

高温高压水素ガスの鋼に対する作用 並に各種元素の影響 (高温高压第1報)

(日本鐵鋼協會第 25 回講演大會講演 昭 16. 4)

大 倉 幸 雄*

THE ATTACK OF HYDROGEN ON CARBON STEELS AT HIGH TEMPERATURES AND PRESSURES AND THE EFFECT OF ALLOYING ELEMENTS (HIGH TEMPERATURE AND PRESSURE RESEARCH, 1st REPORT).

Satio Ōkura

SYNOPSIS:—The attack of hydrogen on the carbon steel with varying carbon contents at elevated temperatures and under high pressures and the effect of alloying elements were experimented. In carbon steels at the constant temperature of 500°C and under different pressures ranging from 50 atm. to 300 atm., the steels were severely attacked by hydrogen and suffered a remarkable decarburization, fissure formation, and decrease of mechanical properties and, above all, they become ductile under 200~300 atm. Such attacks were much pronounced in the higher carbon side. At 100 atm., the attack of hydrogen was less prominent than at 200~300 atm., and there was a tendency that the lower carbon side was little more attacked than the higher carbon side. At 50 atm., the attack was almost negligible. Moreover, the experiment was extended to 0.1% and 0.6% carbon steel at varying temperatures from 350°C to 500°C, and respectively under 100, 150 and 200 atm. pressures. The temperatures at which the remarkable attack of hydrogen was observed were 450°C at 100 atm., 400°C at 150 atm., and 350°C at 200 atm. It was presumed that the 0.1% carbon steel was less attacked than the 0.6% carbon steel with the rise of temperatures and pressures. Being based on the aforementioned experiments that were the result of the author's actual factory test, the temperature-pressure-stability limiting curve of carbon steel against the hydrogen attack was plotted as shown in Fig. 13.

As for the effect of various alloying elements on the hydrogen attack, it was classified into the following three groups:

- (1) Elements which do not form carbide such as, Ni, Si, Al and P.
- (2) Carbide forming elements, which are soluble in Fe₃C, such as, Mn, W, Mo and Cr.
- (3) Special carbide forming elements such as, V, Ti, and Cb.

Some of the elements which do not form carbide, such as Ni, Si and P, were apparently beneficial, but Al showed some resistance. Among the carbide forming elements, Mn revealed a little effect; W, Mo and Cr were positively effective with the increase of contents, and in the same content, the order of prevalence was Cr, Mo and W. Cr showed favorable effect at the percentage more than 15 times of the C content and than 20 times of the C content, respectively at 500°C under 200 atm., and 500°C under 300 atm. The 1% Cr-Mo steel was attacked severely by hydrogen at 500°C under 300 atm., but showed good resistance at 500°C under 100~200 atm. Among the special carbide forming elements, V, Ti, and Cb were much more effective than W, Mo, Cr and favorable effect was observed when V/C was >6, Ti/C was >4, and Cb/C was >10. It may be concluded that all the effective elements were within the 4th, 5th and 6th groups and below the 4th period of the periodic system of elements; and that, in the same groups and periods, the preceding elements were more effective than the following.

目 次

I. 緒 言

I. 緒 言

II. 実験方法

III. 実験結果

1. 炭素鋼に於ける炭素含有量並に水素の温度及び壓力の影響
2. 炭素鋼に対する各種元素の影響
 - (1) 炭化物を構成せざる元素 Ni, Si, Al, P の影響
 - (3) 炭化物構成元素の影響

IV. 結 論

石炭の液化, アンモニヤの合成, メタノールの合成其他の高温高压下に水素ガスを処理する工業に於て最も厄介視せられる問題は装置構成材料が水素に侵蝕せられて短期間に破損する現象である。即ち高温に於ける水素の鋼に対する作用は常壓に於ては 700°C 附近¹⁾より脱炭を生ず

¹⁾ W. Baukloh u. H. Guthmann: Archiv für Eisenhüttenwesen 4 (1935) S. 201

* 住友金屬工業株式会社鋼管製造所

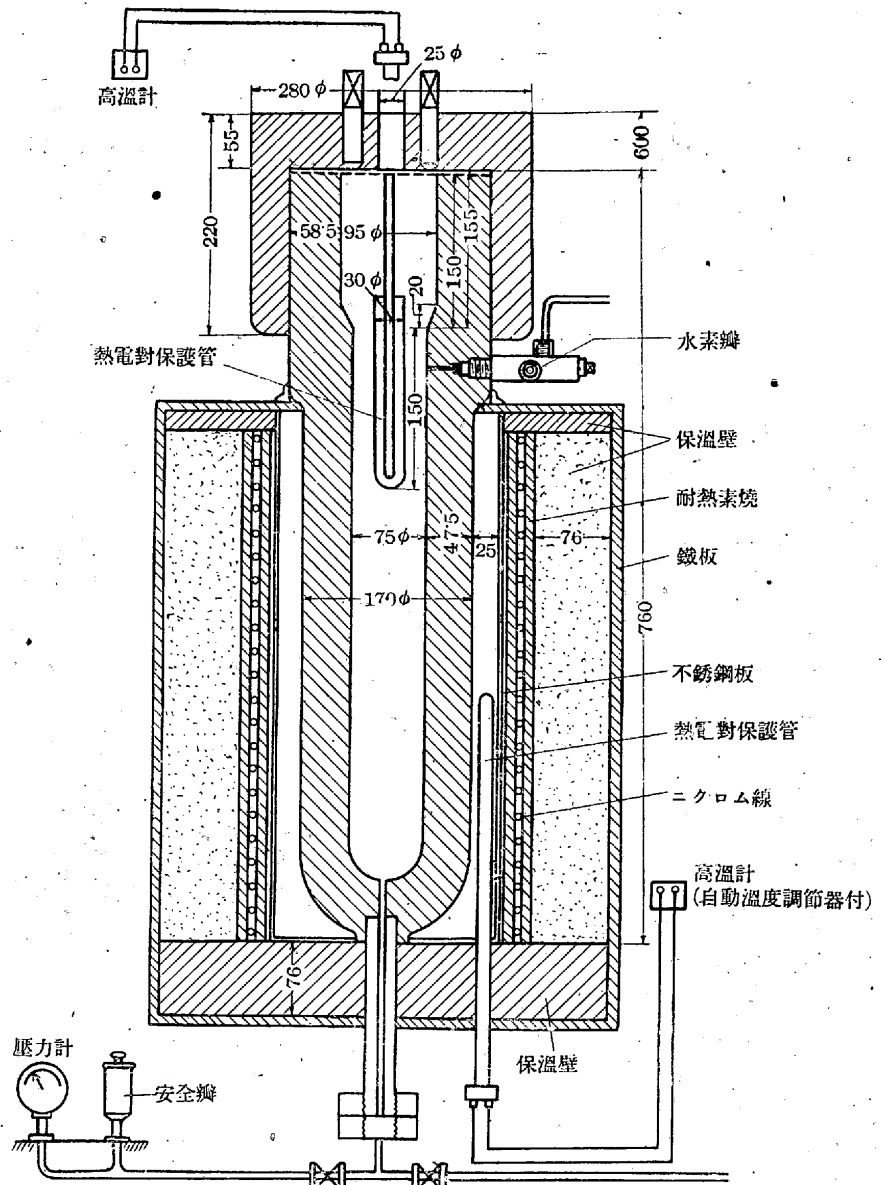
るが是に高圧を伴ふとその作用は壓力の増加と共に低温度側にづれ且その侵蝕の程度は常壓の場合に比して著しく大となり鋼は脱炭、龜裂並に強度、粘性的急激なる低下を來すものである。例へばアンモニヤ合成装置に於てアンモニヤ及び未反應水素及び窒素を含むガスの出口管として低炭素鋼管を 300 atm , 180°C に於て約 2 ケ年間使用したものは表面部のみ僅に脱炭せられた程度で異状無く更に 300 atm に於て $50\sim 500^\circ\text{C}$ の水素及び窒素に接する部分に約 1 ケ年使用せる低炭素鋼は 50 及び 100°C に於て全く異状無きも 400°C 以上に於ては著しく脱炭せられてパーライトは全く消失し結晶粒界が離開して居た。又同様低炭素鋼を石炭液化装置内に於て $94\% \text{H}_2$, $6\% \text{N}_2$ を含む 200 atm , 375°C のガスに 318 h 及び同様 200 atm , 450°C のガスに 222 h 使用せるものは何れも著しき水素の影響を受けて脱炭、龜裂並に脆化を生じた。かくの如く水素の温度及び壓力に依りて鋼の受ける作用は著しく異なるものである。更に又アンモニヤ合成工業に於ては石炭の液化の場合に比して侵蝕の條件は複雑で水素に依る脱炭、脆化と同時にアンモニヤに依る窒化をも考慮せねばならぬ。

最近我國に於ては液體燃料の製造、アンモニヤの合成、メタノールの合成の如き高温高圧化學工業が急速なる勢で各方面に實施せらるゝに至つた。而して其等の装置構成材料は時局柄總て我國に於て製作せねばならぬ状態であるが材料選擇は主として外國の文獻に基いて居り而も其等の文獻は各研究者に依りて實驗條件を著しく異なる爲に同一條件の下に比較検討する事は極めて困難であり従つて材料使用に當り遺憾の點が尠くない。従來高温高圧水素の鋼に対する作用に就ては Naumann²⁾, Inglis³⁾ 等に依りて研究結果が發表せられて居るが未だ充分とは稱し難く更に

²⁾ F. K. Naumann, Stahl u. Eisen, 57 (1937) S. 889

³⁾ F. K. Naumann, Stahl u. Eisen, 58 (1938) S. 1239

⁴⁾ Inglis & Andrews, J. Iron and Steel Inst. 1933-II. 383



第 1 圖 高温高圧實驗裝置

本邦に於ては此種研究結果の發表せられたるを見ない。筆者は目下實驗室的並に實地試験に依りて高温高圧化學工業用材料の研究中であるが本報告に於ては種々の温度及び壓力下に於ける水素の炭素鋼に対する作用並に各種元素の影響に關する研究結果を第 1 報として記述する。

II 實驗方法

實驗に使用せる高圧反應釜は第 1 圖に示す如し。材料は總て 18/8 鋼を使用し内容積は約 2 l である。水素は普通の電解に依り製造せる 99% 純度のものを精製並に乾燥する事無く鋼瓶より直接使用した。反應釜内部の温度は反應釜内中央部の位置に熱電對を裝入して測定するやうにし外側の温度は反應釜と電氣爐との中間に挿入せる熱電對に依りて測定し自動温度調節器に依りて $\pm 5^\circ\text{C}$ に調節しつゝ晝

夜連続 100h 實驗を行つた。100h 後の試料は反應釜内にて水素壓の下に常溫迄冷却した後取出した。而して水素の作用は處理前後の炭素含有量並に機械的性質の變化に依りて大小を決定した。尙試験片の數は抗張試験片各2個、角型及び衝擊試片を各1個と定めた。

III. 實驗結果

1. 炭素鋼に対する水素の溫度及び壓力の影響

1. 500°C, 50~300 atm の水素に対する 0.2~0.9% 炭素鋼の抵抗性 第1表に示す如く炭素含有量を 0.2% 以下

第1表 炭素鋼の化學成分

| 試料符號 | C% | Si% | Mn% | P% | S% | Cu% |
|------|------|------|------|-------|-------|------|
| C2 | 0.21 | 痕跡 | 0.49 | 0.014 | 0.025 | 0.10 |
| C3 | 0.30 | 0.09 | 0.31 | 0.023 | 0.017 | 0.09 |
| C6 | 0.62 | 0.05 | 0.38 | 0.025 | 0.017 | 0.09 |
| C7 | 0.73 | 0.08 | 0.41 | 0.017 | 0.018 | 0.08 |
| C9 | 0.93 | 0.11 | 0.49 | 0.023 | 0.023 | 0.03 |

り 0.9% 迄變化せしめたものに就て溫度 500°C に於て水素の壓力を 300, 200, 100, 50 atm と變化せしめた。即ち試片は厚さ 5 mm, 平行部幅 7 mm, 標點距離 50 mm の抗張試片, 10 mm 角に 45°, 深さ 2 mm の V 型溝を切つたアイゾット試片並に 20×20×50 mm の角型試片を使用し機械試片は何れも 900°C に加熱後爐中冷却した。水素處理前の各試料の機械的性質は第2表に示す如くである。

第2表 0.2~0.9% 炭素鋼の機械的性質

| 試料符號 | 抗張力 kg/mm ² | 耐力 kg/mm ² | 伸 伸% | アイゾット 衝擊値 kg·m |
|------|---------------------------|--------------------------|---------|-------------------|
| C2 | 35.5 | 14.9 | 26 | 4.29 |
| C3 | 44.0 | 21.9 | 26 | 4.51 |
| C6 | 63.6 | 29.0 | 12 | 1.15 |
| C7 | 73.9 | 31.8 | 12 | 0.51 |
| C9 | 86.0 | 36.8 | 9 | 0.56 |

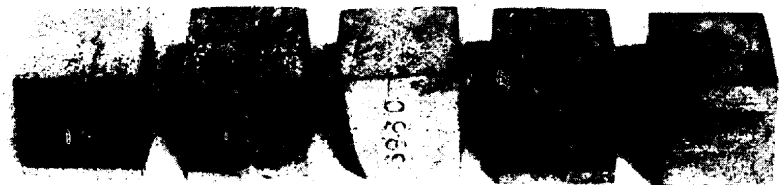
(i) 500°C, 300 atm 水素處理後の機械的

性質, 重量變化並に角型試片の表面より 2mm 毎に深さを變へて 1, 2, 3, 4, 5 の如く表はした炭素含有量は

第3表 500°C, 300 atm, 水素 100h に依る炭素鋼の材質變化

| 試料符號 | 抗張力 kg/mm ² | 耐力 kg/mm ² | 伸 % | アイゾット 衝擊値 kg·m | 重量減 初重 (%) | 炭素含有量 (%) | | | | |
|------|---------------------------|--------------------------|--------|----------------------|------------------|-----------|------|------|------|------|
| | | | | | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| C2 | 17.9 | 12.3 | 5 | 0.10 | 0.17 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| C3 | 19.5 | 15.0 | 4.5 | 0.10 | 0.26 | 0.03 | 0.02 | 0.03 | 0.02 | 0.02 |
| C6 | 16.7 | 15.2 | 2 | 0.10 | 0.63 | 0.03 | 0.02 | 0.02 | 0.03 | 0.03 |
| C7 | 10.2 | — | 0 | 0.06 | 0.94 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| C9 | 14.2 | — | 0 | 0.06 | 2.07 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |

第3表に示す如くである。即ち各試料共抗張力, 耐力, 伸及び衝擊値が著しく低下して居るが特に炭素含有量大なる程劣化の程度大なる傾向がある。次に脱炭に関しては高温高壓水素の鋼への作用は主として炭素が CH₄ の形で取去られる爲に一定の重量減を示す筈であり従つて重量減に依りて脱炭の割合を知る事が出来る。従つて角型試片の水素處理後の重量變化を求め然る後その結果を炭素分析に依つて確めた。即ち脱炭に依る重量減少量は炭素含有量の増加と共に大なる傾向があり又分析結果から各試料共外表面より中心部迄同一程度に多量の炭素が消失して居る。尙角型試片の外観は寫眞 No. 1 に示す如く C2, C3, C6, C7 にはメタンガスの押壓に依る龜裂が認められるが C9 にはかかる龜裂が認められぬ。更に角型試片の一部より試料を採り顯微鏡試験に供せる結果は寫眞 No. 2 に示す如く何れも著しく脱炭せられ且結晶粒界に沿ふ龜裂が認められる。



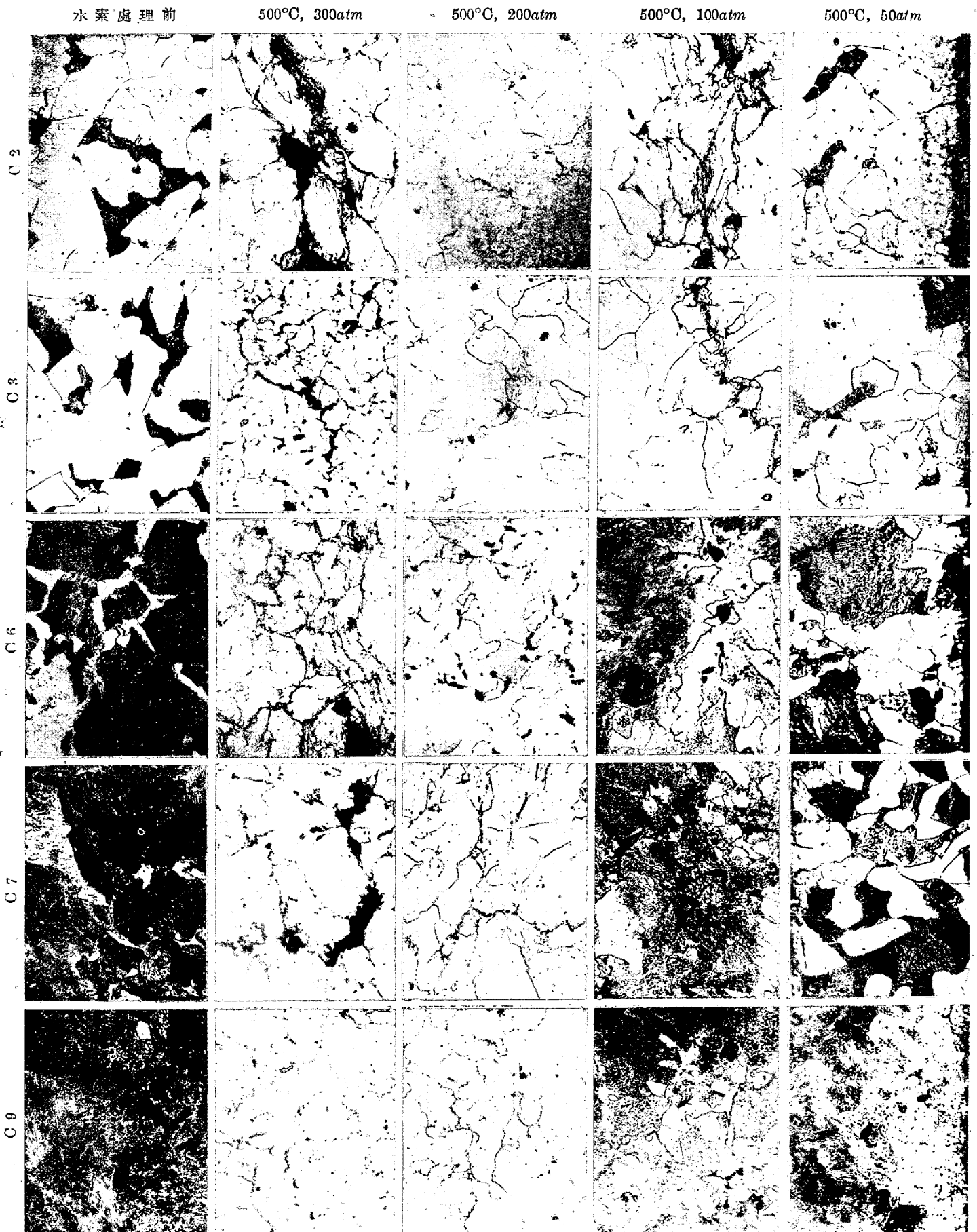
寫眞 No. 1 500°C, 300 atm 水素處理後の炭素鋼の狀況

第4表 500°C, 200 atm 水素 100h に依る炭素鋼の材質變化

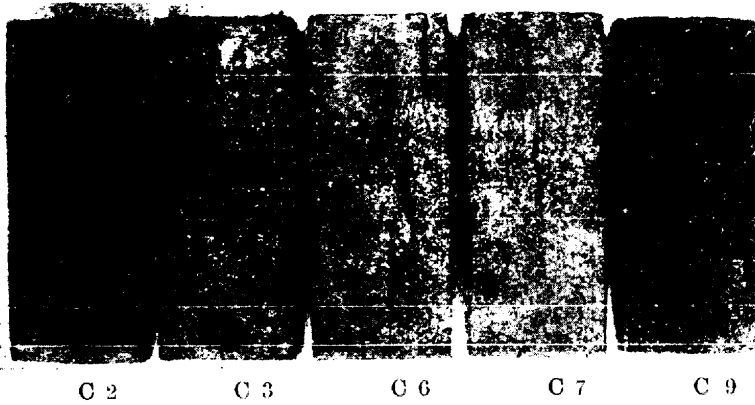
| 試料符號 | 抗張力 kg/mm ² | 耐力 kg/mm ² | 伸 % | アイゾット 衝擊値 kg·m | 重(對 量初 重減 %) | 炭素含有量 % | | | | |
|------|---------------------------|--------------------------|--------|----------------------|-----------------------|---------|------|------|------|------|
| | | | | | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| C2 | 19.6 | 11.0 | 8 | 0.20 | 0.19 | 0.04 | 0.03 | 0.01 | 0.03 | 0.03 |
| C3 | 21.2 | 14.3 | 8.5 | 0.20 | 0.26 | 0.02 | 0.06 | 0.04 | 0.04 | 0.04 |
| C6 | 17.2 | 14.9 | 1 | 0.20 | 0.59 | 0.04 | 0.04 | 0.03 | 0.04 | 0.04 |
| C7 | 15.7 | 14.3 | 1 | 0.20 | 0.89 | 0.03 | 0.02 | 0.2 | 0.03 | 0.3 |
| C9 | 16.5 | 14.1 | 1 | 0.20 | 0.77 | 0.03 | 0.01 | 0.05 | 0.02 | 0.47 |

(ii) 500°C, 200 atm 處理後の材質變化は第4表に

示す如く各試料共抗張力, 耐力, 伸及び衝擊値が著しく低下して居るが特に炭素含有量大なる程劣化の程度が著しい。次に角型試料に依る脱炭量に就ては重量減は C7 迄炭素の増加と共に大となり C9 に於て幾分低下して居る。又炭素含有量は C2 より C7 迄は外表



寫 眞 No. 2 500°C, 50~300atm 水素處理に依る炭素鋼の顯微鏡組織



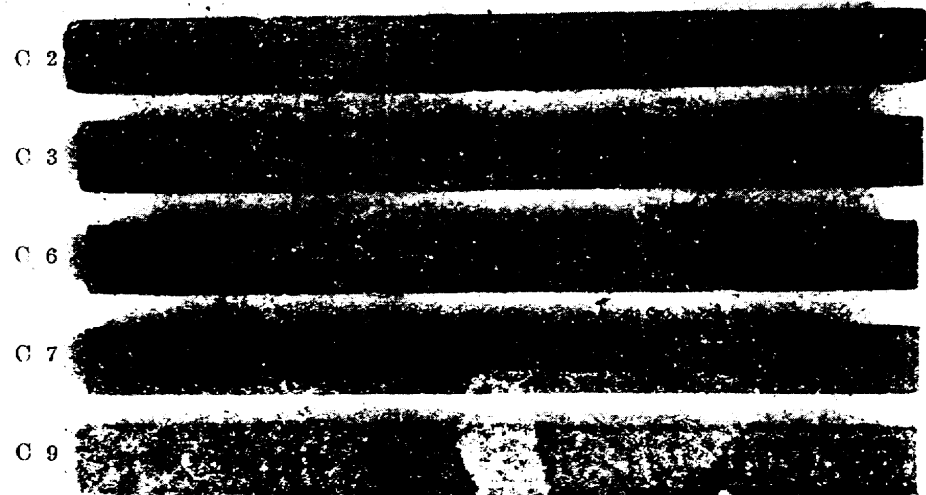
寫眞 No. 3 500°C, 200 atm 水素處理後の炭素鋼の狀況

面より中心部迄全く同一程度に殆ど完全に脱炭して居るが C9 のみは中心部近く迄著しく脱炭して居り中心部には尙元の 1/2 に相當する含有量が認められる。尙角型試片の狀況は寫眞 No. 3 に示す如く C2, C3, C6 にはメタン押壓に依る著しき龜裂を生じ C7, C9 には無数の瘤狀突起が認められる。更に各試料の顯微鏡組織は寫眞 No. 2 に示す如く何れも同一程度に完全に脱炭して居り且パーライトの部分は脱炭の爲に穴となりこの穴がフェライトの結晶粒界に沿ふ龜裂に迄發達して結晶間の結合が離れて居る。

(iii) 500°C, 100 atm 處理後の材質變化は第 5 表に示す如く各試料共相當水素の影響を受けて劣化して居るが

第 5 表 500°C, 100 atm 水素 100h に依る炭素鋼の材質變化

| 試料 符號 | 抗張力 kg/mm ² | 耐力 kg/mm ² | 伸 % | アイソット衝 撃値 kg·m | 重量減 (對初重%) | 炭素含有量 % | | | | |
|----------|---------------------------|--------------------------|--------|----------------------|---------------|---------|------|------|------|------|
| | | | | | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| C 2 | 21.1 | 11.8 | 15 | 0.71 | 0.16 | 0.03 | 0.04 | 0.04 | 0.03 | 0.04 |
| C 3 | 23.1 | 12.9 | 15 | 0.58 | — | — | — | — | — | — |
| C 6 | 19.5 | 14.1 | 4 | 0.56 | 0.37 | 0.03 | 0.18 | 0.22 | 0.50 | 0.51 |
| C 7 | 45.7 | 24.3 | 4 | 0.26 | — | — | — | — | — | — |
| C 9 | 36.8 | 22.8 | 3 | 0.23 | 0.27 | 0.45 | 0.74 | 0.77 | 0.85 | 0.82 |



寫眞 No. 4 500°C, 100 atm 水素處理後の試料狀況

その程度は 300 及び 200 atm の場合に比して著しく小である。而して特に目立つ事は 300 及び 200 atm に於ては C6~C9 が水素の影響を受けて C2~C3 の場合よりも遙に低い抗張力を示したが 100 atm に於ては C7~C9 が C2~C6 に比して尙高い抗張力を有して居る事である。尙衝擊試片の狀況は寫眞 No. 4 に示す如く何れも多量の粒狀瘤起物が認められ C2 及び C6 には龜裂が認められる。又脱炭度に就ては重量減少量は C6 は C2 に比して大であるが C9 は C6 に比して幾分小である。更に炭素含有量に就ては C2 は中心部迄同一程度に著しく脱炭せられて居るに反し C6 は外表面部のみ殆ど完全に脱炭し、中心部に向ふ程脱炭量が次第に低下して居る。C9 に於ては外表面部も尙元の約 1/2 に相當する炭素含有量を示し中心部に向ふ程脱炭量が著しく少い。次に衝擊試片の一端より顯微鏡試料を採取し試験に供せる結果は寫眞 No. 2 に示す如く C2 及び C3 は全面的に著しく脱炭せられ且結晶粒界に沿ふ龜裂が認められる。C6, C7 及び C9 は表面より漸次脱炭せられ著しき脱炭部には結晶粒界に沿ふ龜裂が認められる。

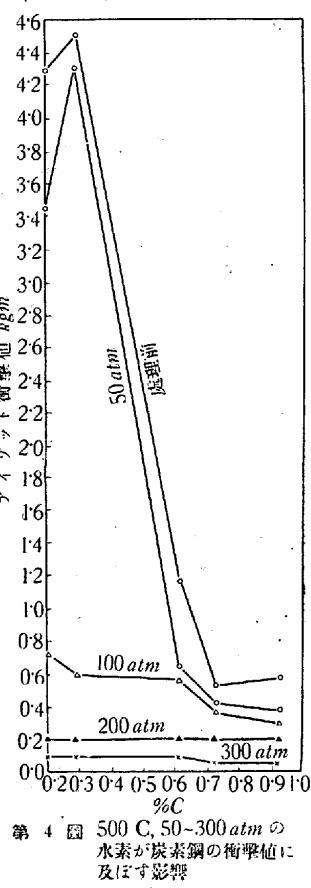
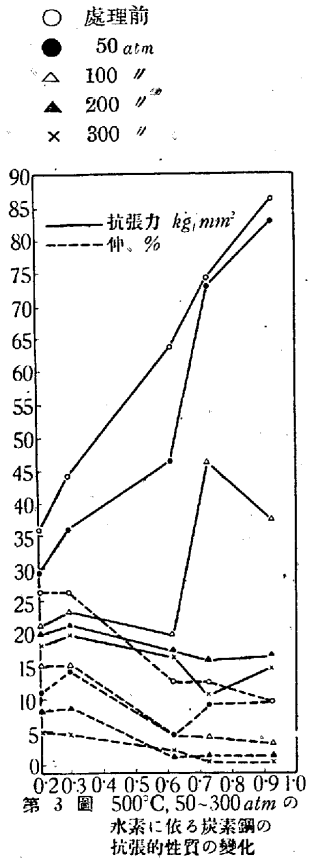
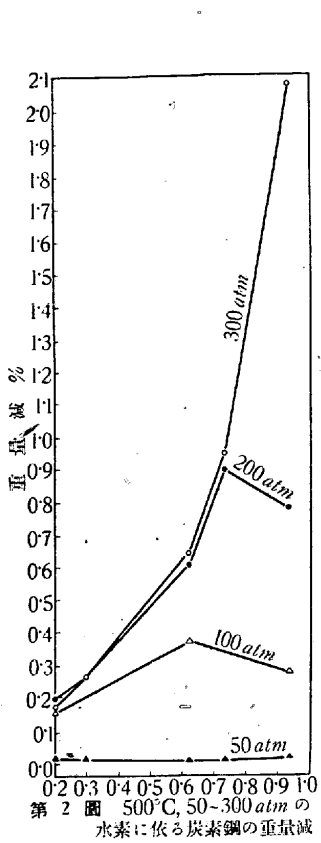
(iv) 500°C, 50 atm 材質變化は第 6 表に示す如く劣

第 6 表 500°C, 50 atm 水素 100h に依る炭素鋼の材質變化

| 試料 符號 | 抗張力 kg/mm ² | 耐力 kg/mm ² | 伸 % | アイソット衝 撃値 kg·m | 重量減 (對初重%) | 炭素含有量 % | | | | |
|----------|---------------------------|--------------------------|--------|----------------------|---------------|---------|------|------|------|------|
| | | | | | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| C 2 | 29.0 | 13.6 | 11 | 3.45 | 0.011 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.22 | 0.21 |
| C 3 | 35.7 | 18.1 | 14 | 4.31 | 0.011 | 0.28 | 0.29 | 0.29 | 0.29 | 0.29 |
| C 6 | 46.1 | 23.7 | 4 | 0.63 | 0.006 | 0.60 | 0.62 | 0.62 | 0.63 | 0.63 |
| C 7 | 72.8 | 29.9 | 9 | 0.40 | 0.005 | 0.70 | 0.73 | 0.73 | 0.74 | 0.73 |
| C 9 | 82.8 | 30.4 | 9 | 0.36 | 0.004 | 0.91 | 0.93 | 0.93 | 0.93 | 0.94 |

化の程度は極めて僅少で C2~C6 の抗張力の低下は C7~C9 に比して幾分大なる傾向がある。又脱炭度に就ては各試料共殆ど變化が認められない。更に衝擊試片の一端より顯微鏡試料を採取し試験せる結果は寫眞 No. 2 に示す如く何れの試料も表面部に極少量の脱炭が認められる程度である。

以上の結果を圖示すれば第 2~4 圖の如くなる。即ち 300 及び 200 atm に於ては何れも著しい水素の影響を受けて機械的性質の劣化並に脱炭を生ず

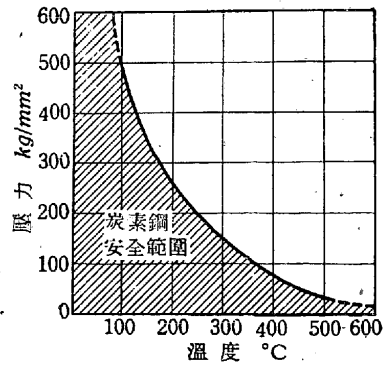


及び龜裂で著しい強度並に粘性の低下を來し而も第 1 行程の如く爾後の熱處理に依つて恢復不可能のものである。更に W. Baukloh 及び H. Guthmann⁵⁾ 並に F. K. Naumann⁶⁾ に依れば炭素鋼の水素吸収量は炭素量増加と共に減するものとせられて居る。更に W. Baukloh 及び H. Guthmann⁶⁾ は 700°C 以上の脱炭度は炭素含有量の上昇と共に増加するがこの温度以下では炭素含有量の上昇と共に小となるとの事である。此等の研究結果と照し合せれば 300 及び 200 atm に於ける水素の著しき影響は主として第 2 行程に基くものであり 100 及び 50 atm に於ける水素の影響には第 1 行程が相當關係ある事が窺はれる。

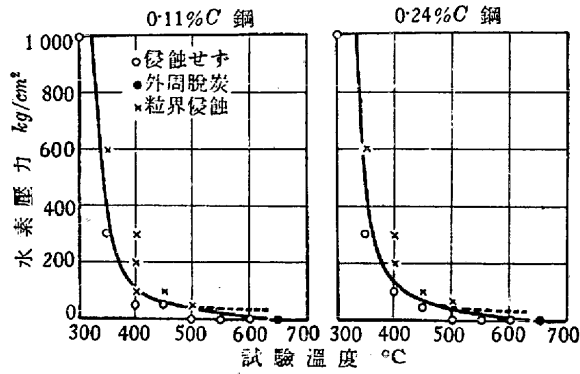
るがその程度は炭素含有量大なる程大なる傾向がある。而してメタンガスの押壓に依る外表面に達する龜裂は寧ろ高炭素のものよりも低炭素のものに著しい傾向がある。更に 100 atm に於ては 300 及び 200 atm に比して水素の影響を受けること小にして 300 及び 200 atm に於ける如き C2~C9 の同一程度迄の著しき抗張力の低下並に同一程度迄の完全なる脱炭が認められず C2~C6 は略々同一程度の抗張力迄劣化するが C7~C9 は C2~C6 に比して尙高い抗張力を示し更に脱炭度に就ては炭素含有量の低いものは中心部迄殆ど完全に脱炭せられるに反し炭素含有量の高いものは一定の深さだけ脱炭し中心部に向ふ程脱炭の程度小となる。又 50 atm に於ては水素に依る影響は著しく小にして僅少な抗張力の低下は寧ろ C2~C6 に於て C7~C9 よりも大である。即ち 100 及び 50 atm に於ては 300 及び 200 atm に於ける如く炭素含有量大なる程水素の影響を受けること大なる現象無く、寧ろ炭素含有量の低いもの程影響せられる事大なる傾向がある。普通水素の鋼に対する作用は主として次の二つの行程を取るものと考へられて居る⁷⁾。即ち先づ水素の吸収でありこの場合顯微鏡的には全然變化が認められぬが粘性を低下する。而してこの吸収せられた水素は低温度に短時間加熱して容易に追出す事が出来、従つて鋼は元の性質に恢復する。次の行程は水素に依る脱炭

2. 水素の温度、壓力の差異に依る 0.15% 及び 0.68% 炭素鋼の抵抗性

本實驗は水素の温度及び壓力を變化せしめて炭素鋼の安全限界曲線を求める目的を以て更に前實驗の追加の爲に行つたもので従來この種の研究結果を文獻に求めると Hatfield⁷⁾ は第 5 圖の如き結果を與へて居り又 F. K. Naumann⁸⁾ は 100 atm の實驗結果に基いて 0.11% 及び 0.24% C 炭素鋼の安全限界圖を第 6 圖の如く表はして居る。本實驗に使用せる試料は第 7 表に示す如き 0.15% 及び 0.68% の炭素鋼で標點距離 50 mm, 平行部徑 14 mm の抗張試験片及びアイゾット試験片並に 30×25×20 mm の角型試片を製作し 900°C に加熱爐中冷却後 100 atm, 400~



5) W. Baukloh & H. Guthmann, Zeitschrift für Metallkunde, 28 (1936) S. 34
 6) W. Baukloh & H. Guthmann, Archiv, Eisenhüttenwesen, 9 (1935/36), S. 207
 7) Stahl u. Eisen, 57 (1937) S. 400 (Umschau)



第6圖 Naumann に依る安全限界曲線 (100h)

第7表 0.15% 及び 0.68% 炭素鋼の化学成分

| 試料 | C% | Si% | Mn% | P% | S% | Cu% |
|-------|------|------|------|-------|-------|------|
| 0.15C | 0.15 | 痕跡 | 0.41 | 0.011 | 0.017 | 0.02 |
| 0.68C | 0.68 | 0.27 | 0.32 | 0.020 | 0.019 | 0.11 |

500°C, 150 atm, 350~450°C 及び 200 atm, 350~450°C の水素に各 100h 曝露せしめた。水素処理前の 0.15% 及び 0.68% 炭素鋼の機械的性質は第8表に示す如し。

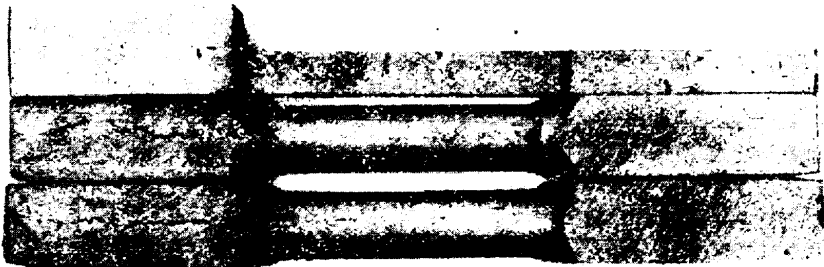
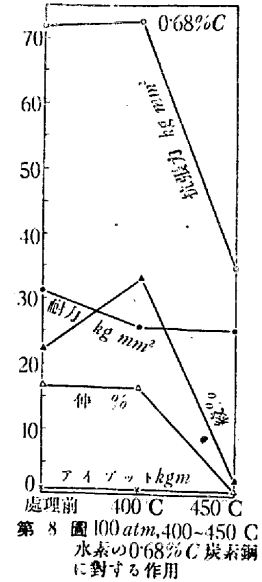
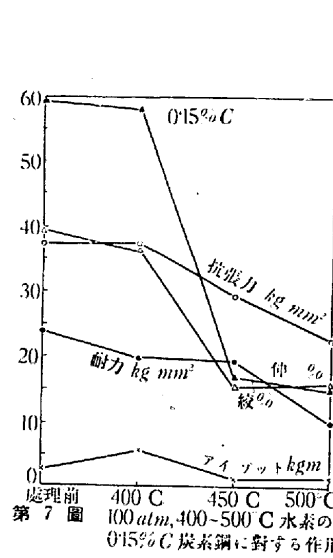
第8表 0.15% 及び 0.68% 炭素鋼の機械的性質

| 試料 | 抗張力 kg/mm ² | 耐力 kg/mm ² | 伸% | 絞% | アイゾット 衝撃値 kg·m |
|-------|---------------------------|--------------------------|------|----|-------------------|
| 0.15C | 37.1 | 23.4 | 39 | 59 | 2.30 |
| 0.68C | 71.5 | 31.1 | 16.5 | 22 | 0.71 |

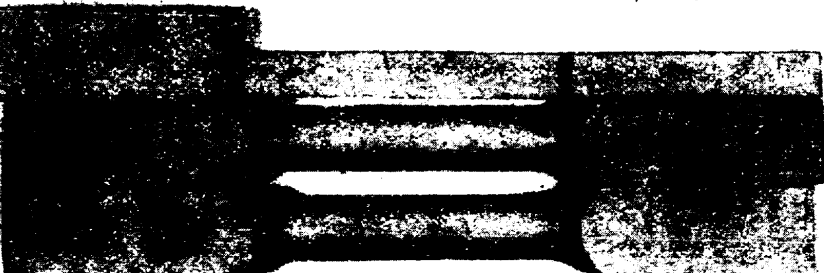
第9表 100 atm, 400~500°C 水素 100h に依る

0.15% 及び 0.68% 炭素鋼の材質變化

| 温度 (°C) | 試料 | 抗張力 kg/mm ² | 耐力 kg/mm ² | 伸 % | 絞 % | アイゾット 衝撃値 kg·m | 炭素含有量% | | | | |
|------------|-------|---------------------------|--------------------------|--------|--------|----------------------|--------|------|------|------|------|
| | | | | | | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 400 | 0.15C | 36.7 | 19.2 | 35.5 | 57.5 | — | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0.15 |
| | 0.68C | 72.5 | 24.7 | 16.0 | 33.0 | 0.53 | 0.68 | 0.68 | 0.68 | 0.68 | |
| 450 | 0.15C | 28.5 | 18.8 | 15.0 | 16.5 | 0.68 | 0.06 | 0.09 | 0.10 | 0.10 | 0.12 |
| | 0.68C | 34.6 | 24.9 | 2.0 | 3.0 | 0.23 | 0.41 | 0.47 | 0.53 | 0.58 | 0.66 |
| 500 | 0.15C | 22.0 | 9.3 | 15.5 | 15.0 | 1.26 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.04 |



0.15% 炭素鋼



0.68% 炭素鋼

写真 No. 5 450°C, 100 atm 水素処理後の 0.15% 及び 0.68% 炭素鋼の状況

(i) 100 atm, 400~500°C 機械的性質並に炭素含有量の變化(表面より 2mm の深さ毎 1, 2, 3, 4, 5 の順)は第9表に示す如し。又その結果を圖示すれば第7圖及び第8圖の如くなる。更に水素処理後の試料の龜裂並に瘤起状況及び顯微鏡組織は寫眞 No. 5, 6, 7 に示す如し。即ち兩試料共 450°C 及び 500°C に於て著しく水素の影響を受けて劣化して居るが 400°C に於ては影響せられる事は極めて小さい。

(ii) 150 atm, 350~450°C 水素処理後の機械的性質及び炭素含有量の變化は第10表並に第9圖, 第10圖に示す如く又試料の龜裂, 瘤起状況及び顯微鏡組織は夫々寫眞 No. 8~9 及び No. 7 に示す如し。即ち兩試料共 400°C 及び 450°C に於て著しく水素の影響を受けて劣化して居るが 350°C に於ては影響せられる事小である。

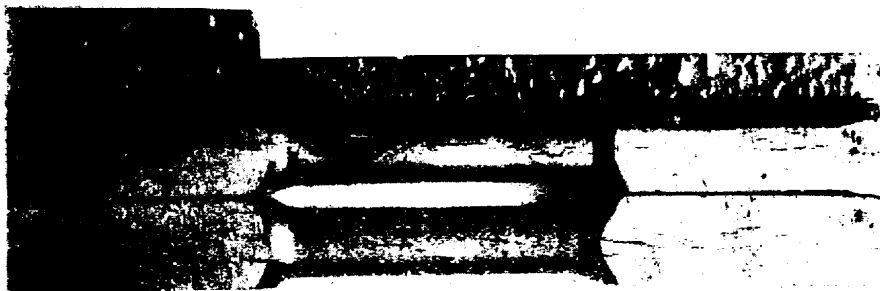


写真 No. 6 500°C, 100 atm 水素処理後の 0.15% 炭素鋼の状況

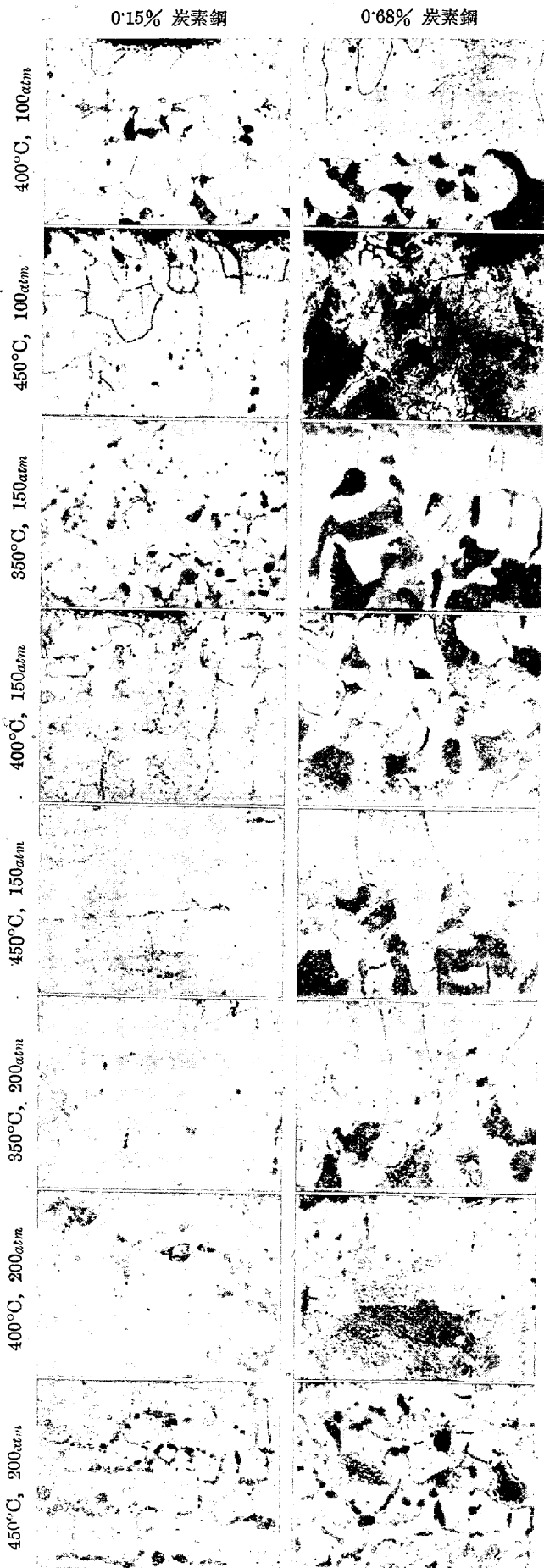
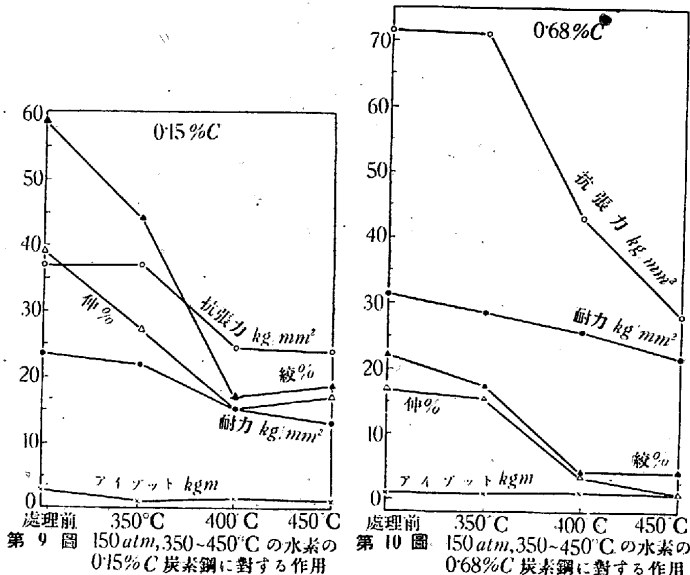


写真 No. 7 100~200atm, 350~450°C 水素処理に依る 0.15% 及び 0.68% 炭素鋼の顕微鏡組織

第 10 表 150atm, 350~450°C 水素 100h に依る 0.15% 及び 0.68% 炭素鋼の材質変化

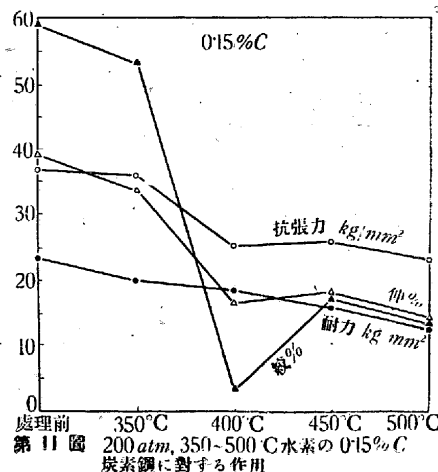
| 温度 (°C) | 試料 | 抗張力 kg/mm ² | 耐力 kg/mm ² | 伸 % | 絞 % | アイソット衝 撃値 kg·m | 炭素含有量% | | | | |
|---------|--------|---------------------------|--------------------------|--------|--------|----------------------|--------|------|------|------|------|
| | | | | | | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 350 | {0.15C | 37.4 | 21.7 | 27 | 41 | 0.68 | 0.11 | 0.11 | 0.13 | 0.15 | 0.16 |
| | {0.68C | 70.9 | 27.9 | 15 | 17 | 0.45 | 0.58 | 0.62 | — | — | — |
| 400 | {0.15C | 24.2 | 15.0 | 15 | 17 | 0.96 | 0.02 | 0.03 | 0.04 | 0.04 | 0.04 |
| | {0.68C | 43.5 | 24.8 | 3 | 3.5 | 0.75 | 0.31 | 0.34 | 0.46 | 0.54 | 0.52 |
| 450 | {0.15C | 23.8 | 13.1 | 17 | 18.5 | 1.09 | 0.03 | 0.03 | 0.04 | 0.04 | 0.03 |
| | {0.68C | 37.0 | 21.1 | 1 | 4 | 0.37 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.10 | 0.23 |



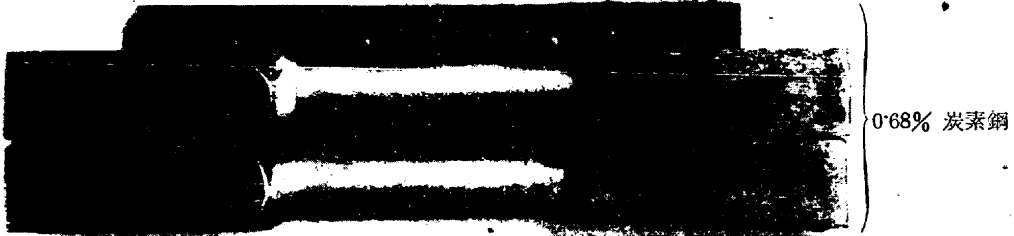
(iii) 200atm, 350~450°C 機械的性質及び炭素含有量の變化は第 11 表及び第 11~12 圖に示す如く又試料の状況並に顕微鏡組織は写真 No. 10~12 及び写真 No. 7

第 11 表 200atm, 350~450°C 水素 100h に依る 0.15% 及び 0.68% 炭素鋼の材質変化

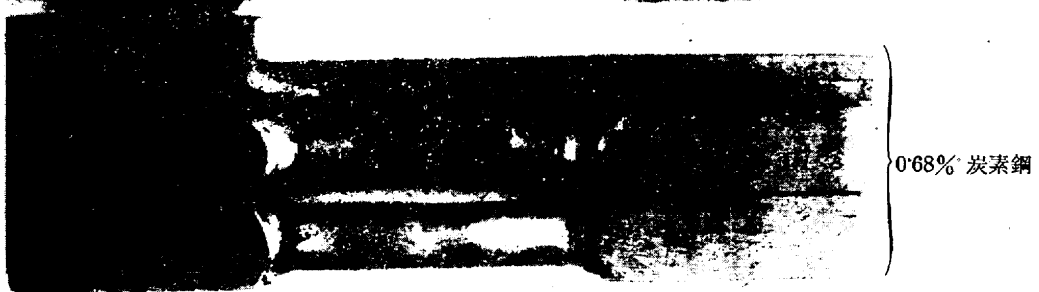
| 温度 (°C) | 試料 | 抗張力 kg/mm ² | 耐力 kg/mm ² | 伸 % | 絞 % | アイソット衝 撃値 kg·m | 炭素含有量% | | | | |
|---------|--------|---------------------------|--------------------------|--------|--------|----------------------|--------|------|------|------|---|
| | | | | | | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 350 | {0.15C | 36.1 | 19.4 | 33 | 53 | 0.09 | 0.10 | 0.14 | 0.15 | 0.16 | |
| | {0.68C | 65.0 | 27.5 | 6 | 8 | 0.62 | 0.62 | 0.63 | 0.64 | 0.67 | |
| 400 | {0.15C | 25.1 | 18.5 | 16.5 | 3 | 0.06 | 0.05 | 0.10 | 0.08 | 0.06 | |
| | {0.68C | 60.0 | 22.0 | 6.5 | 5.5 | 0.43 | 0.50 | 0.62 | 0.63 | 0.62 | |
| 450 | {0.15C | 26.1 | 16.5 | 18.5 | 17 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | |
| | {0.68C | 32.0 | 23.7 | 2.0 | 0 | 0.18 | 0.23 | 0.40 | 0.40 | 0.42 | |



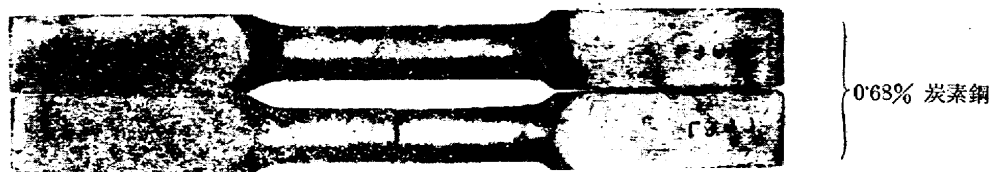
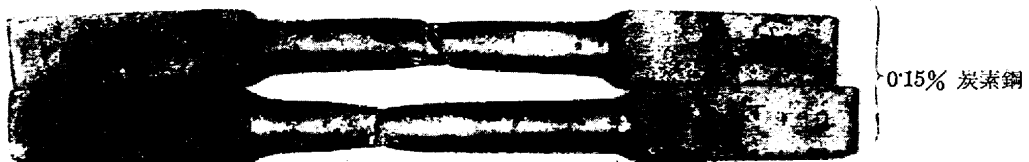
に示す如し。即ち 350°C の場合は比較的劣化の程度小なるも 400° 及び 450°C の場合は何れも著しく脆化する。即ち以上の結果より 0.15% 及び 0.68% 炭素鋼共に 100atm



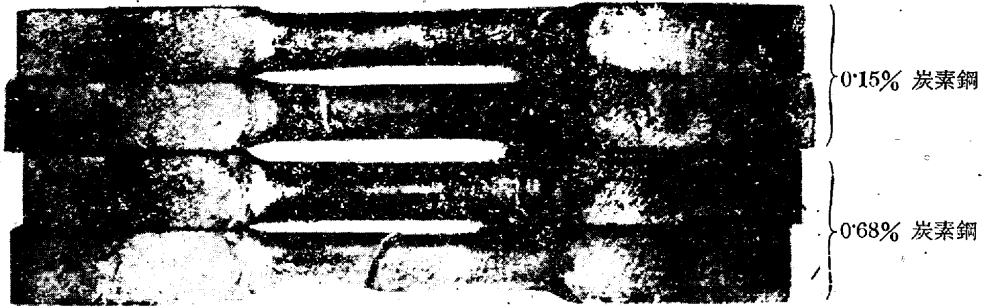
寫眞 No. 8 400°C, 150 atm 水素處理後の 0.15% 及び 0.68% 炭素鋼の狀況



寫眞 No. 9 450°C, 150 atm 水素處理後の 0.15% 及び 0.68% 炭素鋼の狀況



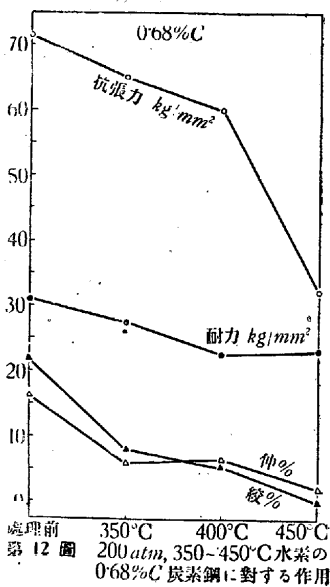
寫眞 No. 10 350°C, 200 atm 水素處理後の 0.15% 及び 0.68% 炭素鋼の狀況



寫真 No. 11 400°C, 200 atm 水素處理後の 0.15% 及び 0.68% 炭素鋼の狀況



寫真 No. 12 450°C, 200 atm 水素處理後の 0.15% 及び 0.68% 炭素鋼の狀況

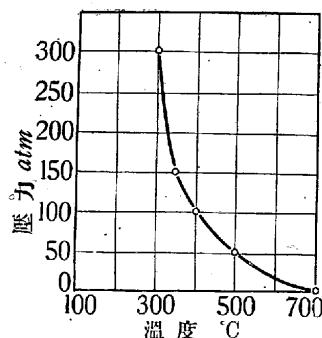


前記實驗並に本實驗結果を基礎とし是に筆者が實地試験に依りて得た結果を考慮して 100h に基く炭素鋼の高温高圧水素に対する安全限界曲線を畫けば第 13 圖の如くなる。

2. 炭素鋼に対する

に於ては 450~500°C

に於て, 150 atm に於ては 400~450°C に於て又 200 atm は 350~450°C に於て夫々水素に依る劣化を生じ且 0.15% 炭素鋼と 0.68% 炭素鋼とにては各壓力に於て温度が高い程 0.68% 炭素鋼の方が影響せられる事大なる傾向あり, その差異は温度, 壓力の低下と共に小となつて居る。依つて



第 13 圖 高温高圧水素に対する炭素鋼の安全限界圖

各種元素の影響

従来 Naumann 其他の研究に依れば水素の鋼に対する作用は炭化物と密接なる関係があるものと考へられて居る。従つて元素の種類を次の如く分類して添加した。

- (1) 炭化物を作らぬ元素. *Ni, Al, Si, P*
- (2) 炭化物を作るが Fe_3C に対して大なる溶解度を有する元素. *Mn, W, Mo, Cr*
- (3) Fe_3C に対して溶解しない特殊炭化物を作る元素. *V, Cb, Ti*

1. 炭化物を作らぬ元素 *Ni, Al, Si, P* の影響

i ニッケルの影響 高温高圧水素に対する *Ni* の影響に就て従來の研究を見るに L. Jacqué⁸⁾ は少量の *Ni* を含むものに就き 500~550°C, 150 kg/cm² 壓の水素中で試験し *Ni* の添加は効果無く寧ろ有害となした。又 F. H. Rhodes⁹⁾ は *Ni* の添加は影響無しとなし又 F. K. Naumann³⁾ は *Ni* は *Si, Cu* と同様影響無しとなし更に C. Bosch¹⁰⁾ は *Ni* は *Cu* と同様悪影響を與へると述べて居る。即ち *Ni* は水素に対して全く影響無きか或は悪影響を

⁸⁾ L. Jacqué: Journal of Iron and Steel Inst., 1937, p. 141A

⁹⁾ F. H. Rhodes: Symposium on Effect of Temp. on Metals p. 107

¹⁰⁾ C. Bosch: Stahl u. Eisen 53 (1933) S. 1187

與へると云ふ事になる。本研究に於ては *Ni* の影響を明かにする爲に低炭素鋼に *Ni* を 1, 3, 5, 8% と階段的に添加せるものを使用した。その化學成分は第 12 表に示す如くである。試片の寸法は厚さ 2mm の JES 5 號抗張試

第 12 表 炭化物を作らぬ元素を添加せる試料の化學成分

| 試料 | C% | Si% | Mn% | P% | S% | Cu% | Ni% | Al% |
|---------|------|------|------|-------|-------|------|------|------|
| ニッケル鋼 | 0.11 | 0.07 | 0.19 | 0.020 | 0.010 | 0.12 | 1.04 | — |
| | 0.08 | 0.13 | 0.19 | 0.017 | 0.007 | 0.12 | 3.04 | — |
| | 0.09 | 0.04 | 0.18 | 0.019 | 0.005 | 0.12 | 5.03 | — |
| | 0.08 | 0.07 | 0.15 | 0.017 | 0.005 | 0.14 | 8.17 | — |
| 珪素鋼 | 0.10 | 1.95 | 0.38 | 0.034 | 0.023 | 0.13 | — | — |
| アルミニウム鋼 | 0.08 | 0.24 | 0.36 | 0.030 | 0.030 | 0.14 | — | 0.96 |
| 錳鋼 | 0.11 | 痕跡 | 0.15 | 0.31 | 0.031 | 0.09 | — | — |

験片及び 45°, 深さ 2mm の V 型溝を切りたるアイゾット試験片にして何れも 700°C に焼鈍後實驗に供した。而して實驗條件は 500°C に於て 300 及び 200 atm の水素に各 100h 曝露せしめた。

a) 500°C, 300 atm 處理後の試料は何れも著しく瘤狀

膨れを生じた。機械試驗結果は第 13 表に示す如し。即ち

第 13 表 500°C, 300 atm 水素 100h に依るニッケル鋼の材質變化

| 試料符號 | 水素處理前 | | | | 水素處理後 | | | | 脱炭量 | |
|------|---------------------------|--------------------------|--------|---------------------|---------------------------|--------------------------|--------|---------------------|-----------------|--------------|
| | 抗張力 kg/mm ² | 耐力 kg/mm ² | 伸 % | アイゾット 撃値 kg·m | 抗張力 kg/mm ² | 耐力 kg/mm ² | 伸 % | アイゾット 撃値 kg·m | 處理後 炭素量 % | 脱炭 量 % |
| C2 | 35.5 | 14.9 | 26 | 4.29 | 17.9 | 12.3 | 5 | 0.10 | — | — |
| 1Ni | 36.4 | 22.9 | 35 | 10.38 | 26.7 | 14.2 | 17 | 0.33 | 0.03 | 72.7 |
| 3Ni | 41.9 | 24.3 | 31 | 10.39 | 31.4 | 19.9 | 30 | 0.46 | 0.02 | 75.0 |
| 5Ni | 55.0 | 38.3 | 24 | 10.85 | 31.0 | 24.4 | 10 | 0.47 | 0.03 | 66.6 |
| 8Ni | 75.6 | 46.8 | 21 | 7.72 | 43.7 | 32.7 | 4 | 0.63 | 0.03 | 62.5 |

抗張力は *Ni* の量大なる程減少量大となる傾向がある。又 1% 及び 3% *Ni* は炭素鋼に比して低下の程度少く 3%

及び 8% *Ni* は炭素鋼と略同じ値を示す。又耐力では 3% *Ni* は炭素鋼と略同一の値にして最も低下量少く 1%, 5% 及び 8% *Ni* は炭素鋼に比して著しく低下して居る。伸は 3% *Ni* で殆ど減少無く 1% 及び 5% *Ni* は炭素鋼に比して稍良好で 8% *Ni* に於ては炭素鋼と同様不良なり。更に衝撃値は 1% より 8% 迄 *Ni* の量には關係無く何れも炭素鋼と略同様著しく水素の影響を受けて居る。次に脱炭に對する影響として試験後の衝撃試片の表面より約 2mm の深さの部分の炭素含有量を求めた結果は第 13 表に示す如く何れも殆ど同一程度に著しく脱炭して居る。

b) 500°C, 200 atm アイゾット試片のみに就き實驗を行つた。その結果は第 14 表に示す如し。即ち 300 atm に比して幾分高値を示すが何れも略同一程度に著しく劣化し

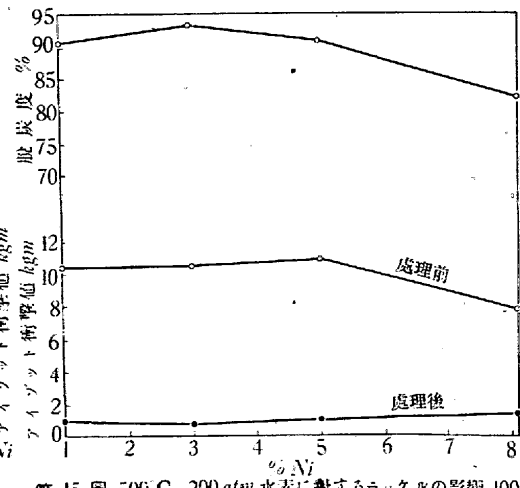
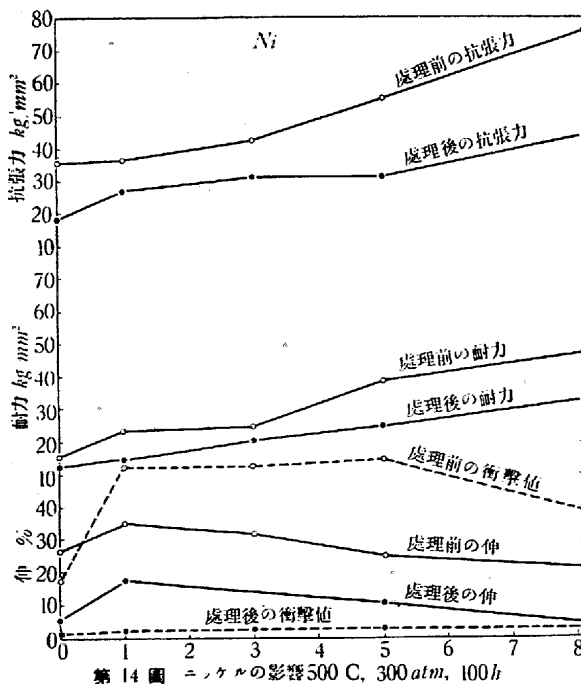
第 14 表 500°C, 200 atm 水素 100h に依る

ニッケル鋼の材質變化

| 試料符號 | アイゾット 衝撃値 kg·m | 脱炭量 | |
|------|----------------------|-----------------|--------------|
| | | 處理後 炭素量 % | 脱炭 量 % |
| 1Ni | 1.00 | 0.04 | 63.6 |
| 3Ni | 0.74 | 0.02 | 75.0 |
| 5Ni | 1.01 | 0.02 | 77.7 |
| 8Ni | 1.41 | 0.02 | 75.0 |

て居り更に衝撃試片の表面より約 2mm の深さの部分に於ける炭素量は第 14 表に示す如く何れも著しく脱炭せられて居る。以上の結果を圖示すれば第 14 圖及び第 15 圖の如くなる。即ち特に *Ni* を添加せる爲に炭素鋼の水素に依る影響は殆ど變化する事が無い。

ii 珪素の影響 F. K. Naumann³⁾ は高温高壓水素



に対しては Si は効果無しと發表して居り又 W. Baukloh 及び H. Guthmann¹⁾ に依れば大氣壓の水素に依る脱炭は Si の添加に依りて低下するとの事である。本實驗に於ては第 12 表に示す如く Si の添加量を 2% とせり。試験片は徑 14mm の抗張試験片, アイソット試験片並に 30×30×15mm の角型試験片を使用し 900°C に加熱後爐冷して實驗に供した。水素處理前の機械的性質は第 15 表に示す如し。而して實驗は 500°C に於て 200 atm 並に 100 atm の水素に對して各 100h 曝露せしめた。

第 15 表 珪素鋼, アルミニウム鋼及び磷鋼の機械的性質

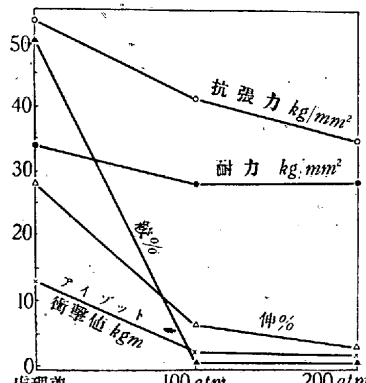
| 試料 | 抗張力 kg/mm ² | 耐力 kg/mm ² | 伸% | 絞% | アイソット 衝撃値 kg·m |
|------|---------------------------|--------------------------|------|------|----------------------|
| Si 鋼 | 52.8 | 33.4 | 28 | 48.5 | 1.29 |
| Al 鋼 | 37.9 | 20.8 | 39 | 62.5 | 1.54 |
| P 鋼 | 49.2 | 32.5 | 34.5 | 60.5 | 0.40 |

a) 500°C, 200 atm 水素處理後の機械的性質は第 16 表に示す如く伸, 絞及び衝撃値が著しく低下して居る。又

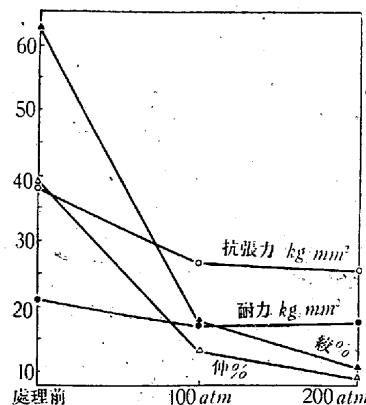
第 16 表 500°C, 100~200 atm 水素 100h に依る

珪素鋼の材質變化

| 壓力 atm | 抗張力 kg/mm ² | 耐力 kg/mm ² | 伸 % | 絞 % | アイソット 衝撃値 kg·m | 炭素含有量% | | | |
|-----------|---------------------------|--------------------------|--------|--------|----------------------|--------|------|------|------|
| | | | | | | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 200 | 33.9 | 27.6 | 2.5 | 0 | 0.16 | 痕跡 | 0.02 | 0.01 | 痕跡 |
| 100 | 40.6 | 27.5 | 6 | 0 | 0.21 | 0.03 | 0.07 | 0.10 | 0.07 |



第 16 圖 500°C, 100~200 atm 水素に對する珪素の影響 100h



第 17 圖 500°C, 100~200 atm 水素に對するアルミニウムの影響 100h

角型試片の表面より 2 mm の深さ毎に (1, 2, 3, 4 の順) 求めた炭素含有量も同表に示す如く中心迄完全に脱炭して居る。

b) 500°C, 100 atm 第 16 表に示せる如く 200 atm の場合に比して幾分劣化の程度小なるも伸, 絞及び衝撃値が著しく低下し又脱炭の程度も 200 atm に比して可成り小である。

以上の結果を圖示すれば第 16 圖の如くなり Si は高温高圧水素に對して効果無き事が明瞭なり。

iii アルミニウムの

影響 石炭の水素添加に於ては硫化水素が生成し是が著しき腐蝕作用を有する爲に水素に依る侵蝕と同時に硫化水素に對する耐蝕性をも考慮せねばならない。而して W. Baukloh 及び E. Spetzler²⁾ に依れば Cr 及び Al が有効で特に Al が耐蝕性に効果有りとせられて居るが一方水素に對する抵抗性の如何が問題である。本研究に於ては第 12 表に示す如く 1% Al を含むものを使用し試片の寸法及び熱處理を總て Si に於けると同様に於て 500°C, 200 及び 100 atm の水素に 100h 曝露せしめた。試験結果は第 17 表に示す如し。

第 17 表 500°C, 100~200 atm 水素 100h に依るアルミニウム鋼の材質變化

| 壓力 atm | 抗張力 kg/mm ² | 耐力 kg/mm ² | 伸 % | 絞 % | アイソット 衝撃値 kg·m | 炭素含有量% | | | |
|-----------|---------------------------|--------------------------|--------|--------|----------------------|--------|------|------|------|
| | | | | | | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 200 | 25.4 | 17.5 | 9 | 10.5 | 0.94 | 痕跡 | 痕跡 | 痕跡 | 痕跡 |
| 100 | 26.5 | 16.8 | 13 | 17.5 | 1.75 | 0.05 | 0.02 | 0.05 | 0.05 |

a) 500°C, 200 atm 抗張的性質並に衝撃値が著しく劣化するがその程度は Si の場合に比して稍小なる傾向が認められる。又脱炭度に就ては中心迄完全に脱炭して居る。

b) 500°C, 100 atm 機械的性質の劣化程度は 200 atm の場合に比して小であり且是を Si と比較すれば可成り良好である。又炭素量に就ては幾分脱炭が認められる。以上の結果を圖示すれば第 17 圖の如くなる。即ち Al は高温高圧水素に對して著しき効果無きも Si に比較して幾分良好なる如く思はれる。

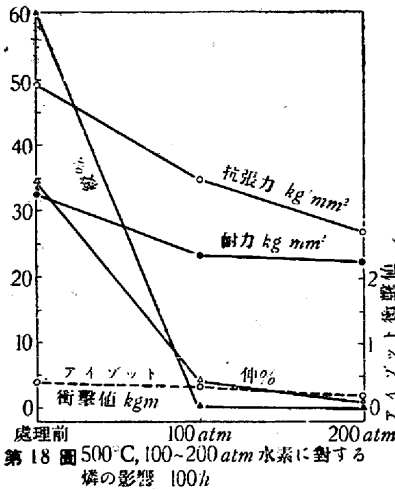
iv 磷の影響 F. K. Naumann²⁾ は鋼に對して 0.2% P を添加せるものに就て實驗した結果, 分析的にも顯微鏡的にも少しも變化を認めず且強度は最初の材料よりも幾分高い値を示したと報告して居る。本實驗に於ては第 12 表に示す如く 0.3% P を含むものを使用した。試片の寸法, 熱處理は總て前記と同様で 500°C に於て 200 及び 100 atm の水素に各 100h 實驗を行へり。その結果は第 18 表に示す如し。

第 18 表 500°C, 100~200 atm 水素 100h に依る磷鋼の材質變化

| 壓力 atm | 抗張力 kg/mm ² | 耐力 kg/mm ² | 伸 % | 絞 % | アイソット 衝撃値 kg·m | 炭素含有量% | | | |
|-----------|---------------------------|--------------------------|--------|--------|----------------------|--------|------|------|------|
| | | | | | | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 200 | 26.9 | 22.4 | 1 | 0 | 0.14 | 痕跡 | 0.02 | 痕跡 | 痕跡 |
| 100 | 34.8 | 23.2 | 4 | 0 | 0.33 | 0.06 | 0.07 | 0.06 | 0.06 |

a) 500°C, 200 atm 機械的性質が著しく劣化し且中心

²⁾ W. Baukloh u. E. Spetzler: Korrosion u. Metallschutz 16 (1940) S. 116



部迄完全に脱炭して居る。

b) 500°C, 100 atm 機械的性質は 200 atm の場合に比して幾分程度小であるが著しく劣化して居る。又炭素量に就ても可成りの脱炭が認められる。以上の結果を圖示すれば第

18 圖に示す如く P は全く効果が認められない。

2. 炭化物を作るが Fe₃C 中に大なる溶解度を有する元素, Mn, Mo, W, Cr の影響

各試料の化學成分は第 19 表に示す如く又其等の水素處理前の機械的性質は第 20 表に示す如し。

第 19 表 セメントタイト中に溶解度を持つ炭化物構成元素を添加せる試料の化學成分

| 材 質 | 符號 | C% | Si% | Mn% | P% | S% | Cu% | Cr% | Mo% | W% |
|-----------|-------|------|------|------|-------|-------|------|------|------|------|
| マンガン鋼 | 4Mn | 0.15 | 0.11 | 4.57 | 0.040 | 0.033 | 0.13 | — | — | — |
| タングステ | 1W | 0.13 | 0.06 | 0.26 | 0.023 | 0.038 | 0.04 | — | — | 1.06 |
| ン鋼 | 2W | 0.11 | 0.05 | 0.20 | 0.024 | 0.033 | 0.04 | — | — | 2.08 |
| モリブデン | 0.5Mo | 0.11 | 0.18 | 0.21 | 0.020 | 0.046 | 0.05 | — | 0.53 | — |
| 鋼 | 1Mo | 0.15 | 0.07 | 0.15 | 0.016 | 0.031 | 0.05 | — | 1.11 | — |
| | 2Mo | 0.19 | 0.13 | 0.21 | 0.026 | 0.036 | 0.02 | — | 2.06 | — |
| クロム鋼 | 0.5Cr | 0.10 | 0.06 | 0.28 | 0.025 | 0.037 | 0.08 | 0.52 | — | — |
| | 1Cr | 0.08 | 0.03 | 0.35 | 0.019 | 0.028 | 0.08 | 0.90 | — | — |
| | 1.5Cr | 0.08 | 0.09 | 0.33 | 0.017 | 0.028 | 0.07 | 1.53 | — | — |
| | 2Cr | 0.14 | 0.11 | 0.37 | 0.021 | 0.039 | 0.08 | 1.96 | — | — |
| | 2.5Cr | 0.15 | 0.11 | 0.54 | 0.033 | 0.031 | 0.07 | 2.48 | — | — |
| | 3Cr | 0.17 | 0.18 | 0.39 | 0.027 | 0.021 | 0.10 | 3.23 | — | — |
| | 4Cr | 0.07 | 0.14 | 0.34 | 0.030 | 0.030 | 0.09 | 4.24 | — | — |
| クロムモリブデン鋼 | Cr·Mo | 0.09 | 0.19 | 0.33 | — | — | — | 1.06 | 0.52 | — |

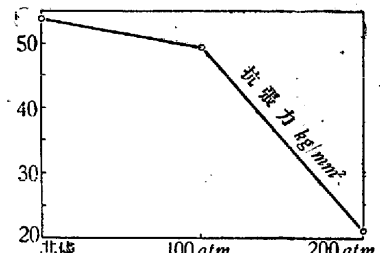
i マンガンの影響 Wheeler⁹⁾ は Mn は効果無きか有害であるとなし F. K. Naumann³⁾ は Mn の効果を認めて居る。本實驗に於ては第 19 表に示す如く 4.5% Mn を含むものを使用し試験片は 900°C より爐冷せり。實驗結果は第 21 表に示す如し。

第 21 表 500°C, 100~200 atm 水素 100h に依る マンガン鋼の材質變化

| 壓力 atm | 抗張力 kg/mm ² | 耐力 kg/mm ² | 伸 % | 絞 % | アイゾット 衝撃値 kg·m | 炭素含有量% | | | |
|--------|------------------------|-----------------------|-----|-----|----------------|--------|------|------|------|
| | | | | | | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 200 | 20.8 | — | 0 | 0 | 0.14 | 0.04 | 0.06 | 0.04 | 0.05 |
| 100 | 49.2 | — | 0 | 0 | 0.14 | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0.15 |

a) 500°C, 200 atm 機械的性質は著しく劣化し又著しく脱炭も認められる。

b) 500°C, 100 atm 抗張力の低下は僅少であり又炭素含有量は處理前と差異が無い。即ち 100 atm に於ては相當良好なる抵抗性を示す。以上の結果を圖示すれば第 19 圖の如くなり Mn は幾分効果有る事となる。



第 19 圖 500°C, 100~200 atm 水素に對する マンガンの影響 100h

ii タングステンの影響 F. K. Naumann³⁾ は W の効果を認め又 Wheeler⁹⁾ も少量の添加が効果有りとして居る。本實驗に於ては W を 1% 及び 2% 添加せるものを使用せり。試験片は何れも 900°C より爐冷して實驗に供せる事前記と同様なり。實驗結果は第 22 表に示す

如し。

第 20 表 セメントタイト中に溶解度を持つ炭化物構成元素を添加せる試料の機械的性質

| 試料符號 | 抗張力 kg/mm ² | 耐力 kg/mm ² | 伸% | 絞% | アイゾット 衝撃値 kg·m |
|--------|------------------------|-----------------------|------|------|----------------|
| 4Mn | 53.5 | — | 0 | 0 | 0.14 |
| 1W | 40.3 | 24.1 | 35 | 63 | 2.81 |
| 2W | 42.7 | 27.2 | 31.5 | 52 | 4.28 |
| 0.5Mo | 37.8 | 24.1 | 34.5 | 56.2 | — |
| 1Mo | 44.5 | 27.3 | 31.5 | 58.5 | — |
| 2Mo | 50.7 | 30.0 | 29.0 | 54.5 | — |
| 0.5Cr | 41.7 | 26.2 | 36.5 | 70.5 | 11.85 |
| 1Cr | 39.0 | 21.1 | 39.0 | 70.0 | 11.69 |
| 1.5Cr | 40.9 | 29.9 | 40.5 | 73.5 | 12.66 |
| 2Cr | 47.5 | 30.4 | 36.0 | 70.5 | 12.52 |
| 2.5Cr | 50.0 | 34.9 | 33.5 | 69.0 | 10.36 |
| 3Cr | 58.9 | 38.8 | 29.5 | 71.5 | 13.25 |
| 4Cr | 45.7 | 24.7 | 37.0 | 72.0 | 12.69 |
| 1Cr·Mo | 44.6 | 28.4 | 34.5 | 71.0 | — |

第 22 表 500°C, 100~200 atm 水素 100h に依る タングステン鋼の材質變化

| 壓力 atm | 試料符號 | 抗張力 kg/mm ² | 耐力 kg/mm ² | 伸 % | 絞 % | アイゾット 衝撃値 kg·m | 炭素含有量% | | | |
|--------|------|------------------------|-----------------------|------|-----|----------------|--------|------|------|---|
| | | | | | | | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 200 | 1W | 20.0 | 15.1 | 3 | 1.9 | 0.10 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | |
| | 2W | 26.0 | 15.9 | 5 | 5.6 | 0.83 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | |
| 100 | 1W | 23.6 | 15.7 | 8 | 6 | 2.09 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | |
| | 2W | 36.3 | 16.8 | 15.5 | 22 | 4.36 | 0.09 | 0.09 | 0.12 | |

a) 500°C, 200 atm 機械的性質に於て 1% W を含むものは著しく劣化して居るが 2% W を含むものは劣化の

⁹⁾ The Design & Construction of High Pressure Chemical Plants, p. 253

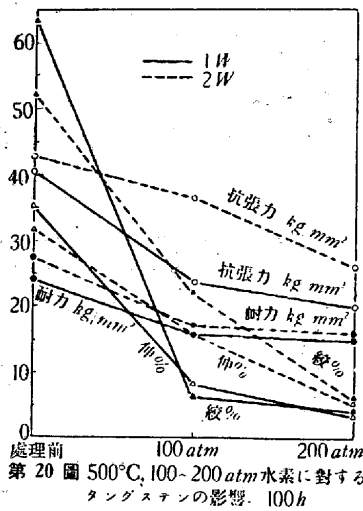
程度が相当小である。又炭素含有量に就ては兩者共同一程度に著しく脱炭して居る。

b) 500°C, 100 atm 1% W は抗張的性質が幾分低下して居るが衝撃値には差異無く更に 2% W に於ては劣化の程度が僅少である。又炭素含有量に於ても 1% W は尙相当脱炭して居るが 2% W は極めて僅少である。以上の結果を圖示すれば第 20 圖の如く W は高温高圧水素に對して相当効果有りその効果は 2% W に於て明瞭なり。

iii モリブデンの影響

Mo は W と同様多くの研究者に依りて効果有るものと認められて居り, Charles Berthelot¹⁰⁾ に依れば Mo は W よりも有効であるとせられ又 R. J. Sarjant 及び T. H. Middleham¹¹⁾ は Mo 單獨にては著しき効果無く Cr と共

存して始めて著しき抵抗性を與へる事を示して居る。本實驗に於ては Mo を 0.5, 1 及び 2% と階段的に添加せるものを使用し試片の寸法及び熱処理は總て Mn, W と同様にして 500°C, 200 及び 100 atm の水素に 100h 曝露せるに第 23 表の如き結果が得られた。



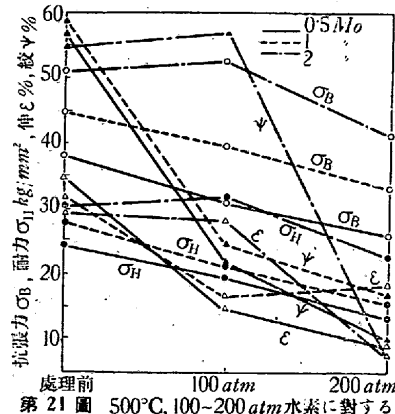
第 20 圖 500°C, 100-200 atm 水素に對するタングステンの影響。100h

第 23 表 500°C, 100-200 atm 水素 100h に依るモリブデン鋼の材質變化

| 圧力 atm | 試料符號 | 抗張力 kg/mm ² | 耐力 kg/mm ² | 伸 % | 絞 % | 炭素含有量 % | | | |
|--------|--------|------------------------|-----------------------|------|------|---------|------|------|------|
| | | | | | | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 200 | 0.5 Mo | 25.8 | 12.9 | 9 | 10 | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 0.04 |
| | 1 Mo | 33.1 | 15.3 | 18.5 | 17 | 0.01 | 0.03 | 0.02 | 0.02 |
| | 2 Mo | 41.0 | 22.5 | 7.5 | 7.5 | 0.07 | 0.07 | 0.08 | 0.07 |
| 100 | 0.5 Mo | 30.7 | 19.3 | 14.5 | 21.5 | 0.07 | 0.07 | 0.11 | 0.11 |
| | 1 Mo | 39.4 | 21.1 | 16.5 | 24.5 | 0.14 | 0.14 | 0.14 | 0.16 |
| | 2 Mo | 52.2 | 31.3 | 28.0 | 56.5 | 0.19 | 0.19 | 0.18 | 0.20 |

a) 500°C, 200 atm 何れも機械的性質の劣化が認められるがその程度は Mo の増加と共に良好となつて居る。又炭素量に於ては何れも中心部迄脱炭して居るがその程度は 0.5~1% Mo は差異無く 2% Mo に於て幾分小なり。

b) 500°C, 100 atm 機械的性質の劣化は僅少であり且 Mo の量増加と共に効果が明瞭にして 2% Mo に於ては全



第 21 圖 500°C, 100-200 atm 水素に對するモリブデンの影響。100h

く變化が認められない。更に炭素含有量に就ては 0.5 Mo の表面部に脱炭が認められる外は 1~2% Mo には全く異状が認められない。以上の結果を圖示すれば第 21 圖の如くなり Mo は相当効果あり

且 Mo の量増加と共に効果が明瞭にして同一添加量に於ては W に比して効果大なる傾向がある。

iv クロムの影響 高温高圧水素に對する Cr の影響に就ては F. H. Rhodes⁹⁾ に依れば Cr が總てフェライトに固溶する程度の量が有効で Cr と Fe の複炭化物を含む程度に Cr を増加せしめると返つて抵抗性を減ずるから Cr と C とは高くはならない。2.25% Cr で C が 0.3% 以下が良いと述べて居る。又 W. Baukloh 及び H. Guttmann⁵⁾ に依れば Cr は 0.9% 迄は脱炭に對する抵抗性を高めるが更に多くを添加すると再び低下するとの事である。又 S. I. Wolfsohn 及び M. P. Miagkov¹²⁾ は 50~250 atm, 600°C 迄の水素が種々の Cr 鋼に及ぼす影響に就き實驗し 350~400°C, 300~400 atm ならば 2.5% Cr, 0.5% Mo 鋼, 600°C, 250 atm の場合は 6% Cr 鋼が腐蝕抵抗性が有るが結晶粒粗大化が起る點より 5% Cr, 0.5% Mo が良好なりとして居る。更に F. K. Naumann³⁾ は 0.1% C で Cr が 1~5% 階段的に添加せる一群の Cr 鋼に就て實驗せる結果水素に對する抵抗性は Cr の添加に依りて著しく高められ Cr が 1.9% と 3.1% の間で目立つて著しき抵抗性の上昇を認め更に又 Charles Berthelot¹⁰⁾ は Cr は W よりも効果が劣ると述べて居る。本實驗に於ては Cr 量を 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 4% と階段的に添加量を増した一群の Cr 鋼を使用した。試験片は前記と同様で 0.5~2% Cr 鋼は 700°C 焼鈍, 2.5~4% Cr 鋼は 750°C 焼鈍に依りて實驗に供せり。實驗は 500°C, 200 atm の水素に就て行ひ良好なるものを更に 300 atm に於て實驗せり。その結果は第 24 表及び第 22 圖に示す如し。

a) 500°C, 200 atm 機械的性質に於ては 0.5% Cr は相当侵蝕せられるが Cr の増加と共に効果が明瞭で 1.9%

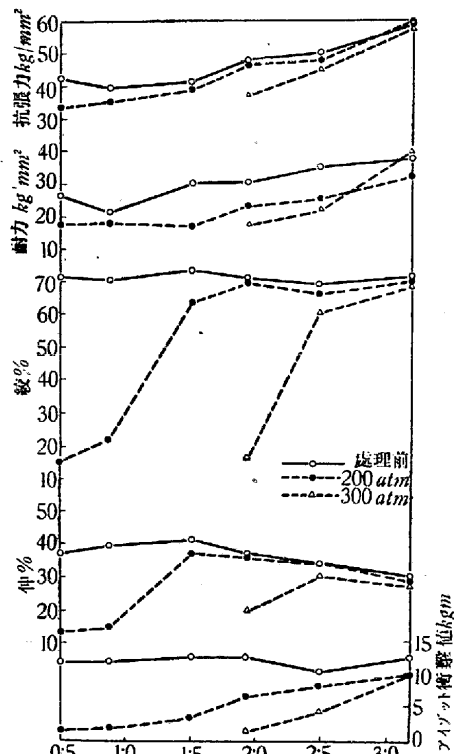
¹⁰⁾ 日本ニツケル時報, 第 7 卷, 第 4 號, p. 323

¹¹⁾ The Transac. of the Chem. Eng. Congros of the World Power Conf. 1936, Vol. 1, p. 66

¹²⁾ Chemical Abstract, 31 (1937) p. 4938

第24表 500°C, 200~300 atm 水素 100h に依る
クロム鋼の材質變化

| 壓力 atm | 試料 符號 | 抗張力 kg/mm ² | 耐力 kg/mm ² | 伸 % | 絞 % | アイゾット 衝撃値 kg·m | 炭素含有量 % |
|--------|--------|------------------------|-----------------------|------|------|----------------|---------|
| 200 | 0.5 Cr | 32.9 | 16.8 | 12.5 | 14.5 | 1.30 | 0.03 |
| | 1 Cr | 34.8 | 17.5 | 14.0 | 21.0 | 1.63 | 0.08 |
| | 1.5 Cr | 38.6 | 16.8 | 36.5 | 63.5 | 3.17 | 0.06 |
| | 2 Cr | 46.8 | 22.6 | 35.5 | 70.0 | 6.46 | 0.13 |
| | 2.5 Cr | 47.6 | 25.0 | 34.0 | 66.0 | 7.98 | 0.15 |
| 300 | 3 Cr | 60.0 | 33.4 | 28.0 | 71.0 | 9.69 | 0.18 |
| | 2 Cr | 32.1 | 17.3 | 19.0 | 16.0 | 0.93 | 0.03 |
| | 2.5 Cr | 45.2 | 22.2 | 30.0 | 60.0 | 3.85 | 0.15 |
| | 3 Cr | 58.1 | 41.7 | 27.0 | 68.5 | 10.27 | 0.17 |
| | 4 Cr | 47.0 | 30.2 | 34.5 | 72.5 | 10.45 | 0.07 |



第22圖 500°C, 200~300 atm 水素に對する
クロムの影響 100h

Cr より全く影響せられざるに至る。次にアイゾット試験片の表面より深さ約 2mm の部分の炭素含有量に就ては 0.5% Cr に於て相當の脱炭が認められるが 0.9% Cr より脱炭の現象が無い。即ち Cr は含有量増加と共に効果が認められ 0.1% C に於て C の 14 倍以上の添加に依りて特に著しき効果が有り又脱炭に関しては Baukloh の結果と一致して C の 10 倍以上より脱炭を防止する効果が顯著である。

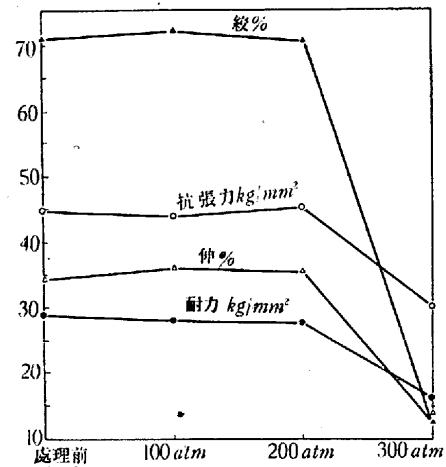
b) 500°C, 300 atm 200 atm に於て良好なりし 2% Cr 以上のものに就ては 2% Cr は相當水素の影響を受け 2.5% Cr に於て著しくその程度を減じ 3% Cr 以上に於て全く水素の影響を受けざるに至る。即ち Cr は 200 atm に於ては 2% 以上 (C の 14 倍以上) にて又 300 atm に

於ては 3% 以上 (C の 19 倍以上) にて完全なる抵抗性が得られる事となる。

v 1% クロム+モリブデンの影響 Cr は C の 10 倍以上の添加に依りて脱炭を防止する効果が顯著であり又 Mo も添加量増加と共に水素に對する抵抗性を増加せしめる事は前記實驗結果に依りて明かである。而して石炭液化に於ては水素に依る侵蝕の外にタール酸, 硫黄含有ガスに依る腐蝕或はクリープ等の問題が含まれる。その目的には Cr 及び Mo の添加が有効で従つて Cr-Mo 鋼が必然的に問題となる。依つて第 19 表に示す如き 1% Cr, 0.5% Mo 鋼を使用し試片を 720°C に焼鈍後 500°C, 300, 200 及び 100 atm の水素に各 100h 曝露せしめた。其等の結果は第 25 表及び第 23 圖に示す如し。

第25表 500°C, 100~300 atm 水素 100h に依る
1% クロム・モリブデン鋼の材質變化

| 壓力 atm | 抗張力 kg/mm ² | 耐力 kg/mm ² | 伸 % | 絞 % | 炭素含有量 % |
|--------|------------------------|-----------------------|------|------|---------|
| 300 | 29.5 | 15.3 | 13.0 | 12.0 | 0.05 |
| 200 | 44.9 | 27.1 | 35.0 | 70.5 | 0.09 |
| 100 | 43.3 | 27.5 | 35.5 | 72.0 | 0.09 |



第23圖 500°C, 100~300 atm 水素に對する
1% Cr のクロムモリブデン鋼の抵抗性 100h

a) 500°C, 300 atm 機械的性質は相當劣化して居り又表面より約 2mm の深さに於ける炭素含有量は 44% 減少して居る。

b) 500°C, 200 atm 機械的性質並に炭素量共に變化が認められぬ。

c) 500°C, 100 atm 機械的性質, 炭素量共に變化が無い。即ち 1% Cr-Mo 鋼は 500°C に於て 300 atm の水素には著しく侵蝕せられるが 100 及び 200 atm に於ては全く影響せられる事が無い。

3. 特殊炭化物を作る元素, V, Ti, Cb の影響

各試料の化學成分は第 26 表に示す如く又此等を 900°

第 26 表 特殊炭化物構成元素を添加せる試料の化学成分

| 材 質 | 符 號 | C% | Si% | Mn% | P% | S% | Cu% | V% | Ti% | Cb% |
|-------|-------|------|------|------|-------|-------|------|------|------|------|
| ワナヂン鋼 | 0.5V | 0.11 | 0.06 | 0.15 | 0.021 | 0.041 | 0.02 | 0.51 | — | — |
| | 1V | 0.10 | 0.04 | 0.18 | 0.011 | 0.026 | 0.07 | 0.97 | — | — |
| チタン鋼 | 0.2Ti | 0.06 | 0.23 | 0.23 | 0.023 | 0.039 | 0.12 | — | 0.26 | — |
| | 0.3Ti | 0.10 | 0.36 | 0.48 | 0.028 | 0.036 | 0.13 | — | 0.33 | — |
| | 1Ti | 0.10 | 0.62 | 0.53 | 0.018 | 0.020 | 痕跡 | — | 1.16 | — |
| | 2Ti | 0.10 | 0.50 | 0.56 | 0.006 | 0.003 | 0.07 | — | 1.86 | — |
| コロンビウ | 0.2Cb | 0.13 | 0.13 | 0.32 | 0.010 | 0.039 | 0.05 | — | — | 0.19 |
| ム鋼 | 0.5Cb | 0.09 | 0.12 | 0.33 | 0.006 | 0.021 | 0.05 | — | — | 0.54 |
| | 1Cb | 0.11 | 0.20 | 0.38 | 0.027 | 0.037 | 0.10 | — | — | 1.32 |

第 27 表 特殊炭化物構成元素を添加せる試料の機械的性質

| 試料符號 | 抗張力 kg/mm ² | 耐力 kg/mm ² | 伸% | 絞% | アイゾット 衝撃値 kg·m |
|-------|---------------------------|--------------------------|------|------|-------------------|
| 0.5V | 39.3 | 27.0 | 35.5 | 62.0 | 9.14 |
| 1V | 43.1 | 21.0 | 32.0 | 58.0 | 1.60 |
| 0.2Ti | 39.5 | 22.0 | 27.5 | 48.0 | — |
| 0.3Ti | 48.1 | 34.0 | 34.0 | 71.5 | — |
| 1Ti | 34.9 | 13.8 | 42.0 | 81.5 | — |
| 2Ti | 39.6 | 18.5 | 37.5 | 74.0 | — |
| 0.2Cb | 40.8 | 27.1 | 34.0 | 70.5 | 10.47 |
| 0.5Cb | 68.7 | 39.1 | 9.5 | 1.2 | 0.52 |
| 1Cb | 41.3 | 14.7 | 34.0 | 67.0 | 7.48 |

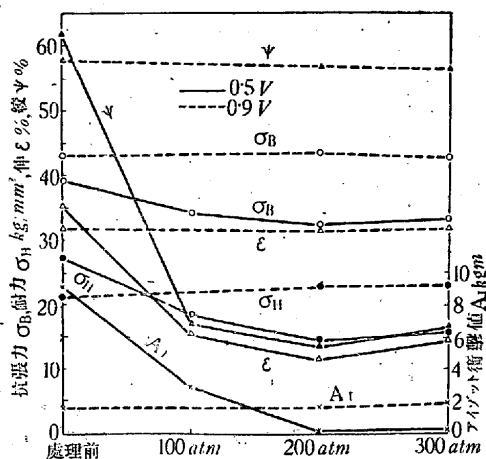
C に加熱爐冷せる機械的性質は第 27 表に示す如し。

i. **ワナヂンの影響** Charles Berthelot¹⁰⁾ に依れば V は脱炭に對して Cr や Mo よりも更に有効にこれを防止する作用有り他の條件が全部同一であれば 0.25% V は 0.5% Mo, 2~3% W 及び 6% Cr と同價値が有る事を示し更に F. K. Naumann³⁾ に依れば V の作用は Cr,

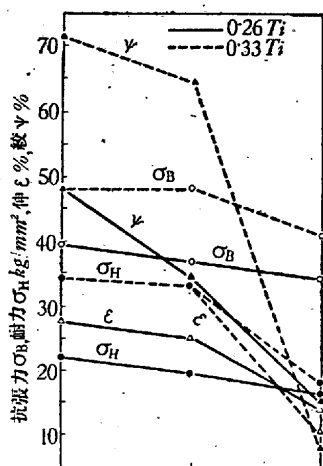
第 28 表 500°C, 100~300 atm 水素 100h に依る

ワナヂン鋼の材質變化

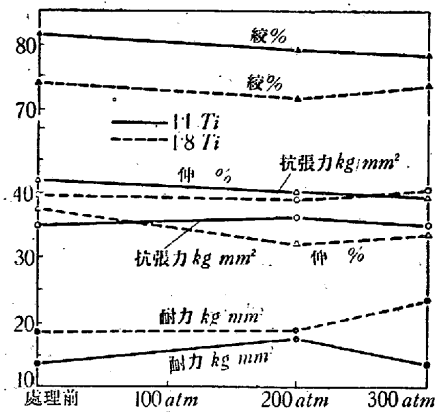
| 圧力 atm | 試料 符號 | 抗張力 kg/mm ² | 耐力 kg/mm ² | 伸 % | 絞 % | アイゾット 衝撃値 kg·m | 炭素含有量% | | | |
|-----------|----------|---------------------------|--------------------------|--------|--------|----------------------|--------|------|------|------|
| | | | | | | | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 200 | 0.5V | 32.3 | 14.4 | 11.5 | 13.5 | 0.15 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.05 |
| | 1V | 43.7 | 22.8 | 31.5 | 57.0 | 1.69 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 |
| 300 | 0.5V | 33.4 | 16.0 | 14.7 | 16.8 | 0.36 | 0.06 | 0.05 | 0.05 | 0.06 |
| | 1V | 42.9 | 23.2 | 32.0 | 56.7 | 2.00 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 |
| 100 | 0.5V | 34.2 | 18.3 | 15.2 | 17.0 | 2.84 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.06 |



第 24 圖 500°C, 100~300 atm 水素に對するワナヂウムの影響 100h



第 25 圖 500°C, 100~200 atm 水素に對する 0.26~0.33% Ti の影響 100h



第 26 圖 500°C, 100~300 atm の水素に對する 1.1~1.8% Ti の影響 100h

W, Mo の如く最初から規則正しく効果が增加するものでは無く V₄C₃ に相當する量即ち C の約 6 倍を堺として急激に効果を發揮する事を認めて居る。一方 F. H. Rhodes⁹⁾ は V は Ni と同様高温度の機械的性質を改良するが化學的性質に對しては効果を認めて居ない。本研究に於ては 0.5 及び 0.9% V

を添加せる試料に就き先づ 500°C, 200 及び 300 atm に於て實驗を行ひ更に 0.5% V のみに就て 100 atm に於て實驗せり。その結果は第 28 表及び第 24 圖に示す如し。

- a) 500°C, 200 atm 0.5V は機械的性質に於て相當劣化し且脱炭して居るが 0.9V には全く異狀が認められぬ。
- b) 500°C, 300 atm 0.5V は 200 atm に於けると同様相當水素の影響が認められるが 0.9V には異狀が無い。
- c) 500°C, 100 atm 0.5V は尙相當水素の影響を受けて居る。即ち V は 0.5% に於て效果無く著しき効果は 0.9% V に於て認められるものであり結局 V₄C₃ の關係より V を C の約 6 倍以上添加する事に依りて始めて完全なる抵抗性を示す事が明瞭である。

ii. **チタンの影響** Wheeler⁹⁾ の研究に依れば Ti の少

第 29 表 500°C, 100~300 atm 水素 100h に依る

チタン鋼の材質變化

| 圧力 atm | 試料 符號 | 抗張力 kg/mm ² | 耐力 kg/mm ² | 伸 % | 絞 % | 炭素含有量% | | | |
|-----------|----------|---------------------------|--------------------------|--------|--------|--------|------|------|------|
| | | | | | | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 200 | 0.2Ti | 34.3 | 16.4 | 14.0 | 15.0 | 0.06 | 0.05 | 0.06 | 0.05 |
| | 0.3Ti | 40.7 | 18.1 | 10.5 | 8.0 | 0.08 | 0.07 | 0.08 | 0.08 |
| | 1Ti | 35.9 | 17.5 | 40.0 | 79.0 | 0.07 | 0.08 | 0.08 | 0.08 |
| 300 | 2Ti | 39.5 | 18.7 | 32.0 | 71.5 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.11 |
| | 1Ti | 34.6 | 13.6 | 39.0 | 78.0 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.09 |
| 100 | 2Ti | 39.9 | 23.9 | 33.5 | 73.5 | 0.10 | 0.11 | 0.10 | 0.10 |
| | 0.2Ti | 36.7 | 19.6 | 25.0 | 34.5 | 0.06 | 0.06 | 0.05 | 0.06 |
| | 0.3Ti | 48.4 | 33.1 | 33.0 | 64.5 | 0.09 | 0.10 | 0.10 | 0.10 |

量の添加は Cr と同様の効果有り又 F. K. Naumann³⁾ に依れば組織が α 鐵と TiC よりなる程度の量即ち C の 4 倍以上の添加に依りて著しく水素に對する抵抗性を増す事を報告して居る。本研究に於ては 0.5% 及び 1% Ti に就て實驗する豫定なりしも Ti の歩留極めて不定の爲結局調製せる試料の Ti 含有量は 0.2, 0.3, 1 及び 2% となれり。依つて各試料を 500°C, 200 atm に於て實驗しその結果良好なるもののみを更に 500°C, 300 atm, 良好ならざるものを 500°C, 100 atm に於て實驗に供せり。その結果は第 29 表及び第 25~26 圖に示す如し。

a) 500°C, 200 atm 0.2 Ti 及び 0.3 Ti は共に著しく水素の影響を受けて劣化するに反し 1 及び 1.8 Ti には全く變化が認められない。

b) 500°C, 300 atm 1 及び 1.8 Ti 共に 200 atm に於けると同様全く變化を認めない。

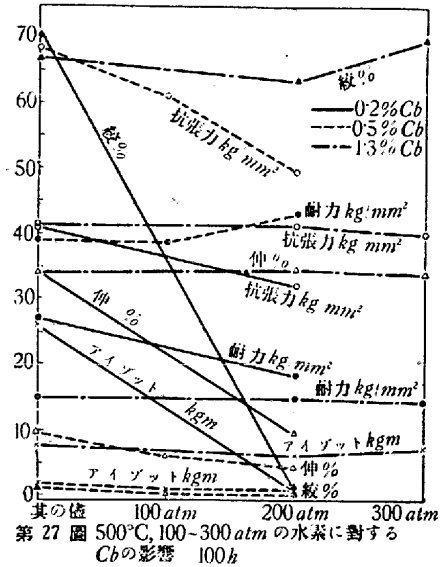
c) 500°C, 100 atm 0.2 Ti は幾分侵蝕せられるに對し 0.3 Ti は影響せられる事小である。即ち 0.3 Ti は 100 atm に於て良好なるも 200 atm に於て影響を受け 1% Ti に於ては 200 atm, 300 atm 共に著しき抵抗性有る事よりして結局 Ti は C の 4 倍以上添加する事に依りて急激に良好となるであらうことは想像に難くない。

iii コロビウム(ニオブ)の影響 F. K. Naumann³⁾ に依れば Cb は V, Ti に於けると同様 CbC に相當する量即ち C の 8 倍以上添加せられたる時に著しき効果有るとの事有る。而して Cb の炭化物の形に就ては H. Eggers 及び W. Peter¹³⁾ に依れば Cb₃C₂ を與へて居るから是より Cb の量を計算すれば C の 10 倍となる。本研究に於ては Cb を 0.2, 0.5 及び 1.3% 添加せるものを使用し Ti に於けると同様先づ 500°C, 200 atm に對する實驗結果より良好なるものを更に 300 atm, 良好ならざるものを 100 atm に於て夫々實驗する如くせり。その結果は第 30 表及び第 27 圖に示す如し。

第 30 表 500°C, 100~300 atm 水素 100h に依るニオブ鋼の材質變化

| 壓力 atm | 試料符號 | 抗張力 kg/mm ² | 耐力 kg/mm ² | 伸 % | 絞 % | アイゾット衝擊値 kg·m | 炭素含有量 % | | | |
|--------|-------|------------------------|-----------------------|------|------|---------------|---------|------|------|------|
| | | | | | | | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 200 | 0.2Cb | 32.1 | 18.3 | 9.5 | 0.9 | 0.20 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.04 |
| | 0.5Cb | 49.6 | 40.6 | 6.0 | 0 | 0.28 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 |
| | 1Cb | 41.3 | 14.9 | 34.5 | 63.5 | 5.81 | 0.11 | 0.10 | 0.11 | 0.11 |
| 300 | 1Cb | 39.8 | 13.7 | 33.5 | 70.0 | 7.57 | 0.11 | 0.11 | 0.11 | 0.11 |
| 100 | Q5Cb | 62.1 | 38.4 | 4.0 | 0 | 0.21 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 |

¹³⁾ Mitt. K. Wilh. Inst. Eisenforsch. 20 (1938) S. 205



a) 500°C, 200 atm 0.2 Cb は著しく水素の影響を受けて劣化して居る。0.5 Cb は 0.2 Cb に比して稍々劣化の程度小なる傾向有り著しき効果は 1.3 Cb に於て認められ全然水素に依る侵蝕が無い。

b) 500°C, 300 atm 1.3 Cb は 200 atm に於けると同様完全なる抵抗性を示す。

c) 500°C, 100 atm 0.5 Cb の劣化程度は比較的小である。即ち 0.2 Cb は 200 atm に於て著しく水素の影響を受け 0.5 Cb は 0.2 Cb に比して稍良好であるが著しき効果は 1.3 Cb に於て認められる事より Cb は C の 10 倍以上の添加量に於て完全なる耐水素性を示す事が分る。

以上炭素鋼に添加せる各種元素の週期率に於ける位置と水素に對する抵抗性との關係を求むるに第 31 表の如くな

第 31 表 週期率と添加元素の影響との關係
—特に效果大 效果大

| 群列 | I | | II | | III | | IV | | V | | VI | | VII | | VIII | |
|----|---|---|----|---|-----|---|----|---|----|---|----|---|-----|---|------------|--|
| | a | b | a | b | a | b | a | b | a | b | a | b | a | b | | |
| 1 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2 | | | | | | | C | | | | | | | | | |
| 3 | | | | | Al | | Si | | P | | | | | | | |
| 4 | | | | | | | Ti | | V | | Cr | | Mn | | Fe, Co, Ni | |
| 5 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 6 | | | | | | | | | Cb | | Mo | | | | | |
| 7 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 8 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 9 | | | | | | | | | | | W | | | | | |
| 10 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 11 | | | | | | | | | | | | | | | | |

る。即ち有效なる元素は Ti, V, Cb, Cr, Mo, W 等であり是等は週期率に於て 4, 5, 6 群で而も 4 列以下に屬するものである。而して本研究結果より効果の大小は同一

列では初の群程又同一群では初の列程効果大なる事が窺はれる。

IV. 結 論

1. 炭素鋼に対する高温高圧水素ガスの作用並に各種元素の影響に就て研究せり。

2. 炭素鋼に於て温度を 500°C 一定として壓力を $50\sim 300\text{ atm}$ と變化せしめた場合 $200\sim 300\text{ atm}$ に於て鋼は著しき水素の影響を受け、脱炭、龜裂並に機械的性質の劣化を生じ且その程度は炭素含有量大なる程大なる傾向がある。更に 100 atm に於ては $200\sim 300\text{ atm}$ に比して水素の影響を受けること小にして且炭素含有量低きもの程水素の影響を受けること稍大なる傾向がある。 50 atm に於ては水素の影響極めて小なり。次に 0.1 及び 0.6% 炭素鋼に就き壓力を $100, 150, 200\text{ atm}$ とし温度 $350\sim 500^{\circ}\text{C}$ に於ける抵抗性を求めたる結果は兩者共に 100 atm に於ては 450°C , 150 atm に於ては 400°C , 更に 200 atm に於ては 350°C より明瞭なる水素の影響を認め且 0.1% 炭素鋼は 0.6% 炭素鋼に比して温度、壓力高き程水素の影響を受ける事大なりき。依つて本研究結果に筆者が實地試験に得た結果を加味して炭素鋼の高温高圧水素に対する安全限界曲線を第 13 圖の如く畫いた。

3. 炭素鋼に対する各種元素の影響に関しては

1) 炭化物を作らぬ元素 Ni, Al, Si, P に於て Ni, Si, P は効果無く Al は幾分效果有るものゝ如し。

2) 炭化物を作り且 Fe_3C 中に溶解度大なる元素 Mn, W, Mo, Cr に於ては Mn は幾分效果有り W 及び Mo は添加量増加と共に効果が明瞭にして同一添加量に於ては Mo は W に比して效果大なり。又 Cr は含有量増加と共に效果有り 500°C , 200 atm に於ては C の 15 倍以上, 500°C , 300 atm に於ては C の 20 倍以上の添加に依りて夫々完全なる抵抗性を示す。更に 1% $Cr-Mo$ 鋼は 500°C に於て 300 atm の水素に依りて著しく影響せられるも $200\sim 300\text{ atm}$ に於ては殆ど變化を認めぬ。

3) 特殊炭化物を作る元素 V, Ti, Cb に関しては上記 W, Mo, Cr に比して更に效果大にして是等は何れも V, C, Ti, C, Cb, C に相當するより以上の含有量即ち V は C の 6 倍以上, Ti は C の 4 倍以上, Cb は C の 10 倍以上の添加に依りて特に著しき效果を示す。

4) 添加せる各種元素を週期率表と對照すれば有效なる元素は 4, 5, 6 群の 4 列以下に屬するものであり且同一列では初の群程又同一群では初の列程效果を示す程度大なる事が明かにせられた。

終りに臨み本研究の發表を許可せられた住友金屬工業株式会社並に始終御鞭撻を賜つた研究部長絹川博士に深謝すると共に實驗に従事した吉田稻雄君の勞に謝意を表す。

腐蝕疲勞に基く高壓罐胴の龜裂

(A.E. White: Trans. A.S.M.E. 61 (1939) 8 月, 頁 507) Boston Edison 會社發電所の水管式罐胴に發生した龜裂の原因を研究した結果である。此の汽罐は蒸氣温度 385°C , 壓力 $1,400\text{ lb/in}^2$ で 1927 年より 1938 年迄殆ど連續的に使用されてゐたものである。龜裂は給水口の壁、過熱器管寄せへの入口及び出口のフランジ T 型金具に認められた。龜裂の原因は材質不良に依るものでなく、比較的 low pH の水と時折接觸する表面の温度變化に基く應力に依る腐蝕疲勞に原因すると考へられた。(製鐵技術總覽第 5 號より)

鋼の腐蝕疲勞強度に及ぼす保護被覆の影響

(T.J. Dolan, H.H. Benninger: American Society for Testing Materials, Preprint 30 號, 1940 年 6 月) 鋼の腐蝕、疲勞強度を増加せしめる保護被覆の相對的效果を實驗室的に研究する爲次の如き材料を使用した。(1) 調質 S.A.E. 3140 鋼に Cd 又は Zn を薄く電氣メッキしたもの、(2) 同上を青化處理したもの、(3) 表面に Si を透過した S.A.E. 1020 鋼、(4) 窒化した S.A.E. 6120 鋼、全試料を新鮮な水道水に接觸しつゝ繰返し撓み應力を與へ、此の結果次の結論を得た。(3) の外、全試料の腐蝕疲勞耐久限は、空氣中に於ける被覆せざる試料の耐久限より遙かに低い。試料 (3) は空氣中及び水中何れも耐久限は等しい。 Zn メッキ試料は Cd メッキ試料よりは腐蝕疲勞耐久限は幾分高いが、何れも空氣中に於ける被覆せざる場合の耐久限の 45% 以下である。窒化表面は點蝕の發生に極めてよく抵抗する。窒化資料の耐久限は最高を示してゐる。(製鐵技術總覽第 5 號より)

蒸氣の被覆による過熱の結果、高容量汽罐に生ずる鋼の腐蝕

(E.P. Partridge, R.E. Hall: Trans. A.S.M.E. 61 (1939) 10 月, 頁 597) $1,200\sim 1,400\text{ lb/in}^2$ ($84.36\sim 98.42\text{ kg/cm}^2$) の蒸氣壓力で操業する多數の水管式汽罐に屢發生する罐管破損の一型式を述べてゐる。一般に破損は平面に對し緩に傾斜をなす管に生じ、検査すれば上部に互つて多くは溝狀の内部腐蝕を示し、且黒色の磁性酸化鐵を生じてゐる。著者等は之等多くの破損履歴を掲げ、此の根本原因は蒸氣及び水が管を通過する際蒸氣は上昇して水の表面と管の表面との間に 1 つの層を作り、此の爲管の頂部は著しく過熱され、給水の腐蝕に對する抵抗を減じ、特に給水中に苛性ソーダを含む場合は特に侵蝕を受けるものと考へた。著者等は上述の原因に依る金屬の消耗は苛性ソーダを除去し磷酸ソーダを含む給水を使用すれば著しく軽減されると提言してゐる。併し眞の解決法は設計の問題にある。緩傾斜の水管が特に大なる入熱を受けるならば之が著しく過熱するを防止する如き設計が必要である。(製鐵技術總覽第 5 號より)