

Annealing temp. 625°C 725°C 800°C 875°C
Fig. 3. Electronmicrographs of annealed Cr-Mo steels (C=0.92%)
×7000(2/5)

Cr 0.99, Mo 0.39%)

から採取した試験材について、採取のままの鋳鋼試験片と、鍛造比3と9に鍛伸した試験片の縦横方向のファイアクラック特性を示す。鍛造比3では縦横方向とも鋳鋼に比して10hが小さく、ファイ

アクラック特性が改善されているが、鍛造比9になると縦方向では鍛造比3に比しても若

干良いが、横方向ははなはだしく特性が低下する。この傾向は、鍛造にともなう縦横方向の延性、靱性の変化の傾向と一致している。またファイアクラックは鋳鋼のポロシティから発達しやすく、鍛鋼の横方向試験片ではクラックは結晶偏析を縫うことから、鍛造比の小さいものはポロシティは鍛圧着されてしかも繊維組織も少なく、したがってファイアクラック特性が良いのであると説明することもできる。

COFFIN³⁾によれば、金属の熱応力疲労強度は(1)式で示される。

$$N\Delta\epsilon_p^{0.5} = 1/2 \epsilon_f \dots\dots\dots (1)$$

N: 破断までの回数, $\Delta\epsilon_p$: 塑性歪

ϵ_f : 材料の破断歪

また Fig. 1 に示された関係は(2)式で示され、もし $\Delta\epsilon_p$ 一定と考えれば、(1)式の ϵ_f のかわりに ρ_{cu} を入れた形となる。

$$K_1 \times h_{\max}^n = \rho_{cu} \dots\dots\dots (2)$$

K_1, n : 常数, $h_{\max}$: ファイアクラック特性 (もつとも深いクラックの深さ), ρ_{cu} : Uノッチシャルピー衝撃値

IV. 結 言

くり返し加熱冷却試験装置を用いて、Cr-Mo 鋳鋼のファイアクラック特性を求め、その靱性との関係を明ら

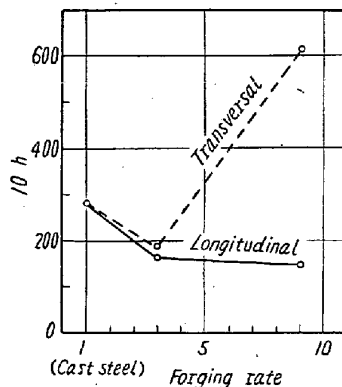


Fig. 4. Effect of forging rate on the longitudinal and transversal fire-crack characteristics of Cr-Mo steel.

かにした。そうしてその結果により、炭素量、顕微鏡組織および鍛造比とファイアクラック特性の関係を説明することができた。また COFFIN が求めた熱応力疲労強度の式との関連に言及した。

文 献

- 1) 下田, 渡辺, 鉄と鋼, 43 (1957) 9, p. 996.
- 2) 渡辺: 鉄と鋼, 44 (1958) 3, p. 381
- 3) L. F. COFFIN, JR.: Trans. Amer. Soc. Metals, 51 (1959) p. 438

(139) 製油装置における鋼材の水素脆化

早稲田大学理工学部

工博○長谷川正義・藤永 昭三

Hydrogen Attack of Steels in Oil Refinery.

Dr. Masayoshi Hasegawa and Shōzō Fujinaga.

I. 緒 言

近年石油工業の飛躍的發展にともなつて、おおくの種類の鋼材が多量に使用されるようになり、特殊な腐食現象や、低温あるいは長時間クリープなどの特性が要求されるようになってきているが、わが国では製油工業にたいする金属材料の研究はいまだ十分発展していない。この意味で著者らはすでに精油装置材料に関する若干の報告²⁾をおこなつてきたが、ここにその続報として、高温高压炭化水素の分解にもとづく鋼材の水素脆化の現象を報告する。

すなわち最近わが国でも製油工業では接触分解、改質などの新しいプラントが多く稼働されるようになり、中高温、中圧の水素を処理する機会が多くなつた。鋼にたいする水素の作用は、常温の原子状水素にもとづく H_2 embrittlement と、高温高压水素と鋼中炭素との反応による H_2 attack とにわけられ、後者は NH_3 合成工業などでは以前から材料学的によく研究されていた。しかしこれに比して製油工業の条件では一般にはるかに圧力は低く、温度も低いので、従来炭素鋼で支障はないと考えられていた。Fig. 1 のいわゆる Nelson curve によれば、ほぼ炭素鋼使用限界に近い条件ではあるが、運転期間が数年の長時間に渉るにしたがつて、容器および配管用鋼材に水素脆化によると考えられるクラックの発生が経験されるようになつた。

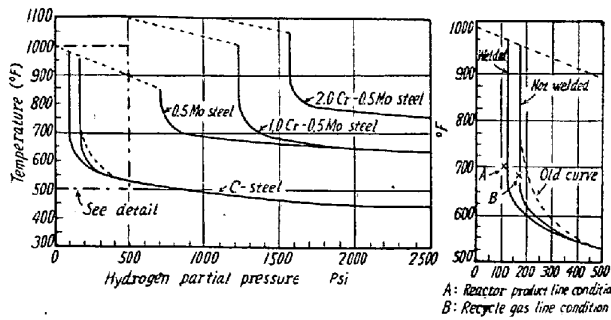


Fig. 1. Nelson curves.

この研究は東亜燃料工業KK和歌山工場のハイドロフォーマー・プラントのラインより試料を採取し、水素量の変化、顕微鏡組織および機械的性質などの材質変化を研究して、クラックの原因を調査するとともに、このような条件でも水素脆化が生ずる可能性のあることを指摘し、今後の鋼材の選択に対する参考資料を与えようとしたものである。なおこの研究は別個に日本鋼管、住友金属および日本特殊鋼管でも同時に併行して行なわれたのでそれらのデータも講演の際には適宜引用する予定である。

II. 操作条件および試片の採取

前記ハイドロフォーマー・プラントは1954年12月より運転を継続していたが、約4カ年を経た1958年末頃からパイプラインの溶接部にクラックを生じ、さらに1959年春には全ラインの取り換えを余儀なくされるに至った。事故の主要部は同プラントの reactor product line (R.P. ライン) および recycle gas line (R.G. ライン) であるが、管内の流体の条件は Table 1 に示すごとく、位置によつてこととなるが、鋼管内壁温度は465°~565°F、水素分圧は約110~173 psia の範囲である。

なお流体の組成は Table 2 に示すごとくである。

使用鋼材は R.P. ライン、R.G. ラインいずれも同種のものであるが、その一例は下記のごとくである。(分析成績は省略)

Table 2. Chemical compositions of the flow medium. (Mol%)

H ₂	48,	C ₁	14,	C ₂	10,	C ₃	6
C ₄	4,	C ₅	3,	C ₆	10.5,	N ₂	3.4
CO ₂	0.4,	CO	0.8,	S	tr.		

フランジ ASTM A182-55T-F5

または JIS SF-45, S20C

パイプ ASTM A106-55T Grade B

または JIS STB 35

外径 16"~6"

これら両ラインの各部より多数の試片を採取し、以下にのべる各試験をおこなった。

III. 試験結果

(1) クラックの状態

クラックは4年後には一部の溶接部のみであつたが、5年後にはほとんど全溶接部に涉つてX線およびカラーチェックによつてクラックが進行していることを知つた。いずれも溶接線の内側より進行し、主として熱影響部にそつて外面に伝播しているが、母材に侵入している場合もある。試料採取位置すなわち配置応力あるいは機械的な振動などに関する影響の差違は認められない。

(2) 水素含有量の変化

鋼管内外面および溶接部の水素分析をおこない、またアルゴン中および高真空中で焼鈍した試料の水素含有量の変化を測定した結果を R.P. ラインについて総括すれば Table 3 のようである。すなわち、いずれの場合も使用後の管内側の水素量は鋼材の平均含有量に比してかなり高く、また溶接部はとくに高い水素吸収のあることを知つた。300~600°C の真空中およびアルゴン中の焼鈍によつて、使用材料の内面水素量は顕著に減少するがとくに真空中の減少量が多い。

(3) 顕微鏡組織

炭素鋼の内面にはきわめてわずかの脱炭層を認める部

Table 1. Operating conditions of the hydroformer plant.

Position in line	Design press. (psig)	Design temp. (°F)	Actual wall temp. (°F)	H ₂ (mol%)	H ₂ partial press. (psia)
Reactor product lines	194	705	565	53.4	110.5
Recycle gas lines	261	693	565	66.2	172
Heat exchanger					
Tube side, inlet	197	920		53.4	113
outlet	194	705	465	53.4	110.5
Shell side, inlet	263	147		62.2	173
outlet	261	693	510	62.2	172
Scrubber, inlet nozzle	194	705	465	53.4	110.5
bottom	194	600			

Table 3. Average hydrogen content of steel pipes in the reactor product line.

Specimen	Condition	H content, % $\times 10^{-5}$
Inside	Used for 5 years	10~18
Outside	"	9~11
Weldment	"	25~28
Inside	600°C annealed in argon	5~9
"	600°C annealed in vacuo	2~4
"	not used	7~9

分があるが、その深には 0.2~0.3mm 程度である。しかし 5 Cr-Mo 鋼では脱炭層は認められない。熔接部および母材熱影響部には、とくに fusion line にそう微少のピンホールが存在している。しかしこれは使用中に生じたものとは断定できない。なお内面熔接部のクラックにそつて脱炭部分が多く認められた。

(4) 引張試験および硬度分布

鋼管母材および熔接部より約 200 本の試験片を採取した。しかし母材では流体の影響が存在するとしても内側の比較的浅い部分であるので、試験片の板厚が大きい場合はとくに水素吸収によると推定される差違は見られなかつたが、試験片の厚さを 5mm 板または 3mm ϕ として引張試験をおこなつた結果の代表例を Table 4 に示した。

この結果から一般に鋼管内側より採取した長時間使用試料では強度には有意差を認めないが、伸びとくに絞りの値が平均してやや減少していることがわかる。アルゴン中および真空中焼鈍では靱性の恢復が大きい、とくに熔接部ではいちじるしい。ただし真空処理とアルゴン中処理では差違が認められなかつた。

硬度の変化については長時間使用した鋼管でも内外側

の差、使用、未使用試料の間に明瞭な差異はあらわれない。ただし熔接熱影響部では焼鈍による軟化が明瞭であつた。

(5) 衝撃試験

鋼材の内面の材質変化を明らかにするために、標準試験片のほかとくに厚さの薄いシャルピー試験片もつくり、ノッチ底部を試験面に近付けるようにして吸収エネルギーおよび遷移温度を測定した。衝撃試験成績のデータは紙面の都合で記載しないが、一例として長時間使用鋼管の内側は外側に比して下記のごとく標準シャルピー値(平均)で約 2.3 kg $\cdot$ m の低下を示している。

A106B 12" 鋼管 内側 4.3 kg $\cdot$ m
外側 6.6 kg $\cdot$ m

(ただし 5 $\times$ 10 $\times$ 55mm 試片, 2V ノッチ, 室温)

また焼鈍による衝撃値の恢復は、長時間使用材の方が未使用材に比して真空中処理の影響が大であつた。このことはまた前記の引張試験における[伸び/抗張力]の關係についても認められる。

IV. 総 括

石油精製工程における中高温、中圧の炭化水素の分解にもとづく鋼材に水素脆化の現象の生ずることを認めた。すなわち長期間使用後には炭素鋼の母材、とくに熔接部に脆化を生じ、熔接線にそつてクラックを発生するにいたる。いわゆる Nelson curve では鋼材の組成、雰囲気中の H₂O、H₂S 量、応力の影響、および時間の影響が明らかにされていないので、実用上ではこの研究に示されたような事故が現われる危険がある。5 Cr-Mo 鋼はこの条件で脆化を現わさなかつたが、熔接性、後焼鈍など困難な問題がある。しかし C-Mo、1Cr-Mo 鋼など

Table 4. Tension tests of specimens in various conditions.

Specimens	Conditions	Y. S. (kg/mm ²)	T. S. (kg/mm ²)	Elong. (%)	R. A. (%)	Duration in service (days)
R. P. line 16B flange (A182-F5) inside.	As received	59.7	74.8	21.6	62	1252
	Annealed in Ar	59.0	73.5	25.1	69	
	Annealed in vacuo	54.6	72.7	25.0	68	
R. P. line 12" pipe (A 106 B)	Inside	29.7	48.2	30.5	57	1252
	Outside	29.0	47.6	32.0	62	
12" pipe (A 106 B)	As received	33.9	51.0	34.1	65	—
	Annealed in Ar	30.5	45.5	34.3	71	
	Annealed in vacuo	29.8	45.0	38.6	74	
R. P. line 16" pipe Weldment	As received	32.9	42.0	12.8	36	1252
	Annealed in Ar	32.9	42.4	30.4	72	
	Annealed in vacuo	32.4	41.4	31.2	70	
R. P. line 12" pipe (A 106 B)	Inside	32.9	50.7	33.2	66	About 1 year
	Outside	31.7	50.0	34.0	67	

についてはデータがないので、今後の研究が必要であらう。なお脆化をうけた鋼材の水素量、機械的性質は低温焼鈍によつて恢復することができることを知つた。

以上の結果にもとづいて、今後さらに鋼種の選択、熔接部脆化の基礎的研究をおこなう必要を認めたので、現在 Ti 処理鋼を含む各種試験片を挿入して field test を続行中である。

文 献

- 1) 長谷川, 藤永他: “石油精製工業用材料に関する文献” I ~ VI (1954~1960)
- 2) 長谷川他: 石油精製装置材料に関する研究, I ~ IV, 金属学会講演 (1956年4月, 10月, 1957年4月)
長谷川, 笹口: 精油装置用鋼材に関する研究, 鉄鋼協会講演 (1958年10月)

(140) 鋼の結晶粒度と疲労破壊との関係について

東北大学金属材料研究所

○磯部 満武・磯部 昭一

Table 1, Heat treatment and mechanical properties of steels.

Austenite grain size number	Quenching temperature °C	Tempering temperature °C	Tensile strength kg/mm ²	Elongation %	Reduction of area %	Impact value Charpy kg·m/cm ²	Hardness HRC	Note
7.4 7.4 7.4	780°, 15mn. O. Q. “ “	200°, 1 h. A. C. 400°, 1 h. A. C. 600°, 1 h. A. C.	151 173 91	— 4 21	— 4 44	0.3 0.9 2.8	61.8 47.9 30.5	SK 4
2.5 2.5 2.5	780°, 15mn. O. Q. “ “	200°, 1 h. A. C. 400°, 1 h. A. C. 600°, 1 h. A. C.	133 173 98	— 4 16	— 4 36	0.2 0.4 1.3	62.0 47.5 27.8	SK 4
3.2 3.2 3.2 3.2	800°, 20mn. O. Q. 850°, 20mn. O. Q. 900°, 20mn. O. Q. 830°, 20mn. O. Q.	180°, 1 h. A. C. “ “ “	101 112 115 125	16 15.4 15.4 —	39.4 58.0 58.0 —	4.58 7.37 6.88 1.22	35.0 35.5 35.9 62.8	SCM 21 “ “ 920°, 2 h. cementation, O. Q.
6.4 6.4 6.4 6.4	800°, 20mn. O. Q. 850°, 20mn. O. Q. 900°, 20mn. O. Q. 830°, 20mn. O. Q.	180°, 1 h. A. C. “ “ “	105 109 110 99	16.8 16.4 13.6 —	36.0 61.4 50.0 —	4.14 8.36 8.37 1.54	31.0 34.0 34.0 61.8	SCM 21 “ “ 920°, 2 h. cementation, O. Q.
3.0 3.0 3.0	850°, 15mn. O. Q. “ “	200°, 1 h. W. C. 400°, 1 h. W. C. 600°, 1 h. W. C.	— 166.3 107.7	— 5.4 —	— 8.3 18.6	1.2 2.1 49.0	56.1 47.8 34.1	SMC 1 “ “
3.1 3.1 3.1	850°, 15mn. O. Q. “ “	200°, 1 h. W. C. 400°, 1 h. W. C. 600°, 1 h. W. C.	— 174.2 113.0	— 4.0 16.0	— 4.2 40.5	0.7 1.4 7.8	59.0 49.9 35.8	SMC 2 “ “
4.5 4.5 4.5	850°, 15mn. O. Q. “ “	200°, 1 h. W. C. 400°, 1 h. W. C. 600°, 1 h. W. C.	— 172.2 111.8	— 2.8 17.8	— 2.8 45.9	1.2 1.6 8.9	58.0 49.0 35.0	SMC 3 “ “

On the Relation between the Fatigue Rupture and the Crystal Grain Size of Steel.

Dr. Mitsutake Isobe and Shoichi Isobe.

I. 結 言

SCM21, SK 4, SUP, SMC などの鋼種について、繰返打撃試験機を用いてオーステナイト結晶粒度 A.G.S No. と疲労破壊との関係について研究した。このさい用いた試料は Fig. 1 に示すごとき寸度のものである。

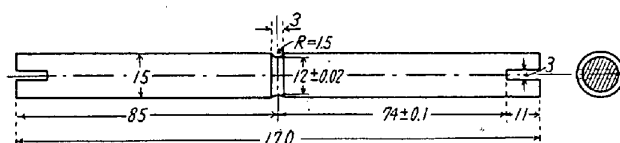


Fig. 1. Specimen for repeated-impact fatigue test. (mm)

また試料の熱処理と機械的性質は Table 1 に示すごとくである。

II. 実 験 結 果

Fig. 2 は SCM21 鋼の A.G.S. No. と繰返打撃回数