておく必要があり、種々の試験法が提案されている。これらの試験方法は部品と同一材質で同等なコンディションにある試験片を部品と同時に処理し、あらかじめ設定された歪量を試験片に与え、一定時間内に破壊が生じないことを確認する方法である。

主要な試験方法には、標準試験片によるノッチテンシルテスト、リングテスト、Cリングテスト、ローレンスゲージによる水素挙動と量のテストなどあり、その他にも多くの試験方法が提出されている。上記の各試験方法は航空機の安全性を保証するため、その部品の製造工程で品質確認のために役立っている。(ASTM F 519 参照)

試験片を使用せず部品により疲労強度を調べる方法は实际的でありより信頼性が高いが部品を破壊させることおよび多大な試験費用と時間がかかるなど大きな負担をとまらう。

5. ばね鋼の酸洗いによる脆化とその回復

5-1 実験内容の概略

高反力スプリングワッシャーを使用し、塩酸を用いて酸洗いをするとき、酸洗いによる鋼の靱性が事前に比較してどのように変るかを、所定の条件下に実験を行なって調べた。

5-2 実験の設定条件と方法

塩酸濃度：化学用塩酸を水で3倍に薄め室温で浸せきする。

浸せき時間：塩酸に浸せき後引上げ速やかに水に浸せきする迄の時間をとる。

実験迄の空中放置時間：水洗後速やかに水拭いする。水洗開始より変位を加え始める迄の時間を空中放置時間とした。

変位速度：JIS-B-1251にもとづく捻り速度を360°/分を目安にして、手廻しの実験を行なった。

破断角度：JIS-B-1251にもとづく破断時の捻れ角を測定したが、破断面の合わせ方により角度の判断に誤差を生じると思われたので、あらかじめ15°を単位とした角度区分を行ない、何番目の区分に属した角度範囲内で破断したかを調べた。

角度判定は目視で図と試片の捻れ角を比較したので個々の測定値の真値との誤差は±7.5°を越えることもある。

実験温度：酸および水洗水、放置温度はすべて室温である。

5-3 試片の準備

同一材料から作られたスプリングワッシャー(JIS規格とはやや異なる)を使用した。表面の酸化膜はグリッドブラストにより完全に取去り、乾燥状態で保管し実験に供した。尚本実験は酸洗いにより細いピアノ線が一昼夜以内に脆化が目立たなくなることにヒントを得て行なったもので、本来の目的は亜鉛めっ

きのある場合と無い場合の鋼材の水素脆化による靱性の変化を比較するために行なわれた一連の実験の一部であり、試片は共通の生産ロットのワッシャーを使用した。

5-4 試片数と放置時間の温度

試片数は原則として1測定点に対し10個としたが土個の変動がある。また20個の試片を使用したところは図中に($n=20$)と記載した。放置時間中の室温の差の影響を均等にするため、実験開始時刻を出来るだけ一致させた。

5-5 試片の大きさ(種類)

M6用、M8用、M10用の3種類について実験を行なったが、測定点の比較的多いM6とM8について報告する。

5-6 試験データの解析法

試片の捻り破断角度 θ を測定し、その平均値 $\bar{\theta}$ とその標準偏差 s の相互的な変化を考察すると共に $\bar{\theta}$ の変化の類似性を検討する。

5-7 試片の硬さ

実測によりHRC45~47の値を得た。

6. 実験の結果

6-1 試片(ブランク)の $\bar{\theta}_0$ と s_0 の値

6-2 酸洗による $\bar{\theta}$ の変化と s の変化

表1に示す。 n を大きくし θ の分布を予めつかんでおく。

図1および図2に示す。酸洗時間が短いときは、酸洗が終わった後も脆化が進んでいるような変化を示す。酸洗時間が長くなると初

表1 スプリングワッシャー(ブランク)の $\bar{\theta}_0$ と s_0 の値

呼び寸法		M 6	M 8
試片数	n (個)	100	50
θ_0 の平均値	$\bar{\theta}_0$ (度)	229	190
θ_0 の標準偏差	s_0 ($^{\circ}$)	41	26
バラツキ	$\bar{\theta}_0 + 3s_0$ ($^{\circ}$)	352	268
	$\bar{\theta}_0 - 3s_0$ ($^{\circ}$)	106	112
実測したバラツキR($^{\circ}$)		330~90	270~105

図2 スプリングワッシャーの水素脆化とその回復 (M8)

図1 スプリングワッシャーの水素脆化とその回復 (M6)

期から強度の脆化が認められ、時間の経過にしたがいゆっくり脆化が回復し、その後特定の $\bar{\theta}$ に達すると、比較的早く脆化が回復し始める。 $\bar{\theta}$ の変化は $\bar{\theta}_0$ の値を越え極大値に達した後徐々に減少して $\bar{\theta}_0$ の値に近づいていく。

s の変化は脆化が激しいときは小さな値を示し、脆化が不安定（材料内の水素濃度分布に差の大きなときを想定）なときは大きくなり $\bar{\theta}$ が $\bar{\theta}_0$ に近づく頃より s が s_0 に近づくと推定されるような変化をすると推定される。

6-3 亜鉛めっきによる脆化とその回復

亜鉛めっきによる水素脆化とその回復を調べた実験では、大まかな傾向としては既に公知の事実である傾向通り、高アルカリ性めっき浴から得られたものは脆化回復速度が小さく、脱水素処理の加熱時間が長くなり、中性から弱酸性めっき浴から得られたものは短時間の脱水素処理の加熱で脆化除去が可能であった。高シアン浴からのめっき品は約10 μm の厚さで、数時間から数十時間の加熱(190°C)で締付けによる遅れ破壊の発生を防止することが出来たが、アミン系アルカリ浴では59時間の加熱を行っても遅れ破壊を生じるものがあつた。中性から弱酸性の浴から得た試片は190°Cで1時間の加熱を行なうことで締付けによる遅れ破壊を防止できた。

上記の各試験のめっき前の酸洗い条件は塩水酸(1:1)を使用し1分間浸せきした後洗後短時間内にめっきを行なっているため、酸洗いによる脆化量は共通しているので、脆化の大小はめっき浴とめっき厚さに関連している。

亜鉛めっきされた試片の $\bar{\theta}$ と s の関係も酸洗いの場合と大差ない関連性を示す。図1および図2に中性亜鉛めっき浴から得られた試片の $\bar{\theta}$ と s の測定値を併記した。

6-4 酸洗時間と脆化回復に要する時間

更に同様の実験を重ねて確認をする必要があるが、M6の実験例による傾向を調べる

と、酸浸せき時間が k 倍になると脆化が回復($\bar{\theta}$ が $\bar{\theta}_0$ に戻る迄の時間)に要する時間は k^2 倍になるように思われる。但し、 k は材料に水素が飽和する迄の時間内であることが必要であろう。

6-5 亜鉛めっき後の脆化の進行

中性亜鉛めっきを行なった例中の(ロ)により判る通り、スプリングワッシャーの脆化はめっき後にも次第に脆化を増している。M6では締付けによる遅れ破壊は見られないが、M8では多数の遅れ破壊を生じている。M6においても締付け時間が更に長くなるときは遅れ破壊を生じる危険性が感じられる。何れの場合でも加熱(190°C, 3hr.)により $\bar{\theta}$ は $\bar{\theta}_0$ に近くなりめっき前の状態に近くなることを示している。(イ)と(ロ)は $\bar{\theta}$ の変化より脆化が回復中であると推定される。(図1及び図2参照)

7. 考 察

スプリングワッシャーの酸処理および中性亜鉛めっき後の水素脆化とその空中放置による変化の状態について、捻り破断試験により追跡し、脆化状態の変化する概略を推定することを試みた。M6のワッシャーについては或る程度その変化を推定し得るであろうと思われるデータが得られたとも考えられるが、実験の回数および試片の数が少ないので、正しい結論を出すには更に多くの実験を試みる必要がある。酸浸せき時間と脆化回復に要する時間は共に温度に支配されて水素の移動速度が変わるから簡単に両者を数値的に関連づけることはむずかしいが、M6用の例ではある酸浸せき時間に対し他の酸浸せき時間が k 倍であるとき、脆化回復に要する時間は k^2 倍になるような傾向が見られたが、M8用では酸浸せき時間が長かったせいかそのような傾向は見られなかった。酸浸せき後の脆化回復は表面に水素の通過を妨げるめっき層(バリ

ア)が無いので、水素は手易く鋼の外に逃げることが可能であるが、亜鉛めっきやカドミウムめっきのように水素過電圧の高い金属をめっきしたときは、めっき条件（特に pH に関連大）によりバリア内の水素の量や水素の易動度が異なり、めっき層はあたかも鋼に対する水素の供給源を兼ねたバリアであると推定すると実験結果の解析がある程度実情に合ってくる。

7-1 酸洗いによる脆化とその回復

M6 のスプリングワッシャーの酸洗いによって脆化する様子を図 1 により考察しよう。 $\bar{\theta}$ の変化をそのまま鋼の脆化率と考えると、この実験条件下において 1 分間の酸洗いを行なうことで 50% 以上の脆化を生じていることがわかる。そして室温における脆化回復に要する時間 ($\bar{\theta}$ が最初に $\bar{\theta}_0$ に近づく迄の時間) は約 30 分位である。但し材料中の水素量は更に減少し完全に最初の状態に戻るには更に数十時間を要するであろうと推定される。

M8 の例 (図 2) は M6 の例に比較して理論的な推定と実験結果との間に矛盾が多くあるように思える。すなわち、酸洗い時間 3 分と 5 分の $\bar{\theta}$ の値が実験初期に逆転していること、および酸洗い時間 5 分と 10 分の両者の脆化回復状態がほぼ同じである。これらの矛盾に対しては試片数を増した実験が必要であると思われる。

7-2 中性亜鉛めっきによる脆化とその回復

めっき前に塩酸 (1 : 1) にて 1 分間酸洗いた後に中性浴より亜鉛めっきされたスプリングワッシャー (図中記号 n-Zn(p)) は脆化除去の加熱 (ベーキング) を行なうことなく、めっき後 24 時間後に 90 kg/cm² の荷重がボルトに生じる力にて締付けられ遅れ破壊の試験に供された。この試験において M6 は破壊を見なかったが、M8 では図 2 に示したような遅れ破壊数を見た。この試験に使用され

たワッシャーのめっき厚さは測定されていないので他の実験例とのめっき厚さに関する比較はできないが、締付のある場合とそのまま室温に放置される場合との $\bar{\theta}$ の変化に差が生じることが推定され、締付状態下の方が脆化が進まないような傾向を示している。また同じめっき物であっても断面積の大きい M8 の方のみ遅れ破壊を発生していることに特に注意する必要がある。破壊を生じない M6 の締付に供したスプリングワッシャーの脆化率は $\bar{\theta}$ の変化で推定すると 20% 以内であり、M8 の脆化率は同様な推定で 30% 以上になる。

図 1 の n-Zn(i) はめっき厚さが極端に薄いものの例であり、めっき後 1 日を経過した時点で $\bar{\theta}$ は $\bar{\theta}_0$ より大きく脆化回復時の $\bar{\theta}$ の示す極大値を示しており、以後 $\bar{\theta}_0$ に近づく変化を示している。図 2 の n-Zn(p) は平均 8 μ m 程度のめっき厚さのものであり、めっき後約 23.4 日経過後よりめっき後 243 日の間に脆化率が $\bar{\theta}$ の変化で推定し 21% から 2% 迄回復していることを示している。n-Zn(i) 及び n-Zn(p) の例は $\bar{\theta}$ の変化より脆化による遅れ破壊の危険性はないものであり、n-Zn(p) は $\bar{\theta}$ の変化が脆化が増す方向を示しており、水素が鋼に供給されていることを示している。スプリングワッシャーを締付けることによりめっき層に歪を与えることは水素の放散を早める結果となり $\bar{\theta}$ の変化を少くしているのかも知れない。

7-3 ばね鋼の水素脆化の挙動

酸洗された鋼は表面に水素の放散を抑止するバリアがないため短時間のうちに水素脆化が回復するので、その経過を実験的に追跡し易い。図 3 は本実験およびその他の参考実験を通して推定できそうな $\bar{\theta}$ の変化を模式図にしたものである。 θ はスプリングワッシャーの“しなやかさ”を表わす 1 特性値であると思われるが、脆化量を表わす適切な表現法がないため、本報告の範囲では $\bar{\theta}_0$ (酸洗いしな

いものの値)を靱性100%として、スプリングワッシャーの酸浸せきなどによる水素脆化量を($\bar{\theta}_0 - \bar{\theta}$) $100/\bar{\theta}_0$ で表わすと、この値は水素吸蔵により $\bar{\theta}_0$ から $\bar{\theta}$ に変化した供試体の脆化率%を表わすことにもなる。従って $\bar{\theta}$ と脆化率は同軸上で読むことができる。時間軸に対数目盛を使用するときは、同一供試体から得られた測定値群は、供試体の水素吸蔵量と水素の放出経過により特徴づけられ、それらの差は鋼とバリア物質(めっき)の水素透過率の組合せにより決まると推定される。鋼にバリアが無く同じ温度下にあつては、水素の吸蔵状態(初期条件)が同じであれば、脆化回復の経過も同じであるべきである。

酸洗による水素の供給力は数分間で強度の脆化を鋼に与えることができる程強力なものであるが、種々の初期条件から脆化の回復する状況を調べた結果、M6のスプリングワッシャーについて、図3の諸値($\bar{\theta}$ の特性値)と各初期条件に対する脆化回復状況の推理を試みた。 $\bar{\theta}$ の特性値と脆化回復を表わす線群の関係は下記の内容をもつと推定される。

$\bar{\theta}_0$: ブランク(酸洗前)の $\bar{\theta}$ の値

$\bar{\theta}_1$: 酸洗直後の $\bar{\theta}$ の変化が減少から増加に移る点の $\bar{\theta}$ の値

$\bar{\theta}_2$: 水素が完全に飽和しており最小の $\bar{\theta}$ の値(脆化の最大値)

図3 $\bar{\theta}$ の変化の模式図

$\bar{\theta}_3$: 脆化回復時に表われる $\bar{\theta}$ の極大値

$\bar{\theta}_4$: 或る特定の歪を加えたとき遅れ破壊を起さないための $\bar{\theta}$ の特定値(与える歪量により異なると推定される値)

線群 I, II, III……の意味は次のように分類される。

I 群: 酸洗直後に $\bar{\theta}$ が一時的に減少する範囲(表面的な強度の脆化が内部に拡散すると推定される)

II 群: 酸洗直後から $\bar{\theta}$ がゆっくり増加する範囲(脆化が表面よりかなり深くなり、中心部への脆化の拡散より表面の脆化回復の効果が大きいと推定)

III 群: 内部の水素が全部表面に向けて拡散をしている時の $\bar{\theta}$ の変化で $\bar{\theta}_3$ まで変化。

IV 群: 水素の動きは III 群と同じであるが $\bar{\theta}$ の極大値 $\bar{\theta}_3$ から $\bar{\theta}_0$ に減少する範囲

各折線の変化は添字 0, 1, 2, 3 の順に酸洗時間が長くなったものが対応する。添字 4, 5, 6 は酸洗のような強力な水素の拡散源を表面に有しない状態を推定したものの例である。但し、時間 t_0 は酸洗のときは非常に短い時間からプロットが可能と思われるが、4, 5, 6 の折線の t_0 は水素の動きに特定のパターンを生じた後の $\bar{\theta}$ の変化を示すことのみが可能であると推定される。添字 4 の

折線の IV₄ の部が図1の n-Zn(i) に表れていると思われる。また I₅ は図1の n-Zn(ii) に、III₅ は図2の n-Zn(i) に各の一部が表われていると推定される。

中性亜鉛めっき(n-Zn)のなされた試片は酸洗後少くとも30分以上を経過しているため、バリアである亜鉛めっき内の水素濃度分布はほぼ均一であり、その変化は亜鉛めっき層から室温下に放散される水素(鋼側への

放散は外側への放散よりも少なく、また鋼側の水素量がバリア層より多い場合はバリアが鋼中の水素の放散を妨げる抵抗膜になると推定される)の一部受けて徐々に鋼が脆化を増すか、あるいは、極めて徐々に脆化が回復していると考えられる。めっきされた試片は高温の乾燥機に入れられていないため、 t_0 の値は酸浸せきのみのときと同じと考えてもよいと思うが、めっきによる水素の影響も考慮し、めっき作業の完了時をとして図1、図2のプロットが行なわれている。めっきをする場合は酸洗後めっきが終る迄、 $\bar{\theta}$ の変化を実測できないので、 t_0 の起点を酸洗い完了時とするか、めっき開始にするか、めっき完了時にするかについては今後検討を要する問題である。

$\bar{\theta}_d$ の値は試験条件または実用条件の差により、異った値が得られると推定されるが、本実験の参考データとして記載した締付試験から、 $\bar{\theta}_d$ の値を脆化率15~25%の間に予想することができる。

$\bar{\theta}_0$ の値が $\bar{\theta}_d$ より大きくなることは理解し難いが、脆化除去のベーキングの後に抗張力がめっき前の値より大きくなっている報告もあるので、水素が微量吸蔵されたときには、過渡的に材料がより粘弾性を大きくする機会があるのかも知れない。

I, II, III……の直線群で示された $\bar{\theta}$ の変化を示す各直線(推定)の斜きは、必ずしも平行であるという断定はできないが、M6の例では比較的整然とした分布をしている。

8. ま と め

以上は筆者の行なった現場的な実験の一部の報告であり、実験の精度も低いので、ほんの傾向を示すものである。実験より導き出した結果には推定が多く、更に多くの追加実験

が必要であるが、残念ながら細密な実験を行なう機会に恵まれないため、不完全な内容のままて報告させていただくことにする。

図3に示したような解析法は、内容の正誤はさておき水素脆化とその回復の特性を調べる一手法として興味あるものと考えられる。

ばね類など変形を与えられる部品の水素脆化の研究を行う機会を持たれた研究者諸氏に予備知識として、または調査特性のつかみ方、データの解析法の一例(各直線には $\bar{\theta} = \theta_1 + k \cdot \log(mt)$ が対応; $k = 1$, または $k = -1$)を示した。本実験のように水素脆化の回復の状況を段階的に検討した例は少ないと思われるが、鋼中の水素は鋼表面の活性水素の量と平衡状態を保ちつつ、その平衡の移動する方向に移る変化しかできない筈である。

水素脆化を受けているときは、水素は表面から内部への拡散であり、脆化回復のときは全く逆の水素濃度の分布になると考えられる。

水素濃度分布と脆化率とは密接な関係のある特性であるから、水素が移動しているときは不均一系に属し、系にかかる歪分布が異なるときは当然異った結果をもたらす筈である。従って、同一試験片に同一方法で脆化をさせても、試験方法が変れば結果が異っても不思議はないと思われる。

本報告は前述のように不完全なものであるが、この中には様々な疑問点を含んでおり、今後類似した目的の実験研究をするに当たっては、参考になる事柄が多くあるので、大いに役立てていただきたいこと。そして最後に脆化破壊の再現性の劣ることに対する説明の可能性も脆化現象の全過程の分析により可能になるかも知れないこと。更に1シリーズの実験は莫大な量になることを付記し取まとめない本報告を終らせていただく次第です。