

圧力容器用高張力鋼およびその溶接継手の高温高圧水素による脆化

Embrittlement of High Tensile Steels and their Weld Joints for Pressure Vessel by Hydrogen at High Temperature and High Pressure

根本 正* 正岡 功** 田野崎 和夫**
Tadashi Nemoto Isao Masaoka Kazuo Tanozaki

内 容 梗 概

鋼は高温高圧水素ふん囲気にさらされると著しく脆化(ぜいか)するので、高温高圧水素を使用する化学工業において、その機器の設計製作には注意を要する。本研究は化学機器用高温高圧容器材として使用される Mn-Si 系および Mn-Mo 系高張力鋼ならびにその溶接部を 200 kg/cm² 水素中で 300~550℃ に加熱して最高 1,000 時間まで保持し、その機械的性質および組織の変化を調べ、脆化現象、脆化の進行過程、脆化限界などについて考察を加えたものである。

1. 緒 言

最近の化学工業は石油化学を先端として著しい進歩を示しているが、アンモニア合成、メタノール合成、尿素合成、石炭の液化、あるいは石油の改質、脱硫など、高温高圧の水素を使用するものが多い。ここでしばしば直面する問題の一つに装置構成材料の高温高圧水素ガスの化学的侵食に原因する脆化破損がある。

この高温高圧水素による脆化は水素アタックと呼ばれてその現象は比較的早く、Naumann⁽¹⁾⁽²⁾、Inglis 氏⁽³⁾らの論文に発表され、わが国では大倉氏⁽⁴⁾の論文をみる。しかしこれらはおもに鍛造材について高温高圧水素中にはぼ 100 時間程度加熱して合金元素の影響を調べたもので、長時間の試験による脆化の進行過程、あるいは鋼の脆化限界に関して調べた報告は少なく、Nelson 氏⁽⁵⁾⁽⁶⁾が過去の使用実績などによって求めたにすぎないようである。

また最近ではほとんどが溶接構造化されているにもかかわらず溶

接部に関する脆化の詳細な研究はほとんどみられない。

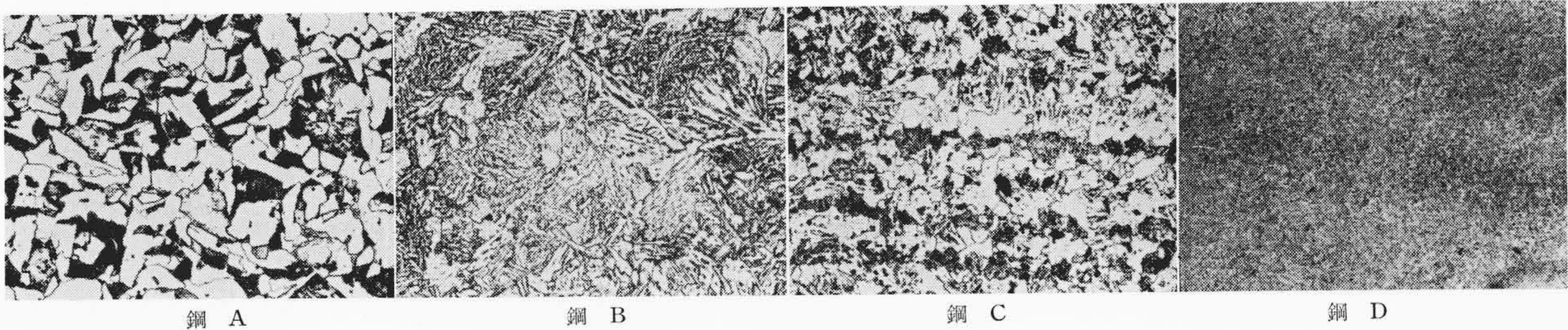
本報告は化学機器用圧力容器材として使用される Mn-Si 系および Mn-Mo 系高張力鋼ならびにその溶接部を高温高圧水素中に長時間加熱し脆化の進行過程を機械的性質および組織の変化から調べたものである。

2. 試料および実験方法

2.1 試 料

試料は市販の Mn-Si 系高張力鋼 A および B、Mn-Mo 系高張力鋼 C ならびに Mn-Mo 系高張力鋼に Ni および Cr を少量添加した Modify 鋼 D の計 4 種で第 1 表はその化学成分を示す。

母材試験片は前 3 者は受入のまま、後者は 900℃、2 時間加熱後衝風冷却し、670℃、12 時間焼戻したものについて実験した。第 1 図は用いた試験片の組織を示す。また溶接継手は第 2 表に示す施行条件でユニオンメルト法により多層溶接された。第 3 表は各継手



第 1 図 母 材 の 組 織 (腐食 5% Picral) ×80×4/3

第 1 表 母 材 試 料 の 化 学 成 分 (%)

鋼 種	板厚 (mm)	T. C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	V	備 考
A	25,9	0.19	0.47	1.40	0.023	0.009	0.20	tr	0.13	0.04	0.07	圧延のまま
B	46	0.16	0.19	1.15	0.021	0.007	0.16	tr	0.07	0.03	0.05	焼準、焼戻し
C	25,9	0.14	0.26	1.11	0.016	0.004	0.14	tr	0.16	0.58	0.05	圧延のまま
D	124	0.19	0.30	1.39	0.019	0.005	—	0.65	0.87	0.62	—	焼準焼戻し

第 2 表 溶 接 施 行 条 件

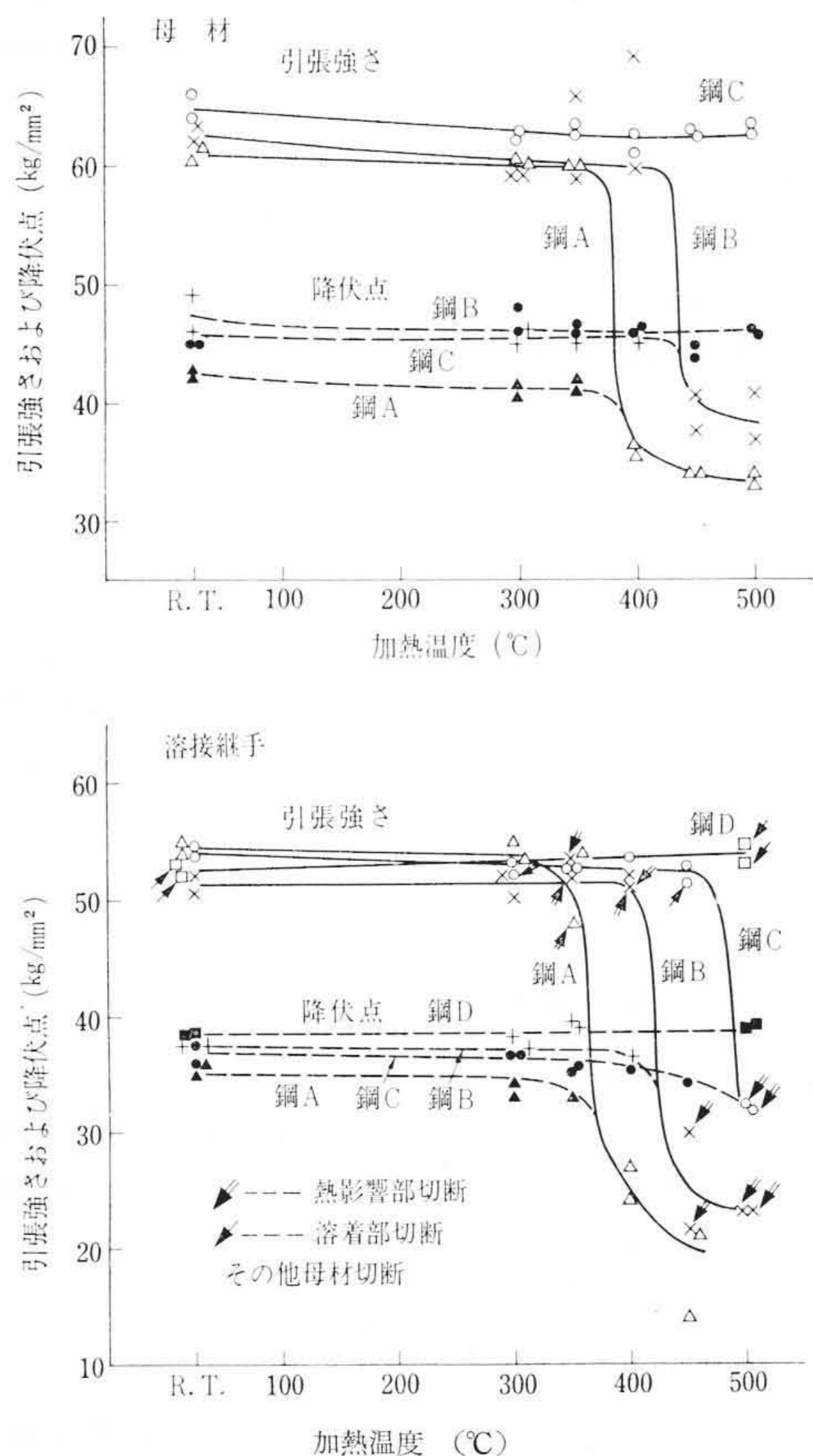
鋼 種	板 厚 (mm)	心 線	フ ラ ッ ク ス	開 先	電 流 (A)	電 圧 (V)	速度 (mm/min)	予熱温度 (℃)	層間温度 (℃)
A	25	Oxweld 40, 3.2φ	Grade #80	U	300~450	32~35	300~400	150	150~200
B	46	Oxweld 40, 3.2φ	Grade #80	U	300~450	30~35	300~400	150	150~200
C	25	US-56, 3.2φ	Grade #80	U	300~450	30~35	300~400	200	200~250
D	124	US-56, 3.2φ	Grade #80	U	420~600	30~35	300~400	200	200~250

* 日立製作所日立研究所 工博

** 日立製作所日立研究所

第3表 溶接部の化学成分(%)

母材	T.C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
A	0.10	0.46	1.25	0.021	0.013	0.06	tr	0.29
B	0.07	0.40	1.16	0.020	0.011	0.07	tr	0.31
C	0.07	0.48	0.99	0.022	0.007	0.41	0.09	0.54
D	0.06	0.44	1.28	0.016	0.012	0.45	0.16	0.56


 第2図 200 kg/cm² 水素中100時間加熱後の引張強さおよび降伏点に及ぼす加熱温度の影響

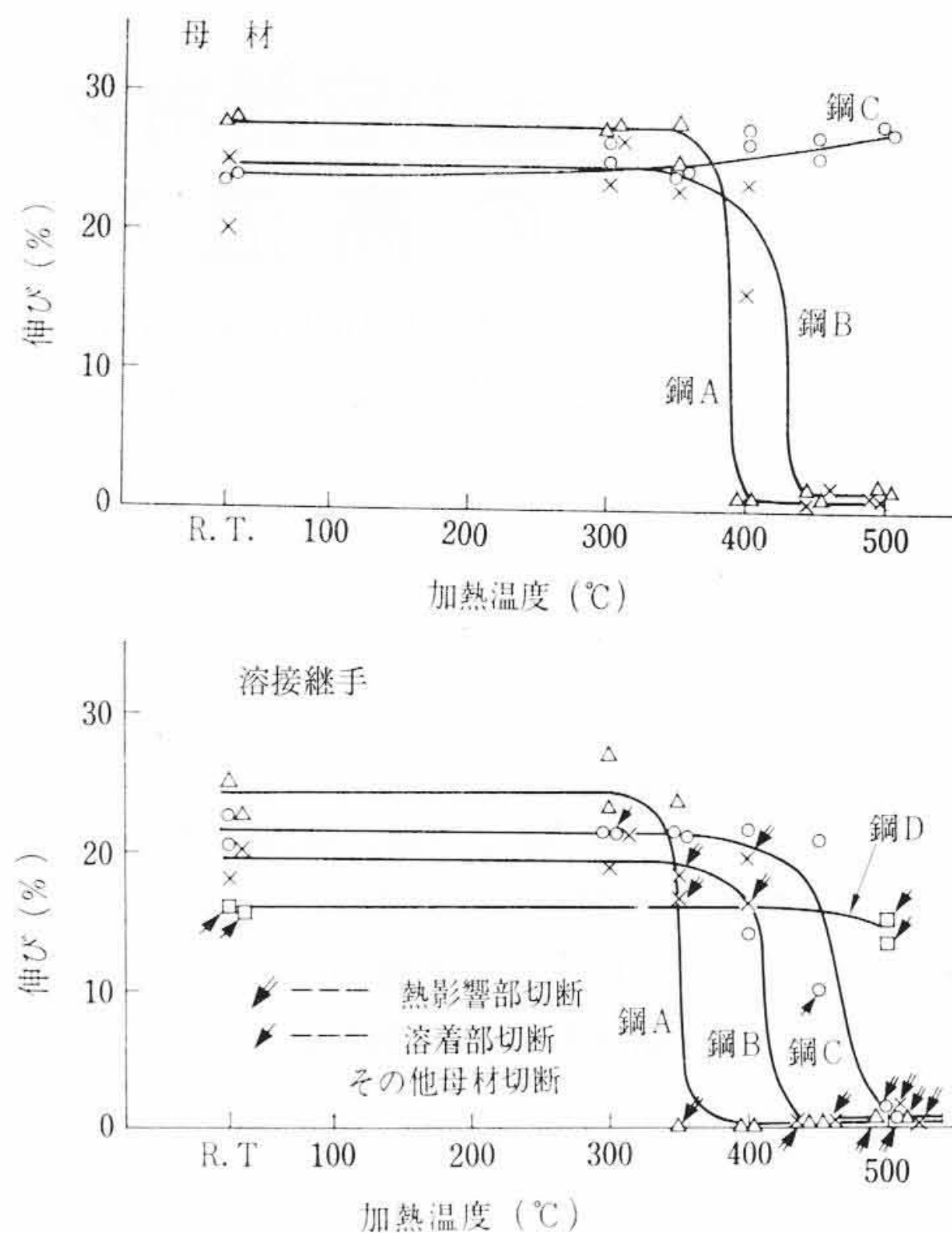
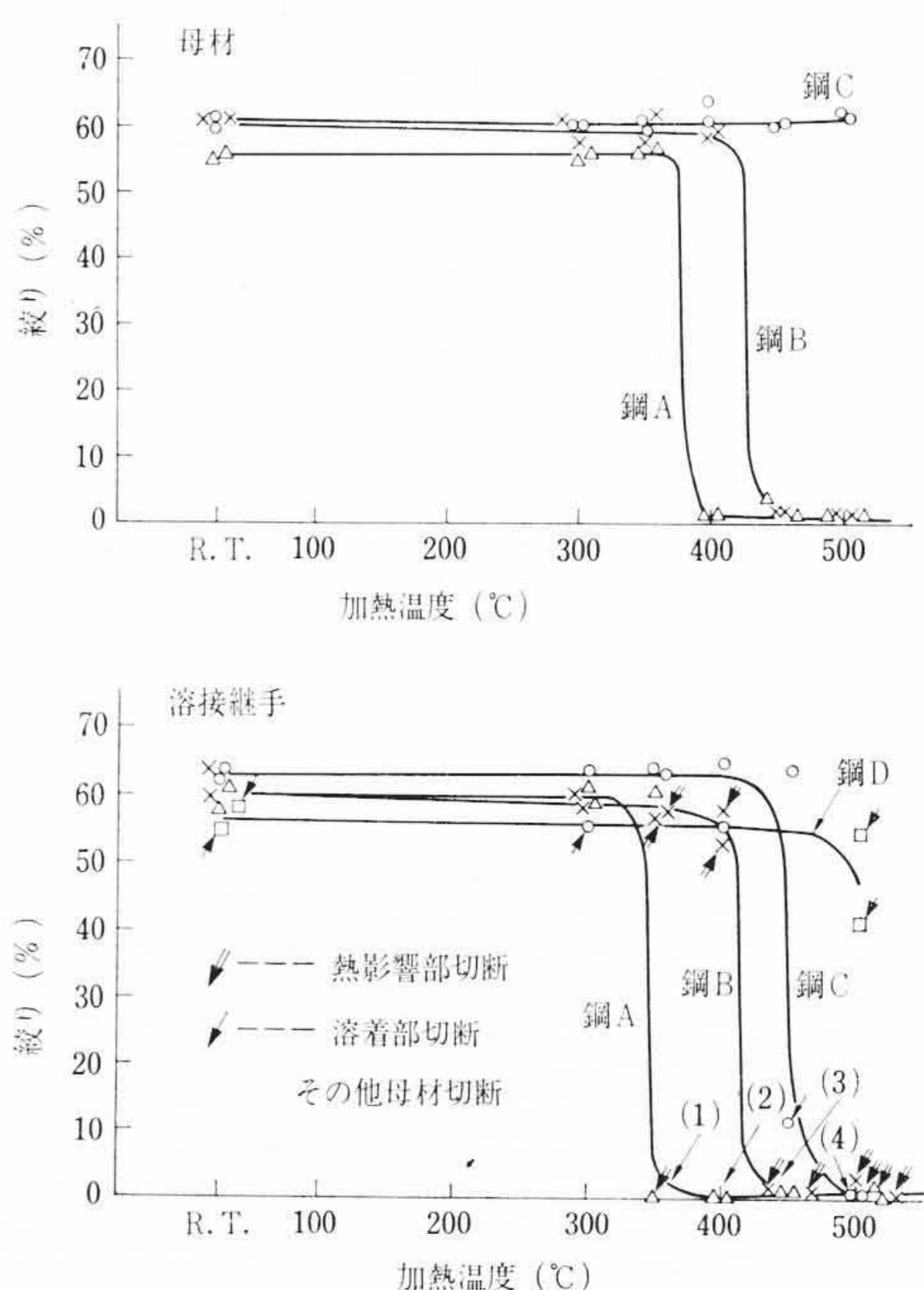
の溶着部化学成分を示す。

機械的性質は幅10mm、厚さ5mm、平行部60mm (G.L.=50)の板状引張試験片と2mm Vノッチシャルピー衝撃試験片の2種類で調べた。試験片はいずれも圧延方向から採取され、溶接継手の場合は溶着部を中心に標点距離内に母材と溶着部の双方が含まれるように加工された。いずれの試験片も加工後ひずみを除くため650℃、1時間真空中で焼鈍して用いられた。

2.2 実験方法

実験は試験片を容量2lのオートクレープ中にそう入した後高圧水素ガスを封入して加熱するという方法で行なった。オートクレープは常用圧力400 kg/cm²、常用温度600℃である。圧力はブルドン管式圧力計で測定し、温度はオートクレープ内中央に設けた保護管に熱電対をそう入して自動記録させた。

実験方法として圧力を200 kg/cm²一定(ただし鋼Dについては330 kg/cm²)にして、温度300~550℃の水素中で最高1,000時間まで加熱し、温度および時間の影響を調べた。使用した水素ガスは市販のボンベ詰水素で実験装置の関係上乾燥することなく直接オートクレープに導いた。また鋼Dはおもに330 kg/cm²の条件で実験されたので、この場合は高圧ガスコンプレッサが使用された。各条件の加熱終了後、常温に冷却し機械的性質および組織などを観察した。


 第3図 200 kg/cm² 水素中100時間加熱後の伸びに及ぼす加熱温度の影響

 第4図 200 kg/cm² 水素中100時間加熱後の絞り(1)~(4)は第8図の写真と対応する)に及ぼす加熱温度の影響

3. 実験結果およびその考察

3.1 常圧水素中加熱による機械的性質の変化

高温高圧水素中加熱による影響を調べる予備実験として、常圧水素中で400~600℃に最高1,000時間まで加熱し、機械的性質および組織の変化を調べたが、いずれの高張力鋼も水素による脆化はみられない。しかし鋼A、BおよびCは500℃以上に長時間加熱すると軟化のため引張強さおよび降伏点が低下し、600℃で1,000時間も加熱すると引張強さはいずれも50 kg/mm²以下に低下した。

3.2 高温高圧水素中加熱による機械的性質の変化

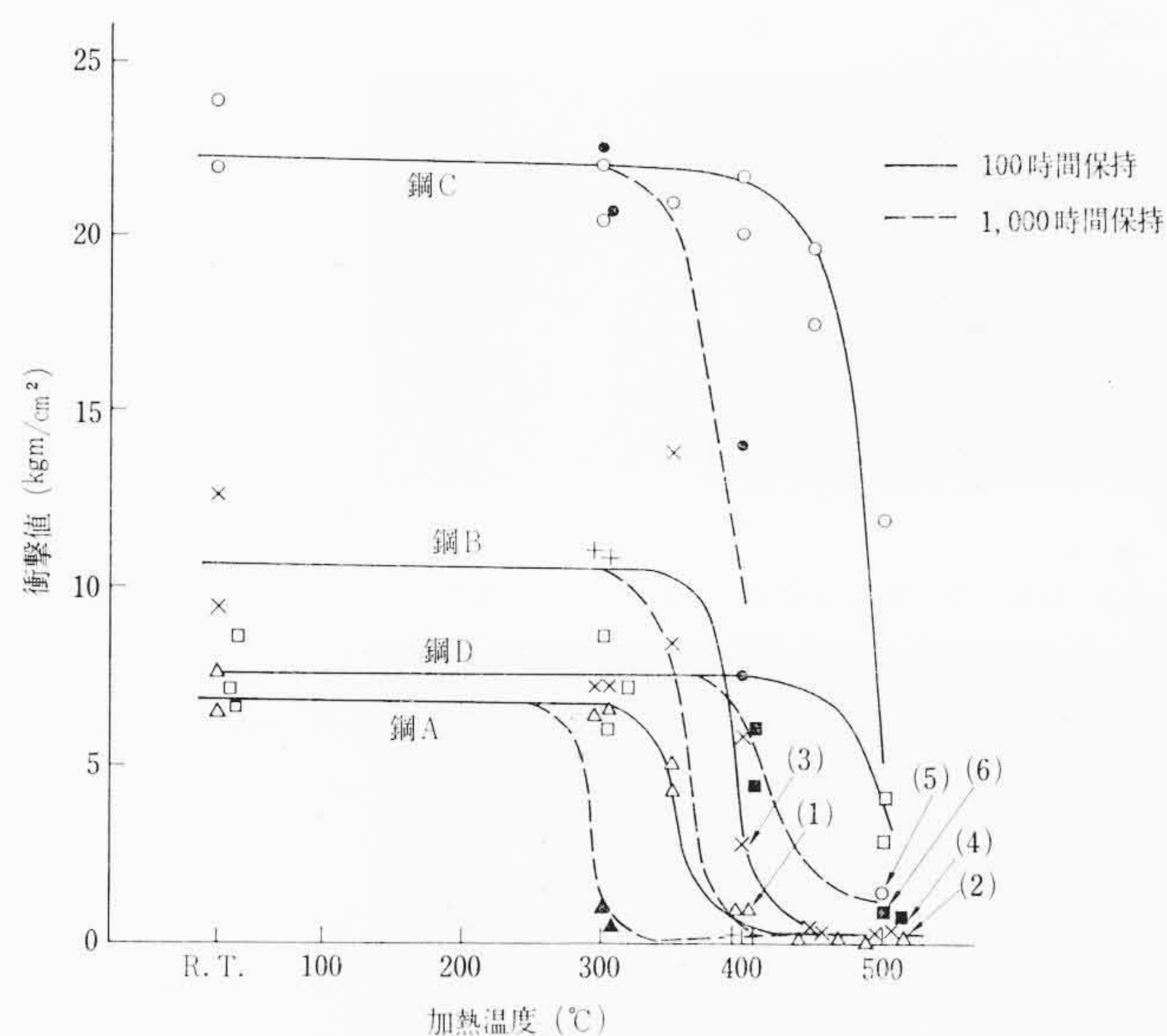
上記鋼4種の母材および溶接部について、200 kg/cm²水素中で100時間加熱後の機械的性質に及ぼす加熱温度の影響は第2~4図に示すとおりである。鋼Aの母材は加熱温度350℃まで機械的性質

に変化がないが、400℃以上では引張強さが著しく低下し、伸びおよび絞りも完全に零付近を示す。400℃以上では引張強さはほぼ30～35 kg/mm²程度におちつき、これは極軟鋼の強度にほぼ等しい。鋼Bではこの強度および靱性の低下は約50℃高温側に移り、鋼Aよりも脆化しがたい。しかし450℃以上では同様な現象を示して脆化する。鋼Cはこの条件で500℃まで脆化の傾向を示さず引張試験の結果に現われるにはさらに厳しい条件が必要であろう。また脆化した試験片では、降伏点は引張強さとほとんど等しくなるのが特徴である。

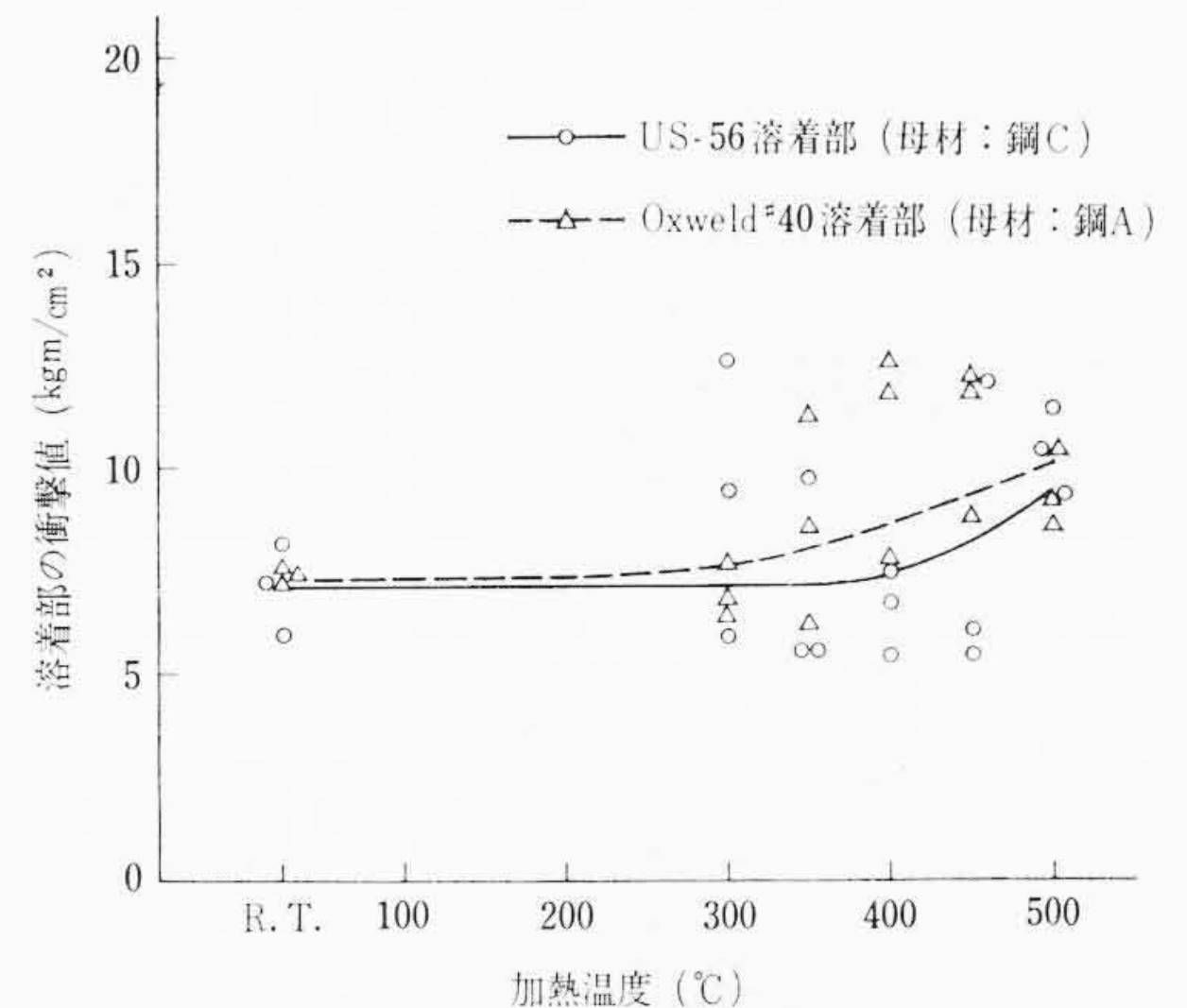
溶接継手については、鋼Aの引張強さおよび降伏点は母材と同じく加熱温度350℃まで変化ないが、400℃以上で著しく低下する。しかし伸びおよび絞りはすでに350℃で脆化し、特に熱影響部の脆化が著しい。400℃以上では熱影響部とともに母材も脆化するため破断は母材でも起こる。鋼Bは加熱温度350℃以上の場合熱影響部で切断するが、強度および靱性の低下は450℃以上で起こる。鋼Cでは母材は500℃の加熱でも脆化の徴候を示さないが、溶接継手は熱影響部の脆化により450～500℃以上で機械的性質が低下する。一方鋼Dになると溶接継手において200 kg/cm²水素中では500℃でもさしたる靱性の低下はみられず耐水素性が著しく高いことを示す。以上のように溶接継手はいずれも熱影響部が特に脆化しやすい。

次に母材について、これらの脆化を衝撃値の変化で比較した結果を第5図に示す。傾向は第2～4図と同様に、ある限界温度以上に加熱されると急激に靱性を失ない衝撃値は低下する。しかも第3図および第4図に示した引張試験による伸びおよび絞りの低下に比べて脆化は早く、いずれも低温側に移行する。これは衝撃試験が引張試験に比べて、組織に敏感なためであろう。この場合1,000時間の結果も同時に示したが、鋼Aは300℃、鋼Bは400℃ですでに靱性を失う。しかし鋼Cおよび鋼Dは400℃で低下の徴候は見られるが、まだ衝撃値が高く、他の鋼に比べ脆化しがたい。また鋼Dは鋼Cと傾向が似ているが、鋼Dの試験圧力条件が330 kg/cm²ときびしいので、同条件では鋼Dのほうが脆化しがたいと思われる。

また試験後の破面について調べると、靱性破断した試験片は普通のせん断破面を示すが、脆性破断した試験片の破面は、低温脆性による脆性破面のような光沢状の劈開面(へきかいめん)は示さず、鈍



第5図 200 kg/cm² 水素中 100 時間および 1,000 時間加熱後の母材衝撃値に及ぼす加熱温度の影響
(図中(1)～(6)は第7図の写真と対応する)
(注: ただし --- ■ --- 鋼D 330 kg/cm² 500 時間)



第6図 200 kg/cm² 水素中 100 時間加熱後の溶着部の衝撃値に及ぼす加熱温度の影響

いねずみ色の特徴ある破面を示す。これは後の写真でも明らかなように割れが劈開面を伝播せず、おもに水素中加熱によって結晶粒界に生じた微小き裂が連なって破壊に至る結果である。

つぎに同条件に対する溶着部の衝撃値の変化を第6図に示す。Oxweld #40 および US-56 溶着部のいずれも衝撃値は低下することなく、かえって上昇する傾向にあり、溶着部そのものは比較的耐水素性が高いものと考えられる。

3.3 高温高圧水素中加熱による組織の変化

3.3.1 母材の組織変化

第5図で用いた衝撃試験片の一部を研磨して組織を観察し、そのうち第5図(1)～(6)の特徴ある組織を第7図に示す。

(1)および(2)は鋼Aの組織で、400℃に加熱した試験片はパーライトが粒界付近から崩壊し、粒界に点状空孔が発生し、またそれらが連続して微小き裂を生じ始めている。また(2)に示すように500℃ではパーライトは完全に脱炭されて崩壊し、結晶粒界は完全に分離してき裂となる。これは腐食液のにじみ出た様子からも明らかである。

(3)および(4)は鋼Bについて示してあるが、衝撃値が減少しはじめた400℃では結晶の粒界およびベイナイトに沿うき裂がみられるが、それは小さく、少ない。しかし500℃でまったく脆化した試験片についてみるとベイナイトは崩壊し多くの内部き裂が生じていることが明らかである。

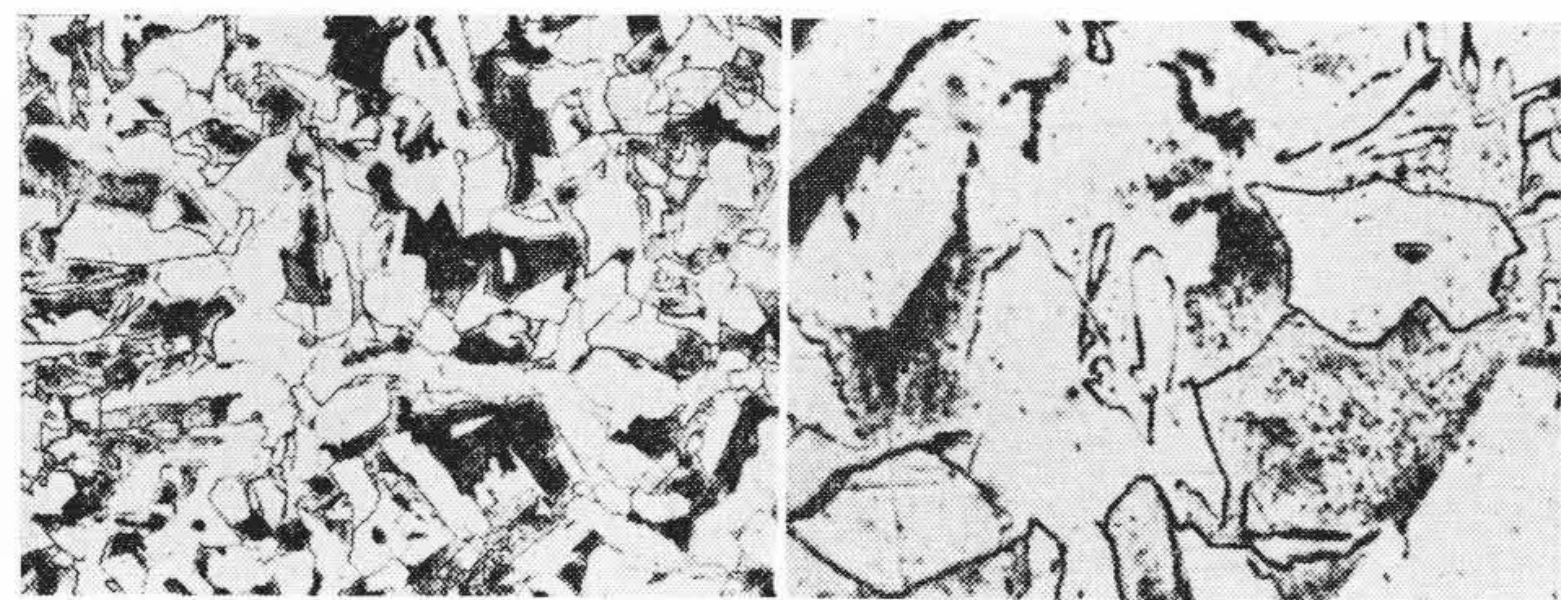
(5)は鋼Cの結果で、この鋼は比較的内部き裂を生じがたく、500℃に至って一部脆化した試験片に内部き裂がみられる。そのき裂は部分的で図に示すように圧延方向に顕著に発生するのが特徴である。

(6)は鋼Dの結果で、この鋼には(1)～(5)でみられるような顕著な内部き裂はみられない。しかし明らかに結晶粒界に連続した網目状き裂がみられ、これが衝撃値を低下する原因と考えられる。右端は引張試験で破断した部分の組織であるが、結晶粒界から破断しており微小き裂に起因することが明らかである。なお衝撃値の低下しない条件では、いずれも組織に変化はないが、脆化の始め、すなわちいくぶん衝撃値が低下した試験片の組織にも変化は認められない。これは生成しはじめの非常に小さいき裂に対しても衝撃値が敏感なためと考えられる。

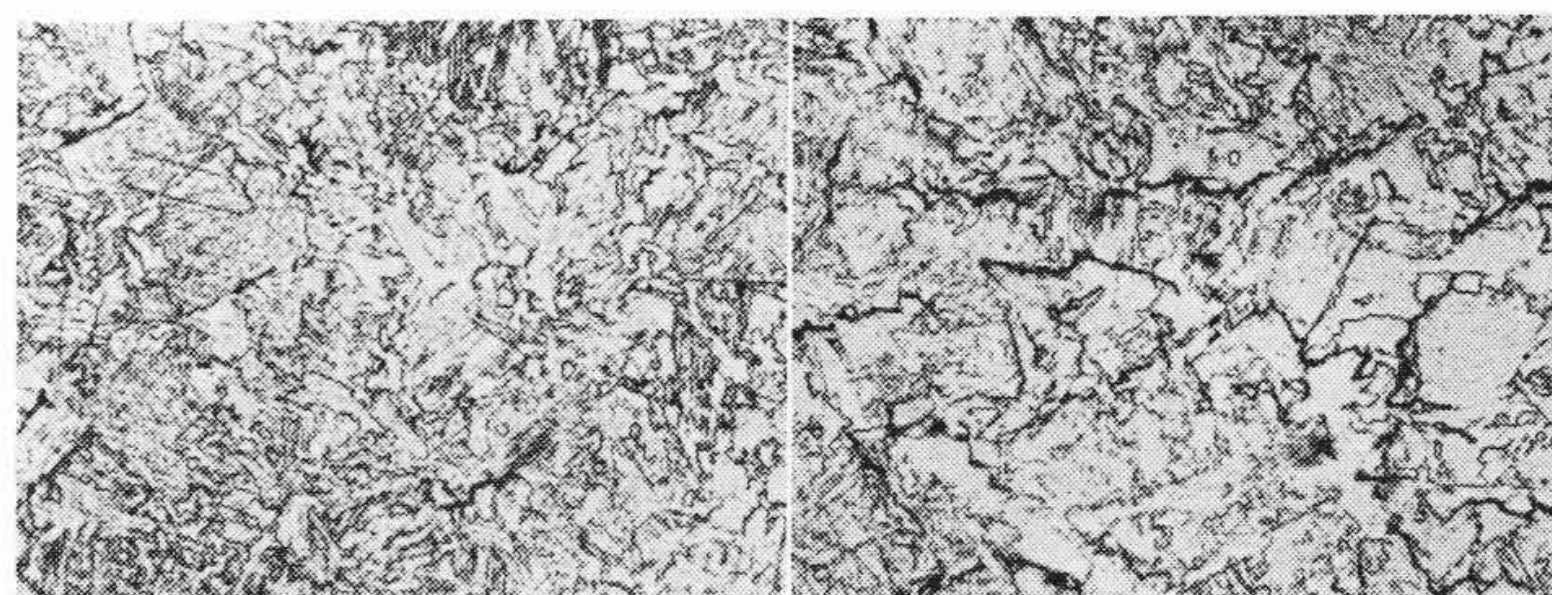
3.3.2 溶接部の組織変化

第4図で用いた引張試験片の一部を研磨して組織を観察し、特徴ある組織を第8図に示す。

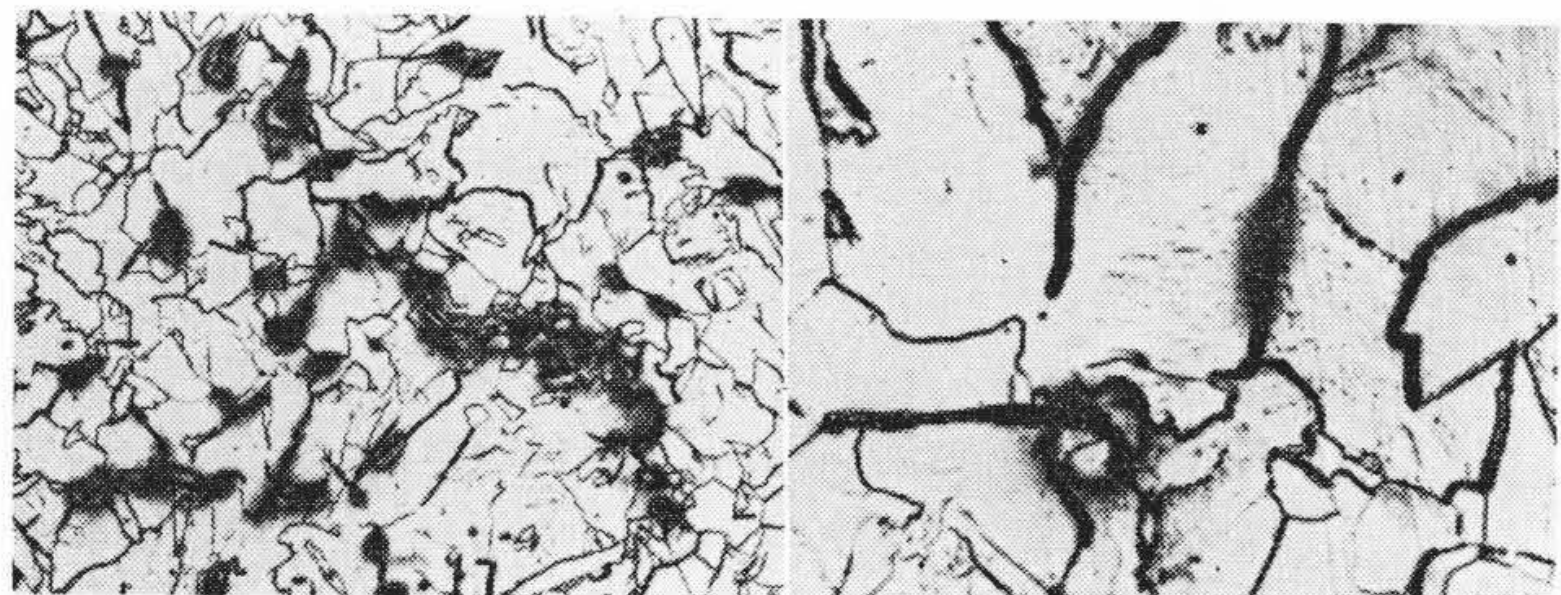
(1)～(3)は鋼Aおよび鋼Bの組織で、いずれも継手の境界および熱影響部結晶粒界に微小き裂を生じやすく、溶着部にはき裂はみられない。(1)では母材にき裂の生成はまだみられないが、



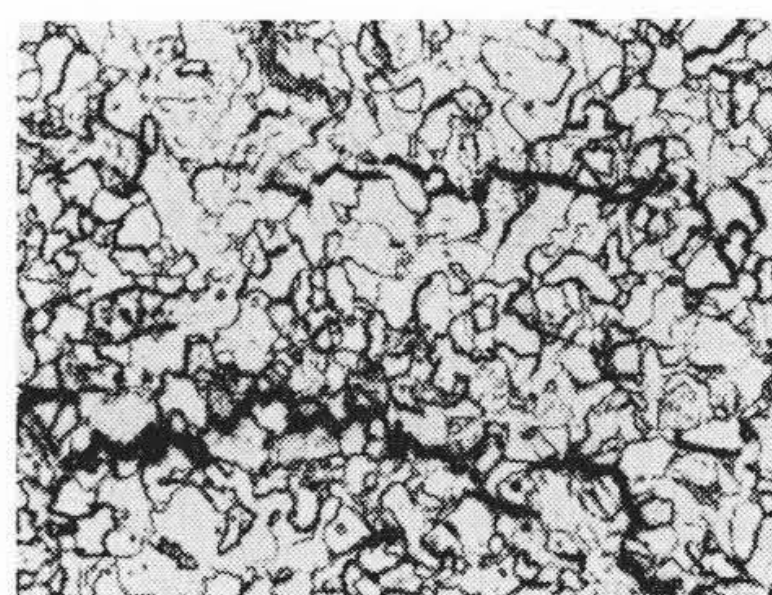
(1) 鋼A: 400°C, 200 kg/cm², 100 h 水素中加熱後(第5図(1)の組織)



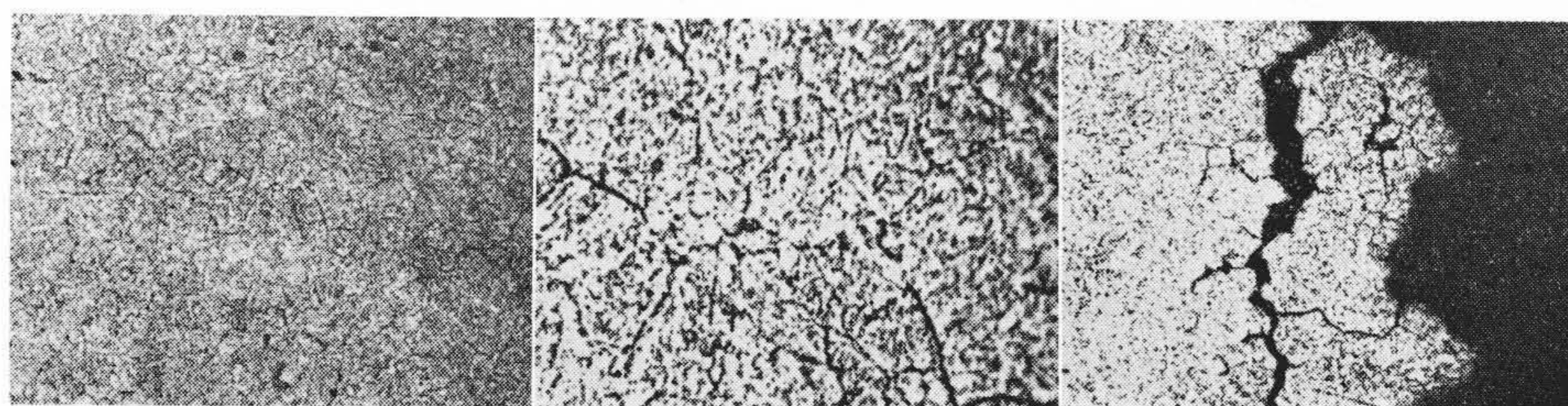
(3) 鋼B: 400°C, 200 kg/cm², 100 h 水素中加熱後(第5図(3)の組織) (4) 鋼B: 500°C, 200 kg/cm², 100 h 水素中加熱後(第5図(4)の組織)



(2) 鋼A: 500°C, 200 kg/cm², 100 h 水素中加熱後(第5図(2)の組織)

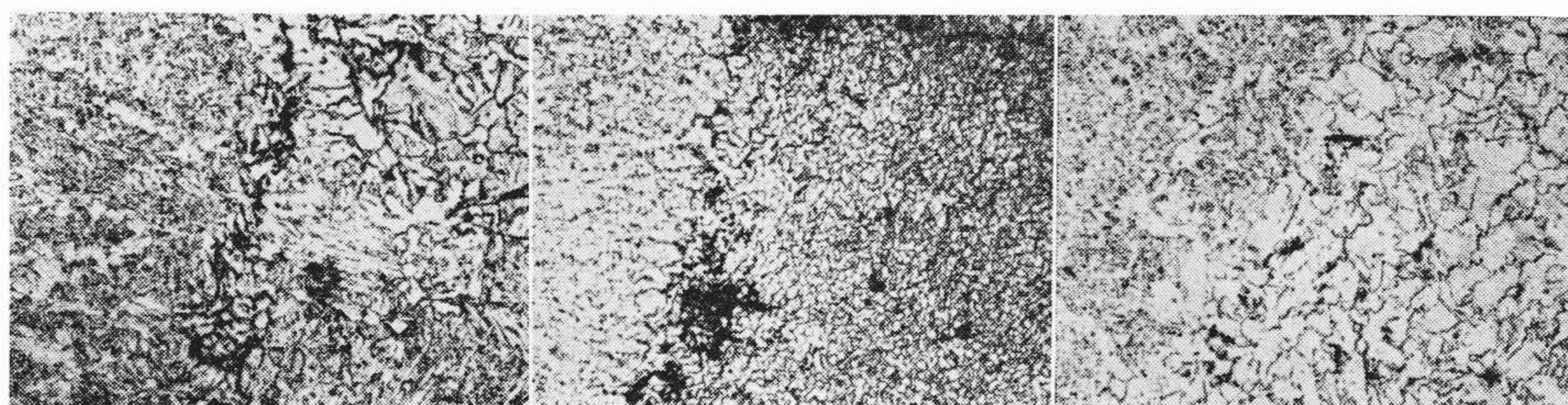


(5) 鋼C: 500°C, 200 kg/cm², 100 h 水素中加熱後(第5図(5)の組織)



(6) 鋼D: 500°C, 330 kg/cm², 500 h 水素中加熱後(第5図(6)の組織)

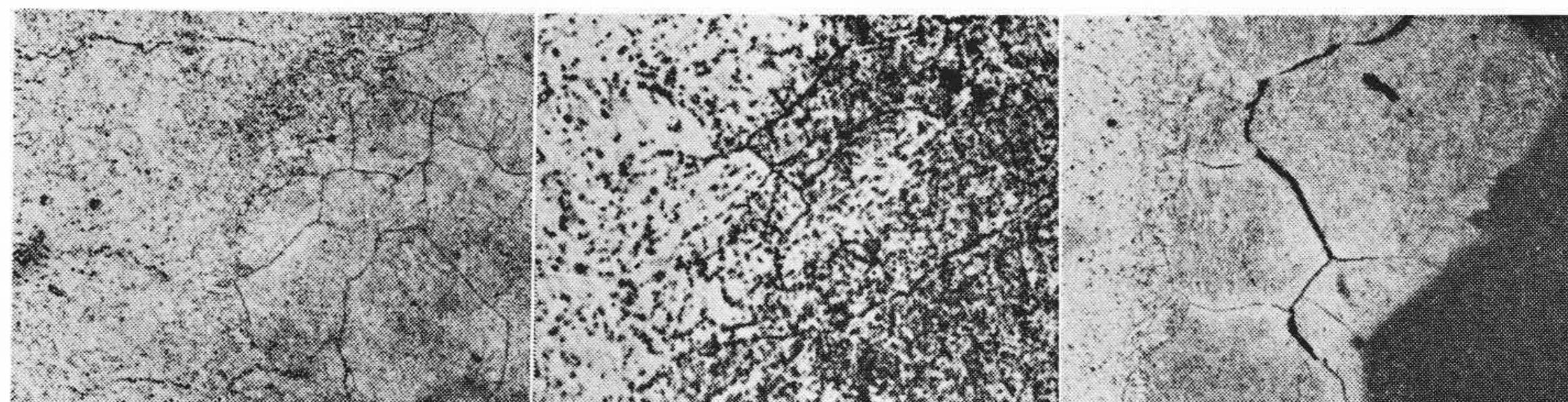
第7図 母材の高温高圧水素中加熱後の組織



溶着部←→熱影響部
350°C, 200 kg/cm², 100 h 水素中加熱後の組織(第4図(1)の組織) (1)(2) 鋼A: 溶接部
400°C, 200 kg/cm², 100 h 水素中加熱後の組織(細粒熱影響部) (第4図(2)の組織)
450°C, 200 kg/cm², 100 h 水素中加熱後の組織(第4図(3)の組織) (3) 鋼B: 溶接部

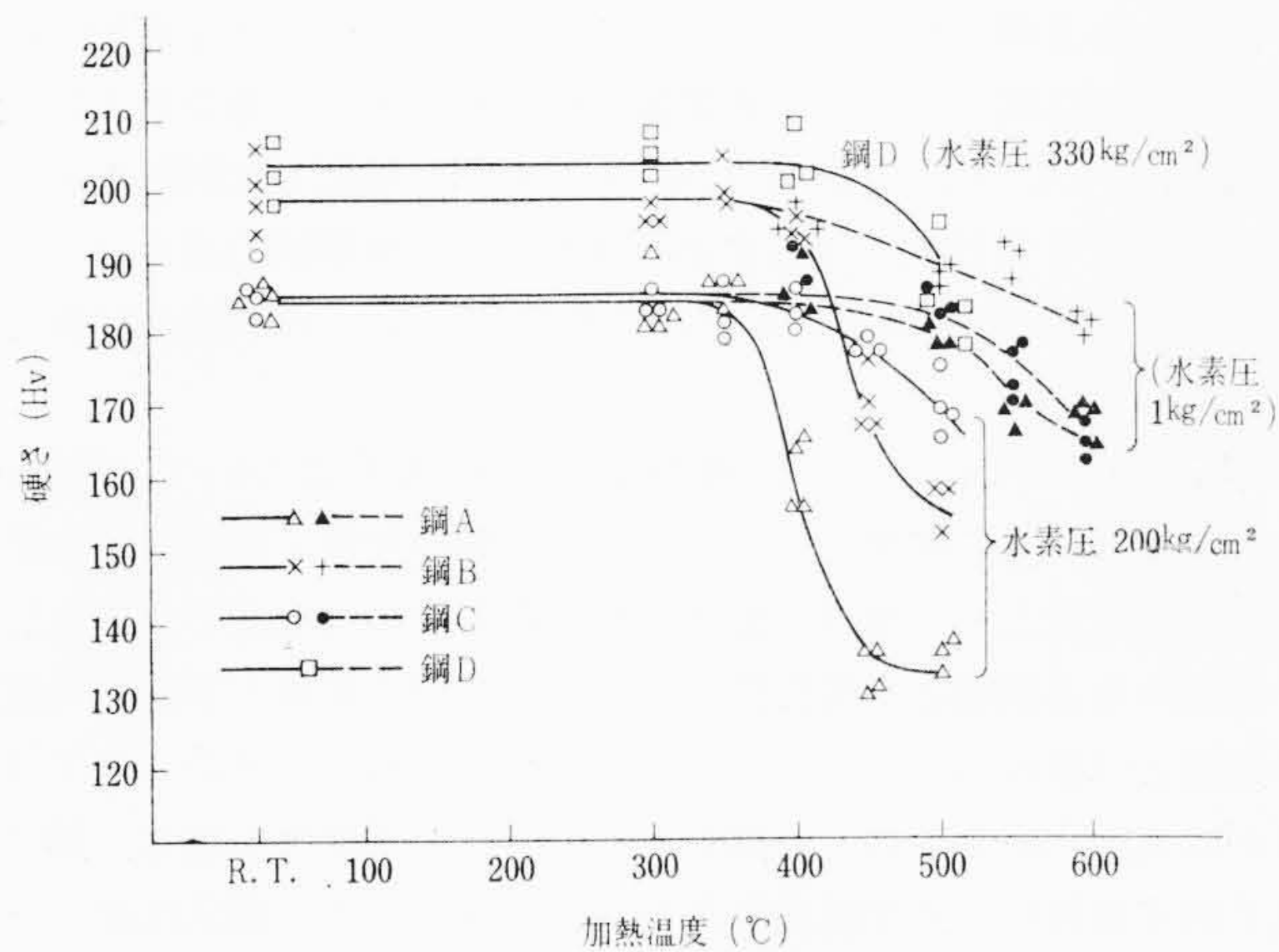


溶着部←→熱影響部
粗粒熱影響部 溶着部←→熱影響部 細粒熱影響部
(4) 鋼C 溶接部 500°C, 200 kg/cm², 100 h 水素中加熱後の組織(第4図(4)の組織, 切断, 粗粒熱影響部)



溶着部←→熱影響部
粗粒熱影響部 溶着部←→熱影響部 細粒熱影響部(×320×4/3) 溶着部←→熱影響部 粗粒熱影響部破断の部分
(5) 鋼D: 溶接部 500°C, 330 kg/cm², 500 h 水素中加熱後の組織

第8図 溶接部の高温高圧水素中加熱による組織の変化(倍率 ×80×4/3)



第9図 200 kg/cm² 水素中100時間加熱後の母材硬さに及ぼす加熱温度の影響および1 kg/cm² 水素中加熱結果との比較 (ただし、鋼Dについては330 kg/cm², 500時間加熱)

熱影響部に著しくき裂を発生して脆化している。(2)は比較的細粒の熱影響部で、この場合には400°C以上ではじめて発生してくる。(3)は鋼Bについて同様の結果を示す。

(4)は鋼Cの組織変化であるが、母材に比べて継手は500°Cで著しく脆化している。この原因は熱影響部におけるき裂の生成で、特に粗粒熱影響部における結晶粒界のき裂の発生は著しい。しかしそれは多層溶接による焼戻しの影響を受けて微細化された組織には生じがたい。また右端は溶着部に生じたき裂を示すが部分的に小さなき裂がみられるにすぎない。

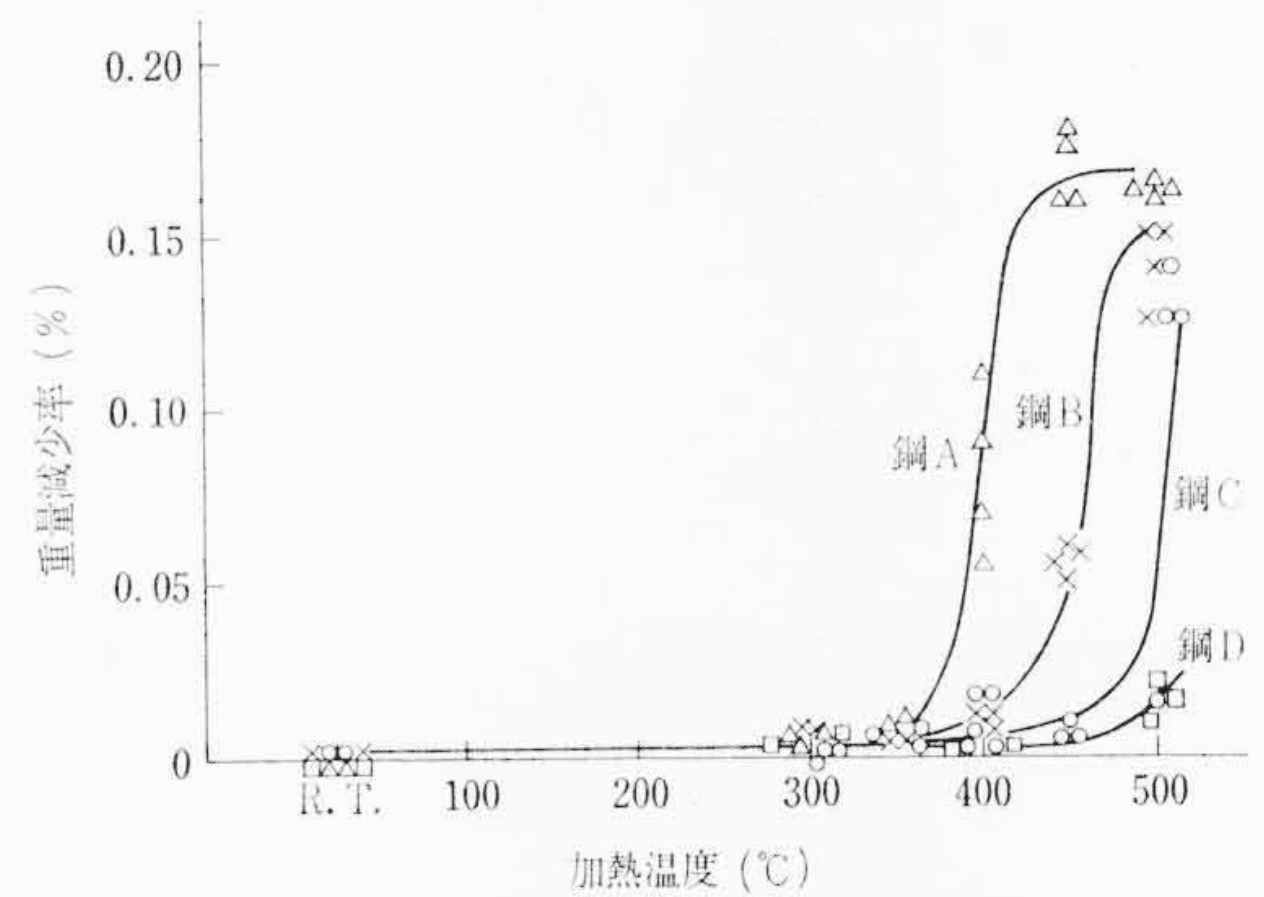
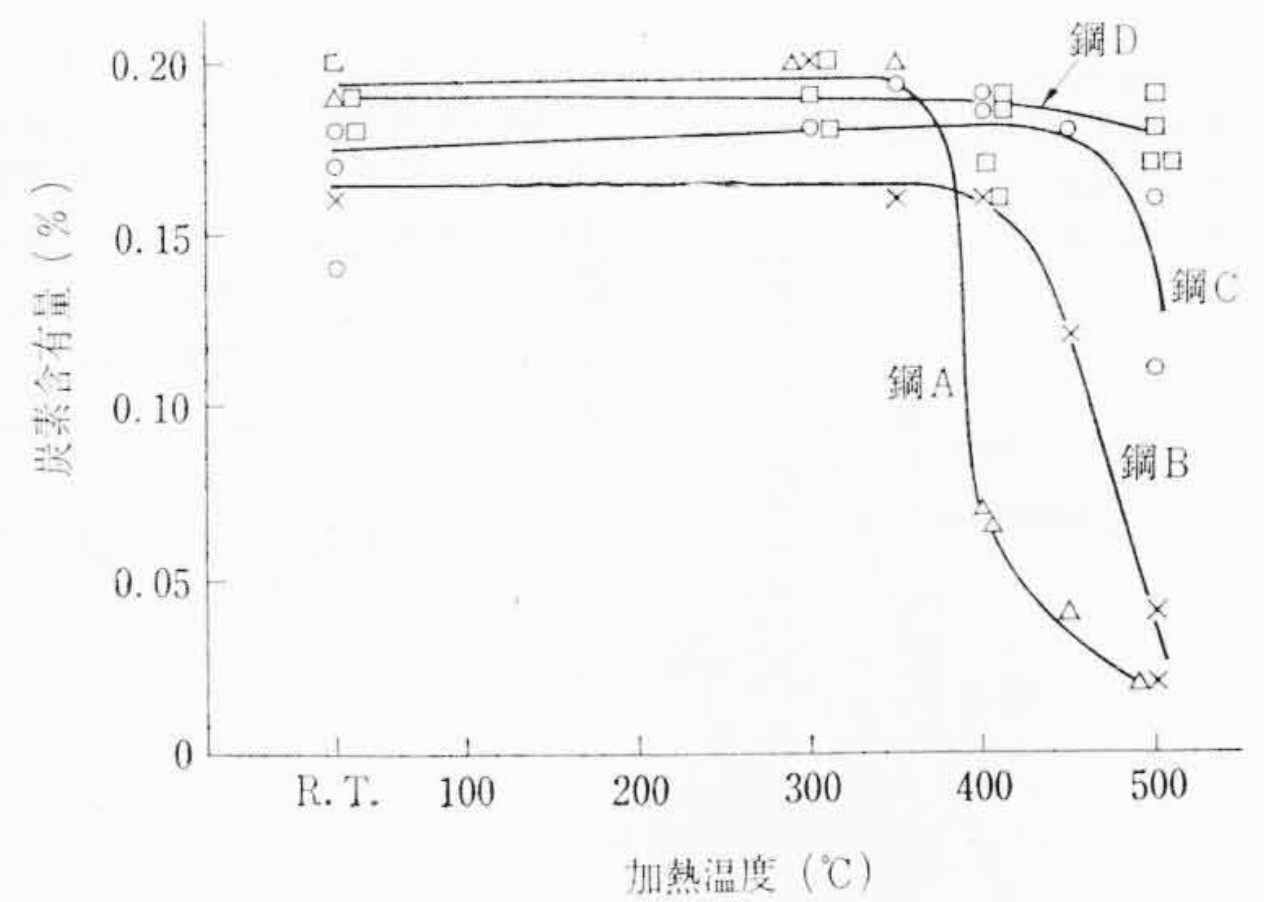
(5)は鋼Dの組織変化を示す。同様に熱影響部へき裂が発生しやすい。熱影響部の大部分は左端に示すように多層溶接のため焼戻しされた組織を示すが、単一溶接熱影響部として残存するような部分では結晶粒が大きく発達し、その粒界が著しく侵されて脆化し破断は熱影響部結晶粒界に沿って起こる。

3.4 かたさ、炭素含有量および重量減少率の変化

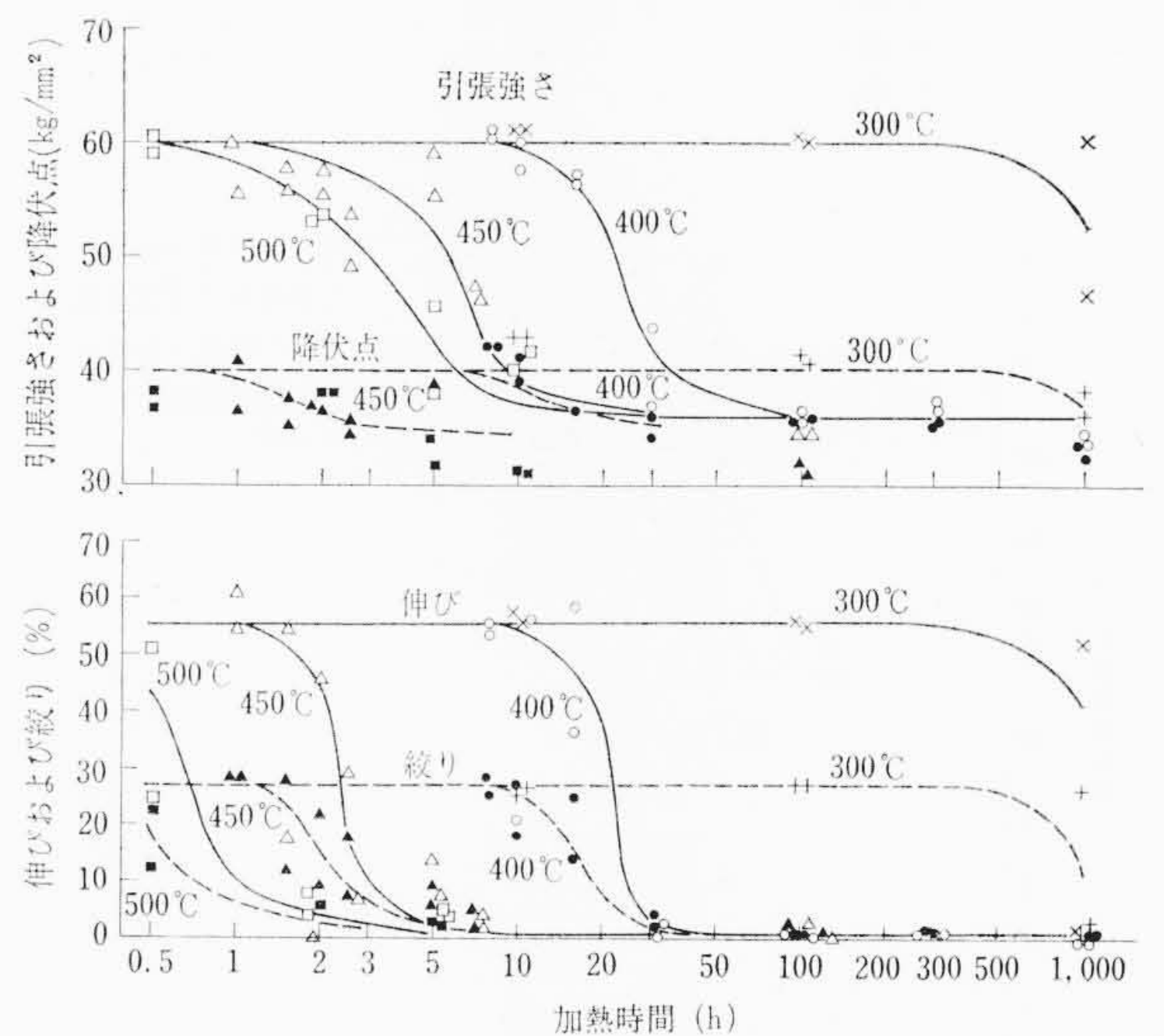
第5図に示す衝撃試験片について、かたさ、炭素含有量および重量減少率の変化を調べた結果を第9図および第10図に示す。衝撃値の低下とほぼ一致してかたさも急激に減少し、圧力1 kg/cm²で実験したときの軟化による減少よりはるかに著しい。また脱炭による炭素含有量の減少およびそれに伴う重量減少率の低下が同時に起こっていることが明らかである。しかし鋼Dのようにごく微細なき裂が無数に生成する場合は生成ガスが外部に放出されがたいので、衝撃値の低下に比べ炭素含有量および重量減少率の変化は著しく少ない。溶着部は、かたさおよび炭素含有量の変化がほとんどなく、これは溶着部の炭素含有量が少ないことにより脆化しがたいためであろう。

3.5 高温高压水素中加熱後の機械的性質に及ぼす加熱時間の影響および脆化限界直線

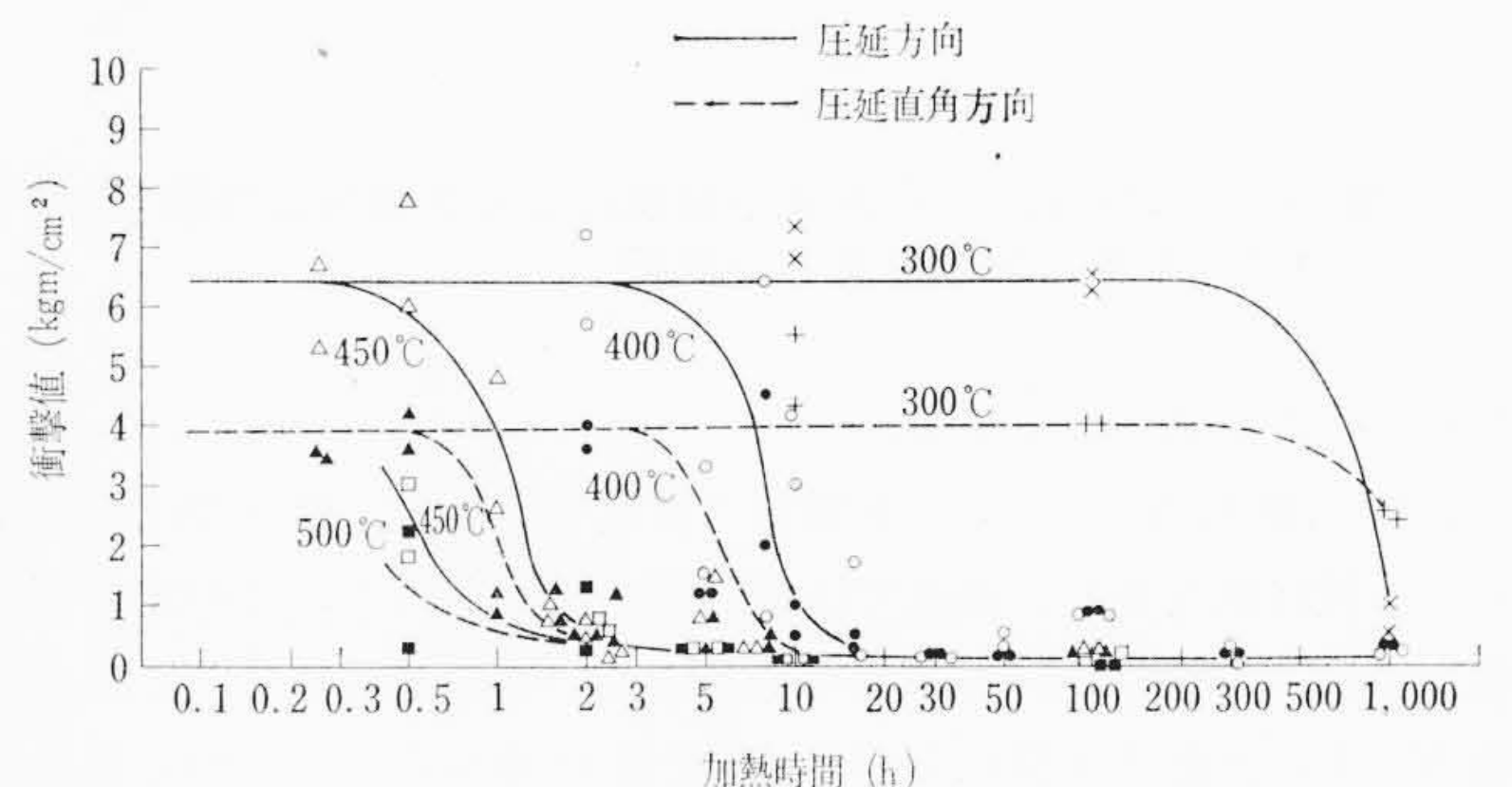
高压水素中に一定時間加熱した場合、その条件で脆化する限界温度が存在するが、一定温度で加熱した場合、一定時間保持した後に急激に脆化を開始することがわかった。第11図は鋼Aについて200 kg/cm² 水素中で300~500°Cの一定温度に保持し、時間を変えて長時間加熱した際の脆化の進行過程を常温における機械的性質と比較したものである。すなわち300°Cでは引張強さ、伸びおよび絞りともに100時間の保持では脆化せず1,000時間に至って一部脆化しはじめる。しかし400°Cでは約10時間付近より靱性を失い、100時間も加熱するとまったく靱性がなくなる。450°Cではさらに短時間で脆化を開始し、温度の上昇につれて脆化を開始する時間が



第10図 200 kg/cm² 水素中100時間加熱後の母材炭素含有量および重量減少率に及ぼす加熱温度の影響 (ただし鋼Dのみ330 kg/cm², 500時間加熱)

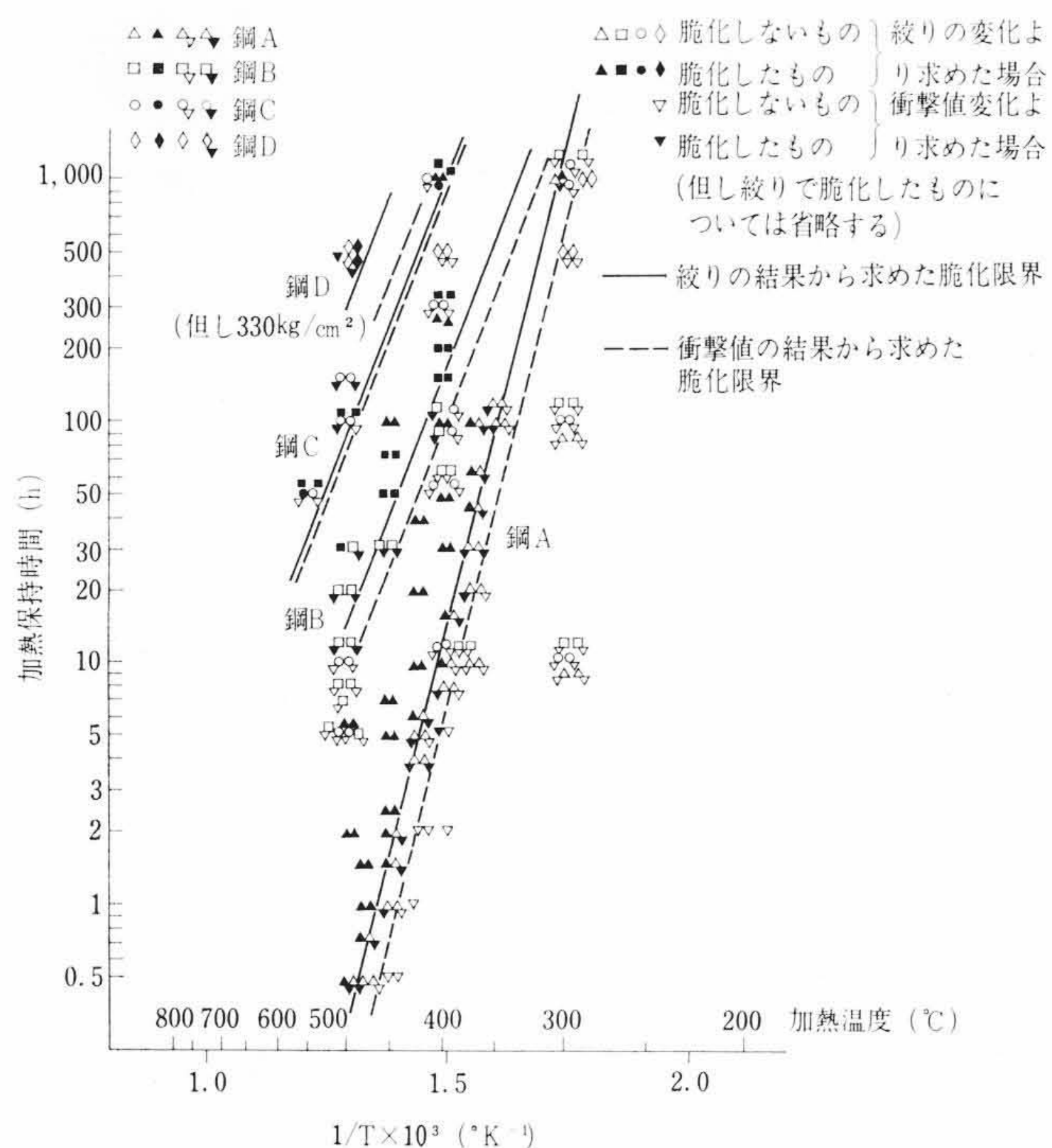


第11図 200 kg/cm² 水素中加熱による鋼A、母材の機械的性質の変化

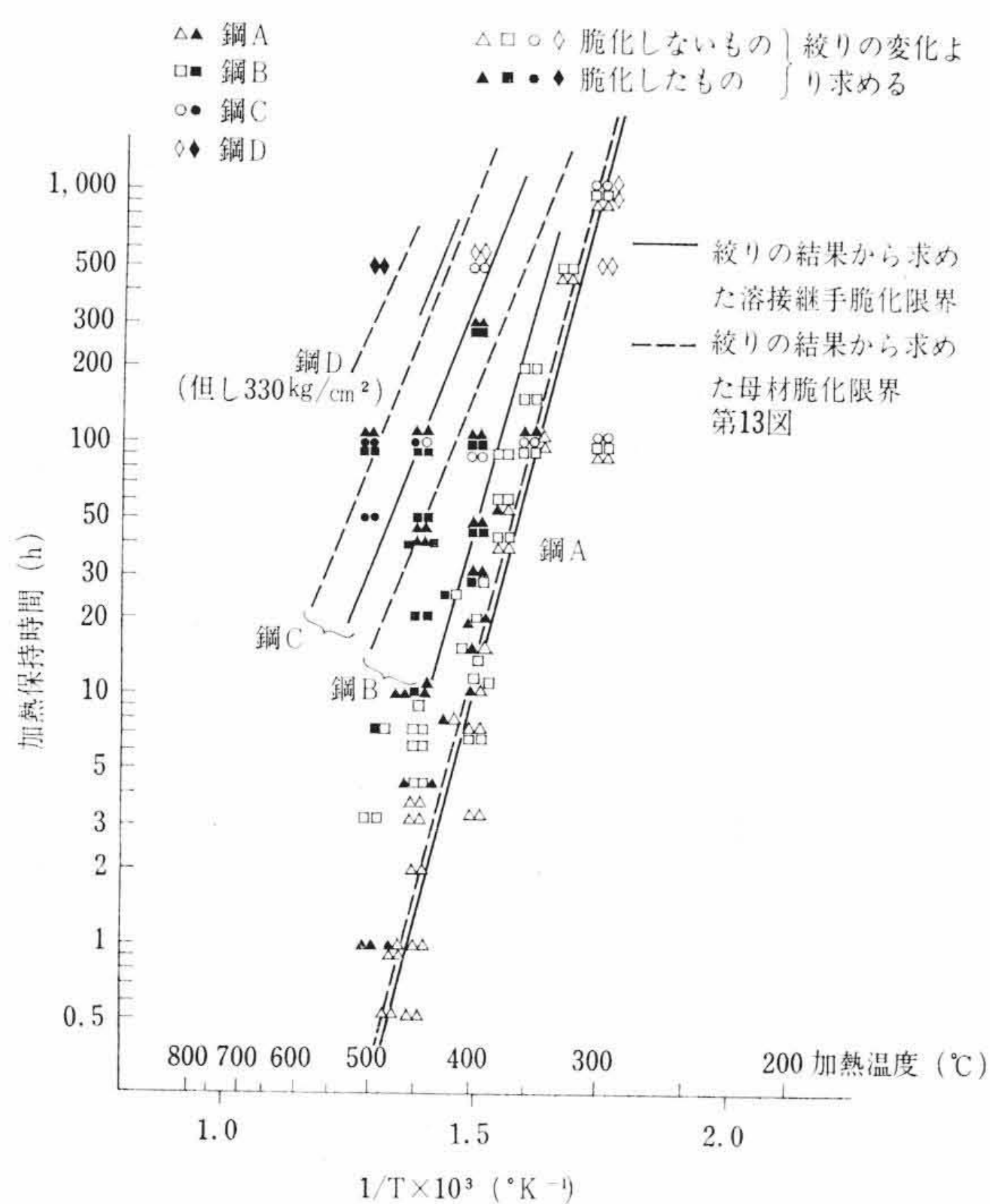


第12図 200 kg/cm² 水素中加熱による鋼A、母材の衝撃値の変化

しだいに早くなることが明らかである。引張強さは高温でかなりばらつきをもつが、靱性は脆化しはじめると短時間で著しく脆化する



第13図 200 kg/cm² 水素中加熱による各鋼種の脆化限界と加熱温度との関係



第14図 200 kg/cm² 水素中加熱による各鋼種溶接継手の脆化限界と加熱温度との関係

ためその差が明らかである。

さらに第12図に示した衝撃値の結果も同様で、低温では脆化するのに長時間を要し、高温では短時間で靱性を失う。この場合引張強さに比べて脆化時間が多少早くなっているのが特長で、これは組織内に生じた微小き裂に対する感受性の差からくるものと思われる。

以上は鋼Aについての結果であるが、鋼B、CおよびD、さらに溶接継手についても同様に脆化の進行過程を考えることができる。すなわちいずれも一定温度で保持した場合、脆化までにある潜伏時間が存在し、それぞれの鋼について加熱温度と脆化に要する時間と

の関係から各鋼の脆化限界を知ることができる。脆化を開始するに要する時間は絞りならびに衝撃値の低下から求め、伸びおよび絞りの場合は90%以下に減少したものをすべて脆化した試験片として表わし(50%を採用しても変わりはない)、衝撃値の場合はばらつきが多いので50%以下に減少したのものについてのみ脆化試験片として表わした。

第13図は母材について、第14図は溶接継手について、200 kg/cm² 水素中加熱の結果を、縦軸に保持時間の対数、横軸に加熱絶対温度の逆数をとって整理し脆化開始の限界を示したものである。この結果から各鋼種とも脆化開始に要する時間の対数と加熱絶対温度の逆数とは直線関係を示すことが明らかにされた。また4者では鋼Aが最も脆化限界が低く、鋼B、Cの順に耐水素性を増し、鋼Dが最も耐水素性に富んで脆化限界が高い。さらにこの関係は絞りから求められたものより衝撃値から求められたもののほうがいくぶん脆化限界が低く、また溶接継手は熱影響部の脆化が著しいため、一般に母材に比べその脆化限界は低くなっている。

4. 高温高压水素中加熱による脆化についての検討

4.1 高温高压水素中加熱による脆化に及ぼす因子

いずれの鋼も高温高压水素中で加熱すると脆化を示すが、高温ほど短時間で脆化し、その傾向は鋼Aで最も早く、鋼B、Cの順に脆化しがたくなり、鋼Dは最も脆化しがたい。この傾向は Naumann⁽²⁾ および大倉氏⁽⁴⁾の結果にもみられるように、鋼中の炭化物の種類および形状に左右されると考えられ、鋼CはMo、鋼DはMoおよびCrの炭化物生成元素が添加してあるためと考えられる。また鋼DにはNiが添加してあるが、Naumann⁽²⁾ および大倉氏⁽⁴⁾はその効果がなく、Jacqué⁽⁷⁾ および Bosch氏⁽⁸⁾はむしろ有害であると報告しており、いずれにしても脆化限界の上昇には効果がない。また同じMn-Si系でも鋼AおよびBの結果に見られるように熱処理による影響も大きく、鋼Bが比較的脆化しがたいのは焼準焼戻しによる組織の微細化によるものであろう。

このように脆化の難易は鋼中の炭化物に大きく左右される。脆化の原因は今のところ鋼中への水素の侵入によりこれが炭化物と反応して生ずるCH₄によりき裂を生ずると考えられるので、水素によって分解されがたい炭化物ほど脆化しがたいと一応推察される。そこで反応平衡論的に炭化物の安定を考えてみるが、これは一応の目安で実際に必要な反応速度論的な考察ではない。第4表は Richardson氏⁽⁹⁾が報告した炭化物生成の標準自由エネルギーから計算した炭化物と水素の反応標準自由エネルギーを示す。この結果から各温度および圧力における平衡ガス組成は容易に計算できるが、Fe₃Cは比較的不安定だがMoおよびCrの炭化物はより安定となり、Cr₂₃C₆あるいはTiCなどになるとほとんど水素により還元されずに安定となることがわかる。本実験のように同じFe₃Cでも1部がCr、Moで置換されればより安定になるものと考えられる。また酸化物および硫化物などの不純物についても同様に考えられ、第5表にこれらの水素との反応の標準自由エネルギー⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾を示したが、FeO およ

第4表 炭化物と水素との反応の標準自由エネルギー

反 応 式	適用温度範囲 (°K)	標準自由エネルギー ΔF° (cal)
Fe ₃ C + 2H ₂ ⇌ 3Fe + CH ₄	463~1,115	-27,930+32.08T
Mo ₂ C + 2H ₂ ⇌ 2Mo + CH ₄	500~1,273	-14,850+26.16T
7/5Cr ₃ C ₂ + 2H ₂ ⇌ 3/5Cr ₇ C ₃ + CH ₄	500~1,673	-18,350+26.36T
23/27Cr ₇ C ₃ + 2H ₂ ⇌ 7/27Cr ₂₃ C ₆ + CH ₄	500~1,673	-11,500+29.01T
1/6Cr ₂₃ C ₆ + 2H ₂ ⇌ 23/6Cr + CH ₄	500~1,673	-5,170+27.70T
VC + 2H ₂ ⇌ V + CH ₄	500~2,000	-9,050+24.56T
TiC + 2H ₂ ⇌ Ti + CH ₄	500~1,160	22,200+23.75T
WC + 2H ₂ ⇌ W + CH ₄	500~2,000	-12,450+25.74T

第5表 酸化物および硫化物と水素との反応の標準自由エネルギー

反 応 式	適用温度範囲 (°K)	標準自由エネルギー ΔF° (cal)
$\text{FeO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$	373~1,642	3,050-1.575T
$\text{MnO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Mn} + \text{H}_2\text{O}$	373~1,500	32,950-3.94T
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{Al} + 3\text{H}_2\text{O}$	373~ 930	207,900-24.825T
$\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Si} + 2\text{H}_2\text{O}$	373~1,700	90,300-16.55T
$\text{FeS} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{H}_2\text{S}$	412~1,179	14,330-0.755T
$\text{MnS} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Mn} + \text{H}_2\text{S}$	298~1,000	42,420-3.515T

第6表 200 kg/cm² 水素中加熱による各鋼種母材および溶接継手の脆化限界温度 (°C)

鋼種	10 ⁴ 時間における限界温度 (°C) (外挿)			10 ⁵ 時間における限界温度 (°C) (外挿)		
	母 材		溶接継手	母 材		溶接継手
	絞りより求めた値	衝撃値より求めた値	絞りより求めた値	絞りより求めた値	衝撃値より求めた値	絞りより求めた値
A	265	255	265	230	225	230
B	270	260	280	220	215	240
C	320	315	290	260	260	240
D	370~310	360~310	360~310	300~250	290~250	290~250

注 鋼 D についてのみ 330 kg/cm² のデータ

び FeS は比較的不安定なのに対し MnO, MnS, SiO₂ および Al₂O₃ はきわめて安定であることがわかる。

次に溶接継手についてみると傾向は母材と同様で、鋼 A, B, C, D の順に脆化しがたくなるが、鋼 A を除いていずれも母材より脆化限界が低い。これは溶接熱影響部が特に水素によって脆化しやすいため、この理由としては母材に比べかなり結晶粒が粗大で、かつ組織が不均一なためと思われる。しかし熱影響部内でも単層溶接で見られるような粗大熱影響部と多層溶接により焼準焼戻効果を受けた熱影響部とではかなり差があり、前者が脆化しやすいのは粗大結晶粒界が侵食されやすいためであろう。なお溶着部は炭素含有量が低いように Mo の添加がより耐水素性を高めているものと思われる。

4.2 高温高圧水素中加熱による脆化の長時間における限界温度の推定

第13図および第14図より各鋼の母材および溶接部とも、同一圧力のもとで脆化しはじめるまでの時間の対数と加熱絶対温度の逆数とはほぼ直線的な関係をもつことがわかったが、この直線関係がそのまま低温の 200°C 付近まで成り立つとすれば、この直線関係を延長して考え、長時間の脆化限界を知ることができる。第6表はこのようにして求めた 200 kg/cm² 水素中における各鋼の 10⁴ 時間および 10⁵ 時間の脆化限界温度を示す。この結果から 10⁵ 時間の限界温度は鋼 A および B がそれぞれ 225, 215°C で母材で切断すると予想され、鋼 C および D の限界温度はそれぞれ 240°C, 290~250°C となり溶接継手熱影響部で切断すると予想される。Nelson 氏⁽⁵⁾⁽⁶⁾は欧米各会社における使用実績から炭素鋼で 220°C, 1 Cr-0.5 Mo または 0.5 Mo 鋼で 320°C を限界温度に定めているが、鋼 A および B についてはほぼ一致した値を示す。鋼 C および D については Nelson 氏らの結果の使用時間が明確でないが、これに比べ本実験から求められた限界温度は 10⁵ 時間になると多少低くなる。

4.3 高温高圧水素中加熱脆化の機構について

脆化の機構については詳細は明らかでないが、鋼中への水素の侵入によって炭化物が水素と反応を起こし(たとえば $\text{Fe}_3\text{C} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons 3\text{Fe} + \text{CH}_4$) 鋼中に CH₄ を発生し、これが結晶粒界等の欠陥部分に集積して内部き裂となるために脆化すると解釈してよいと思う。定性的にはこの反応は高圧ほど進行しやすく、高温ほど反応速度が増すので、400~600°C 付近では平衡論的にも速度論的にも反応が容易になると考えられている。

さて本実験の結果、高温高圧水素中に鋼を保持すると脆化を開始するまでに一定の潜伏期間を持ち、脆化を開始すると短時間に脱炭を伴う内部き裂を生じて靱性を失い、その温度依存性は第13図および第14図に示したように脆化開始時間の対数と加熱絶対温度の逆数とは直線関係を示すことがわかった。この脆化現象は原子の拡散などの、ある活性化をもつ過程とも考えられるので、この直線関係から活性化エネルギーを計算してみた。その結果、鋼 A については約 36,000 cal/mol, 鋼 B および C については 24,000 cal/mol を示した。これらは鋼中の水素および炭素の拡散による活性化エネルギーに比べればかなり大きく、このような拡散過程によって律速されるものではないものと考えられる。水素アタックの活性化を取り扱った Weiner 氏⁽¹²⁾によるとキルド鋼について圧力約 50 kg/cm² 水素中の脆化の活性化エネルギーは 14,600 cal/mol で本実験の結果と一致せず、この問題についてはさらに検討を要する。

このように脆化の温度依存性は水素および炭素の拡散による温度依存性よりかなり大きく、これは高温高圧の下で吸収された水素が鋼中の炭化物と接触し、生成した CH₄ の成長過程に何か関係するものと思われる。すなわち生成した CH₄ は初期には空孔、転位などの欠陥に存在するが、侵入型固溶原子として存在していた水素および炭素に比較して CH₄ はこのような位置に存在するにはひずみが多くなって、これを緩和するような安定な格子の位置を占めねばならない。そのため CH₄ は欠陥部で気泡となり、さらに内部ひずみを緩和するように原子空孔の CH₄ 気泡への吸収、転位の移動などにより、欠陥の多い結晶粒界などで気泡の成長が始まり、また個々の気泡の合体も起こるのであろう。このようにここで求めた律速段階は転位の移動などの CH₄ 気泡の成長(き裂の成長を意味する)に何か関係するのではなかろうかと推察されるが、詳細は不明である。これらを究明するためさらに検討したい。

5. 結 言

4 種の高張力鋼およびその溶接継手を高温高圧水素中で加熱してこれらの機械的性質および組織の変化を調べた。その結果を要約すると次のとおりである。

- (1) 高温高圧水素中に鋼を保持すると脆化し、脆化した試料は機械的強度および靱性を著しく減ずる。またかたさも低下し炭素含有量も減少して重量減少を招き、結晶粒界には多くの内部き裂が生ずる。また破壊は結晶粒界から起こり、破面はねずみ色を呈する。
- (2) 脆化に及ぼす合金元素および熱処理の影響として、Mo および Cr の添加ならびに焼準焼戻を行なうと脆化限界は上昇する。したがって 4 種の鋼では A, B, C, D の順に漸次脆化しがたくなる。
- (3) 溶接継手は一般に熱影響部が最も脆化しやすいため母材に比べ脆化は早い。また熱影響部のうちでも多層溶接の影響で組織が焼準焼戻しされた部分は比較的脆化しがたいが、単一溶接熱影響部として残った部分は粗大結晶粒のため、その結晶粒界にき裂を生じやすい。また溶着部は本実験内では母材に比べ炭素含有量が低く、さらに Mo を含むので脆化しがたい。
- (4) 一定温度および一定圧力の下では脆化開始までにある潜伏期間があり、一度脆化しはじめると比較的短時間で著しく脆化し、脆化開始時間の対数と加熱絶対温度の逆数とはほぼ直線的な関係をもつ。
- (5) 上記の直線関係から各鋼について長時間の脆化限界温度を外そうすることが可能である。
- (6) 水素アタックの脆化開始時間の温度依存性から、脆化の活

性化エネルギーが計算されたが、水素および炭素の拡散の活性化エネルギーよりはるかに大きく、脆化の機構としては炭化物と水素との反応によってできる CH_4 などが気泡となって析出あるいは成長する過程における転位、原子空隙などの格子欠陥の移動の温度依存性が関係していると推察される。しかし詳細についてはさらに検討を要する。

終わりに本研究遂行に当たり、種々のご指導、ご援助を賜った日立製作所日立研究所副所長小野健二博士、日立ボイラー株式会社野村社長、林課長の各位に深く感謝の意を表す。また熱心に実験に従事された当研究室高瀬磐雄君にお礼申しあげる。

参 考 文 献

(1) F. K. Naumann: Stahl u. Eisen, 57, 889~899 (1937)

- (2) F. K. Naumann: Stahl u. Eisen, 58, 1239~1250 (1938)
 (3) N. P. Inglis and W. Andrews: J. Iron & Steel Inst., 128, 383~408 (1933)
 (4) 大倉: 鉄と鋼 28, 30~47 (1942)
 (5) G. A. Nelson: Trans. ASME, 73, 205~213 (1951)
 (6) G. A. Nelson: Trans. ASME, 81, 92~93 (1959)
 (7) L. Jacqué: J. Iron & Steel Inst., 135, 141 A (1937)
 (8) C. Bosch: Stahl u. Eisen, 53, 1187~1189 (1933)
 (9) F. D. Richardson: J. Iron & Steel Inst., 175, 33~51 (1953)
 (10) F. D. Richardson and J. H. E. Jaffes: J. Iron & Steel Inst., 160, 261~270 (1948)
 (11) F. D. Richardson and J. H. E. Jaffes: J. Iron & Steel Inst., 171, 165~175 (1952)
 (12) L. C. Weiner: Acta Metallurgica, 8, 52~53 (1960)



特 許 の 紹 介



特 許 第 303734 号

大 島 亮 一 郎

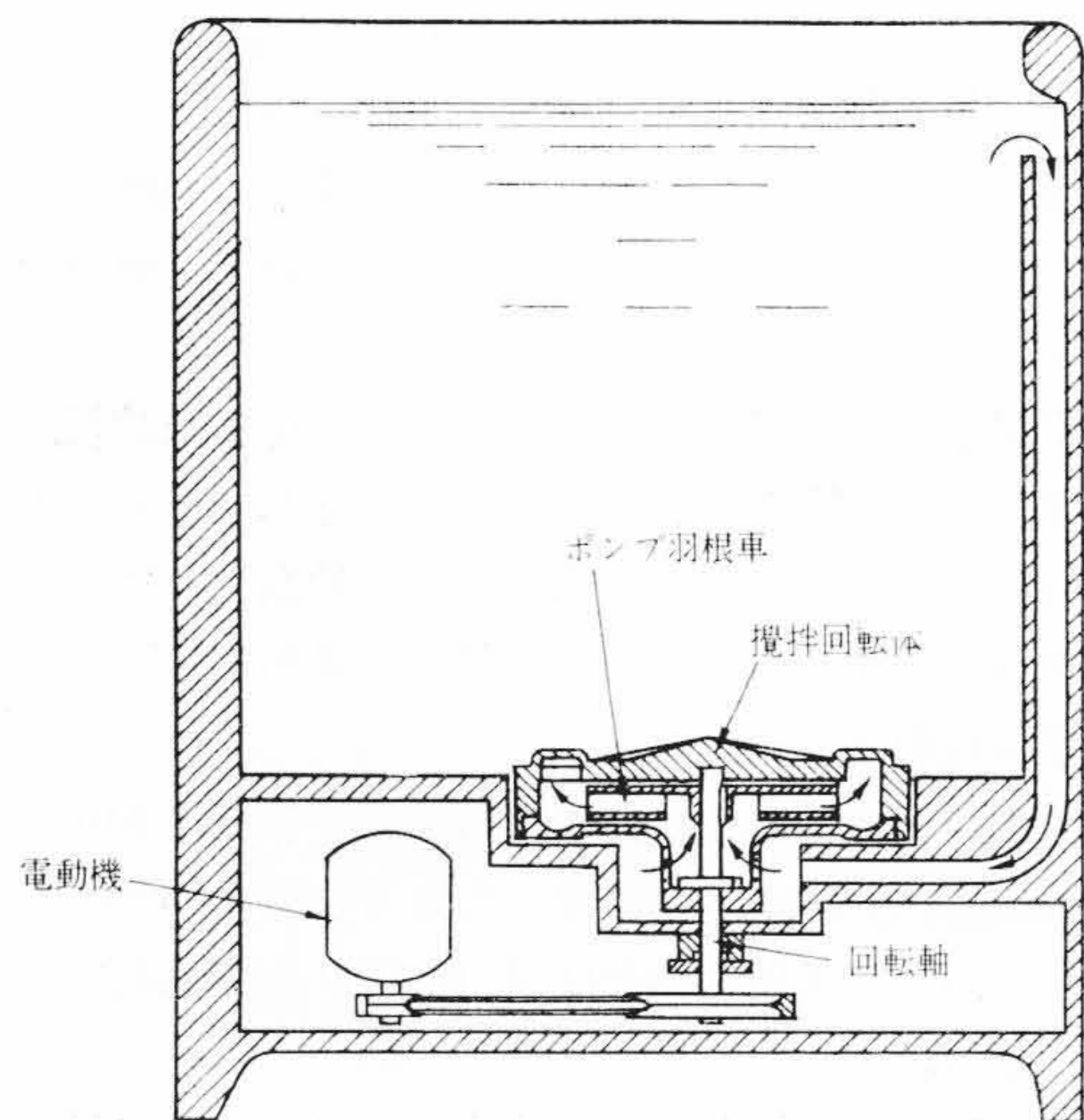
洗 濯 機

一般に噴流型洗濯機は洗濯布にからまりを生じさせ、したがって、洗濯布のもつれが撹拌回転体に衝突し、洗濯布に損傷を与えると同時に電動機に過負荷がかかる欠点を有していた。

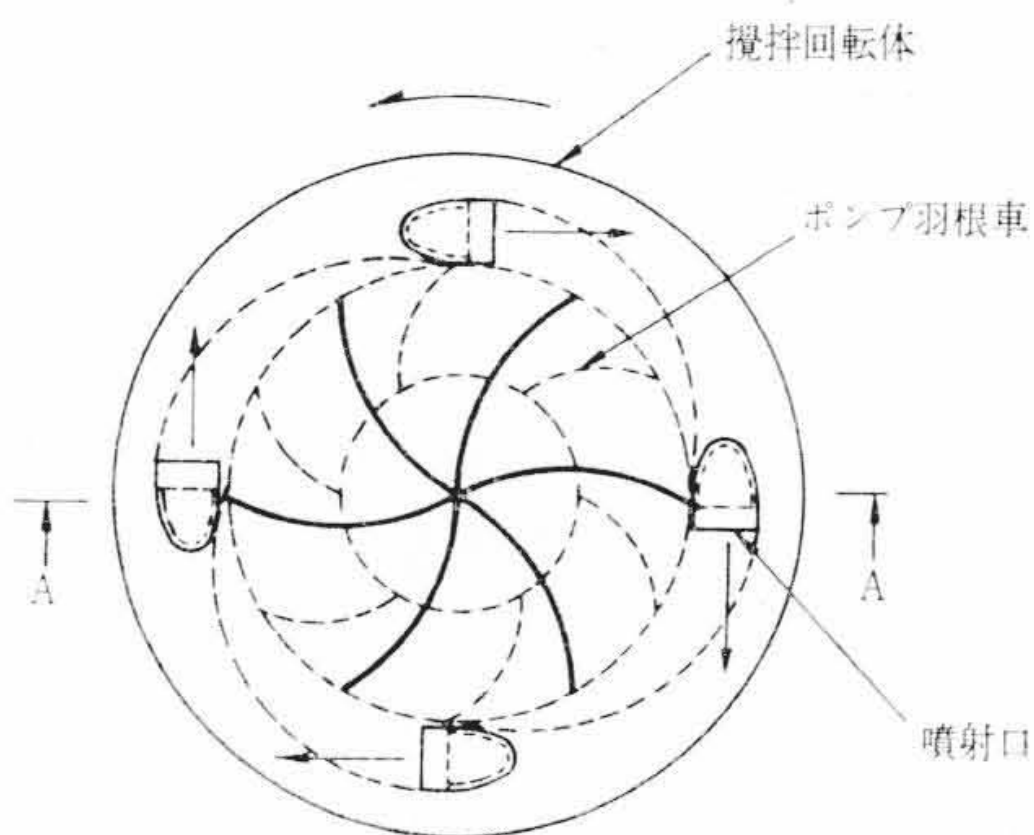
この発明は、その欠点を除去するためになされたものである。すなわち、回転軸に対し回転自在に撹拌回転体を枢着し、かつ、その回

転軸にさらにポンプ羽根車を固定し、そのポンプによって生じる圧力回転水流により撹拌回転体を駆動させると同時に、その圧力水流を撹拌回転体によって生じる洗濯水流の回転方向に対して逆方向に噴射させたものである。

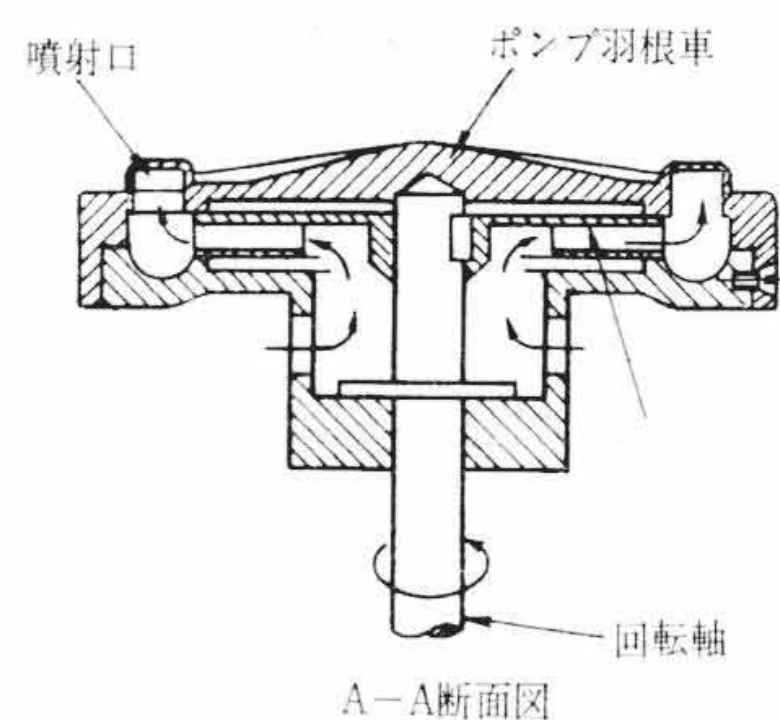
したがって、洗濯布のもつれが生じた場合、すなわち、洗濯布が撹拌回転体に衝突したときには、その撹拌回転体の回転速度が自動的に減少するので洗濯布に損傷を与えない。また同時にポンプ羽根車によって生じた圧力水が回転軸の回転方向に噴射して洗濯布のからまりを解きほぐす作用もするものである。さらにこのとき、すなわち、洗濯布が撹拌回転体からまりつくるときに生じる過負荷は、その過負荷に反応して撹拌回転体の回転速度が減少するので、電動機にかかる過負荷も避けうるものである。(野中)



第 1 図



第 2 図



第 3 図