

© 1986 ISIJ

# 圧力容器用 Cr-Mo 鋼の固溶水素脆化に及ぼす炭化物および介在物の影響

論文

酒井 忠迪\*・高木 勇\*・浅見 清\*

## Effect of Carbides and Inclusions on Internal Hydrogen Embrittlement of Cr-Mo Pressure Vessel Steels

Tadamichi SAKAI, Isamu TAKAGI and Kiyoshi ASAMI

## Synopsis :

Internal hydrogen embrittlement at room temperature was investigated for  $2\frac{1}{4}$ Cr-1Mo and 3Cr-1Mo steels. Hydrogen was charged in hydrogen gas of 100–250 kg/cm<sup>2</sup> at 400–480°C. The results are as follows:

(1) Ductility loss due to absorbed hydrogen decreased with decreasing tempering parameter until tensile strength reaches 70–75 kgf/mm<sup>2</sup> and it was found that vanadium addition of above 0.2% reduced the internal hydrogen embrittlement. Both smaller tempering parameter and vanadium addition dispersed finer particles of carbides and, at the same time, increased absorbed hydrogen and markedly decreased hydrogen evolution rate at around room temperature. This suggests that the carbides trap hydrogen and partition of hydrogen to the trap sites increases with lowering temperature. Therefore, hydrogen content in the matrix decreases at room temperature and hydrogen supply to crack initiation sites is reduced, resulting in suppressing the ductility loss.

(2) The ductility loss due to internal hydrogen was caused by the microcracks initiated at inclusions such as  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and MnS. It was affected by the number and size of inclusions.

(3) It was demonstrated that cracks at elongated MnS inclusions were induced without external stress when steels were cooled to room temperature after hydrogenation at high temperature.

### 1. 緒 言

石油の脱硫や改質、アンモニア合成、石炭液化などは例えれば 400~500°C, 100~300 kgf/cm<sup>2</sup> の高温高压水素との反応を利用して行われるため、Cr-Mo 低合金鋼で作られた反応容器壁には運転中に数 ppm の水素が固溶する。この容器壁は 200~300 mm の厚さであることに加えて、内面には水素を透過しにくいオーステナイト系ステンレス鋼が肉盛溶接されるために脱水素が困難である。従つて固溶した水素の多くが運転停止による冷却途上および冷却後においても鋼中に残留する<sup>1)</sup>。圧力容器は、例えば内径 4 m, 高さ 27 m の巨大なものであるからその安全性は重要であり、この残留水素による脆化挙動を把握しておく必要がある。従つて、安全性評価のために重要な指標である、水素によるき裂進展の限界応力拡大係数  $K_{IH}$  を求める努力が行われてきた<sup>2)~5)</sup>。しかしながら、材料開発に必要な組織の影響に関する研究はほとんど無い。一方 HOBSON と SYKES は 3Cr-0.5 Mo-0.25C 鋼の水素脆化は強度 72 kgf/mm<sup>2</sup> に調質した場合に最低となることを報告しており<sup>6)</sup>、これは組織の

影響が存在することを示唆している。このような情況のもとで著者らは、固溶水素による延性低下に影響を及ぼす組織因子を把握するため焼もどし条件を変化させた試料に関する実験を行つた。また、この調査の過程で、非金属介在物の重要性およびバナジウム添加の有効性を予想したので、この観点からの研究も行つた。ところで固溶水素は、引張延性を低下させるだけでなく、外部応力が存在しない場合においても内部欠陥を発生させる可能性があることが指摘されている<sup>7)</sup>。そこでこのような欠陥発生の実証も試みた。

### 2. 実験方法

#### 2.1 供試材

供試材の化学組成を Table 1 に示す。2C, 3C はそれぞれ  $2\frac{1}{4}$ Cr-1Mo 鋼圧延材と 3Cr-1Mo 鋼鍛造材であり、35 t の鋼塊から作られた。他の供試材はいずれも 90 kg の小形鋼塊から鍛造、圧延によつて作られ、2L, 3L はそれぞれ  $2\frac{1}{4}$ Cr-1Mo, 3Cr-1Mo 鋼であり、V1~V7 はこれらにバナジウムを 0.03~0.48% 添加したものである。熱処理は焼入れ焼もどしであるが、930~

\* 昭和 60 年 6 月 13 日受付 (Received June 13, 1985)

\* (株)神戸製鋼所材料研究所 (Materials Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd., 1-3-18 Wakino-hama-cho Chuo-ku Kobe 651)

Table 1. Chemical composition of tested steels (wt%).

Steel	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V	Al	O
2L	0.14	0.06	0.49	0.005	0.006	2.23	0.99	—	0.015	0.0023
3L	0.14	0.06	0.50	0.006	0.006	3.00	1.00	—	0.009	0.0013
2C	0.14	0.25	0.42	0.005	0.012	2.06	0.99	—	0.016	0.0068
3C	0.14	0.05	0.52	0.012	0.008	3.09	0.93	—	0.015	0.0043
V1	0.14	0.26	0.50	0.009	0.009	2.20	1.00	0.031	0.027	0.0021
V2	0.15	0.27	0.50	0.011	0.009	2.20	1.00	0.062	0.025	0.0025
V3	0.15	0.26	0.50	0.010	0.010	2.19	0.99	0.13	0.018	0.0018
V4	0.14	0.05	0.51	0.007	0.007	2.21	1.00	0.24	0.024	0.0019
V5	0.15	0.28	0.49	0.010	0.009	2.20	1.00	0.26	0.032	0.0021
V6	0.14	0.05	0.50	0.006	0.006	2.19	0.99	0.35	0.023	0.0025
V7	0.14	0.07	0.92	0.006	0.006	2.98	0.99	0.48	0.017	0.0022

950°C からの焼入れ冷却速度を約 40°C/min として均一なベーナイト組織を得た。焼もどしは 580~690°C の範囲で時間も変化させて行い種々の強度に調整した。強度は焼もどしパラメータ  $P = T(K)(20 + \log t(h)) \times 10^{-3}$  で整理できるが、今回の実験範囲は約 17.6~20.9 である。

## 2.2 水素脆化評価試験

水素を高温で吸収させた平滑丸棒引張試験片の強度と延性を評価した。試験片の平行部サイズは 7.0~9.9φ × 30~42 mm<sup>l</sup> である。この試験片を高温高圧水素中に保持して水素添加を行った。通常のオートクレーブを用いると水素添加後の取り出しに時間を要するため、その間に水素が放出されてしまうため、特別のオートクレーブを作製した。本体は内径 70 mm の円筒状であり、開放された一端に O-リングの付いた“栓”を差し込んで回転すると、栓と本体内部に加工された凸部がかみ合つてふたがされるという構造である。この方式のため 1 min 以内に試料を取り出すことができる。取り出した試験片は水冷後液体窒素中で保存した。引張試験は、試験片をアルコール中で室温にもどした後、引張速度 1 mm/min で行った。水素添加の条件は 400~450°C, 100~200 kgf/cm<sup>2</sup> である。また一部の試料に対して室温において 0.5% 酢酸-硫化水素水溶液中に 10 日間浸漬することによって水素添加を行った。

## 2.3 水素放出速度の測定

9.9φ × 50 mm<sup>l</sup> の丸棒に、引張試験片の場合と同じ方法で水素を添加した。この試験片を真空中で室温(22°C) および 60°C に保持し、放出される水素ガスの量をガスクロマトグラフによつて経時的に測定した。

## 2.4 水素誘起割れ試験

2C 材より 50φ × 120 mm<sup>l</sup> の角柱を切り出し、これを試験片とした。長手方向は板厚方向を主体としたが一部圧延方向とした。これに、480°C, 250 kgf/cm<sup>2</sup> の条件下で引張試験片の場合と同様にして水素添加を行つたあと水冷することによつて室温にもどし、その後室温大気中に保持した。保持の間、適当な時間間隔で超音波探

傷を行い欠陥発生の有無を調べた。探傷条件は、2 mmφ の平底穴からのエコーを 80% に設定し、10% 以上のエコーを検出した。また B スコープによつて欠陥の3次元観察も行つた。

## 3. 実験結果

### 3.1 引張延性の低下

引張試験の結果、0.2% 耐力および引張強さは水素添加によつて増加する傾向が認められた。しかしその値は小さく約 2 kgf/mm<sup>2</sup> 以下である。これに対して伸びおよび絞りは一般に著しく低下した。Fig. 1 は水素吸収前後の絞り  $R_0$ ,  $R_H$  を各供試鋼について示したものであり、横軸は引張強さである。Fig. 2 は、これを水素フリー材に対する低下率  $(R_0 - R_H)/R_0$  として表したものである。これから次のことがわかる。

- ① 水素吸収による絞り低下は、引張強さが約 70~75 kgf/mm<sup>2</sup> において最小となる傾向が認められる。
- ② バナジウム添加材の絞り低下は小さく優れた耐水

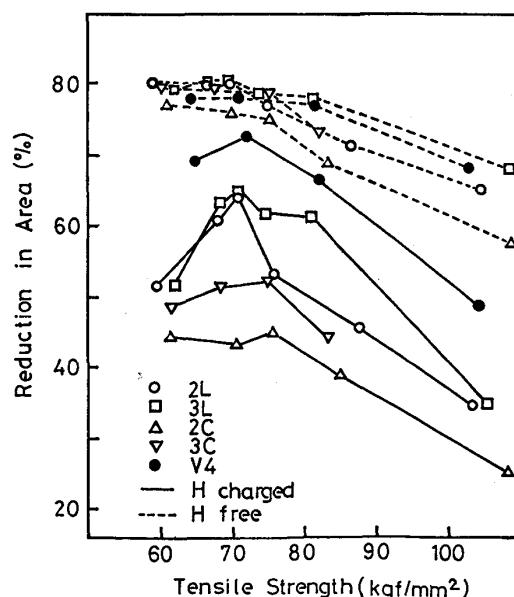


Fig. 1. Effect of tensile strength on reduction in area before and after hydrogenation in hydrogen gas of 450°C and 150 kgf/cm<sup>2</sup>.

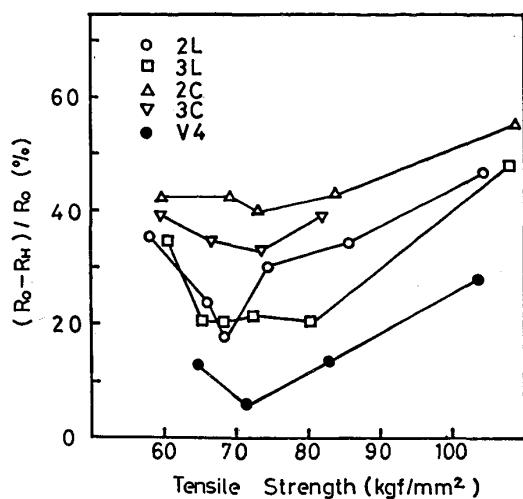


Fig. 2. Decrement of reduction in area by hydrogenation.  $R_0$  and  $R_H$  represent reduction in area before and after hydrogenation, respectively.

素脆性を示している。また 2L, 3L 材に比較して 2C, 3C 材の低下は大きい。

ところでこの場合の水素添加条件は全試料とも  $450^{\circ}\text{C}$ ,  $150 \text{ kgf/cm}^2$  であるが、水素吸収量は  $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$ ,  $3\text{Cr}-1\text{Mo}$  鋼の場合  $3.0\sim 3.6 \text{ ppm}$  の幅があり、高強度材ほど高い傾向が認められた。詳細は後述する。水素吸収量を変化させた場合の結果を Fig. 3 に示す。吸収量が多いほど上記①の傾向が明瞭となる。

バナジウムの添加が水素脆性抑制に有効であることが示されたが、さらに、有効な添加量を把握するために実験を行い、Fig. 4 の結果を得た。横軸はバナジウム添加量、縦軸は引張強さ  $70 \text{ kgf/mm}^2$  における水素吸収による絞り低下率である。約  $0.2\%$  以上のバナジウム添加によって顕著な効果が得られる。なお、水素添加条件はいずれも  $450^{\circ}\text{C}$ ,  $200 \text{ kgf/cm}^2$  であるが水素吸収量は図中に示すように異なり、バナジウム添加は水素吸収量を増加させる。それにもかかわらず水素脆化が小さいわけである。ところが室温  $\text{H}_2\text{S}$  溶液中浸漬によって水素を添加した場合にはバナジウムの有効性は無く、逆に悪影響を示した。すなわち  $60 \text{ kgf/mm}^2$  の R 材の絞り低下率  $6.3\%$  に対して同じ熱処理を行った  $0.26\%V$  材 ( $68.2 \text{ kgf/mm}^2$ ) は  $20\%$  であつた。吸収水素量の差も大きく、それぞれ  $1.6$ ,  $4.8 \text{ ppm}$  であつた。

### 3.2 引張破面の形態

Photo. 1 は代表的な試料について引張破断面全体を低倍率で示したものである。a は水素フリー材、他は水素添加材である。b, c はともに 2L 材であるが、b は絞り低下が最小の引張強さ約  $70 \text{ kgf/mm}^2$  のものであり、c は約  $60 \text{ kgf/mm}^2$  のものである。d は絞り低下が

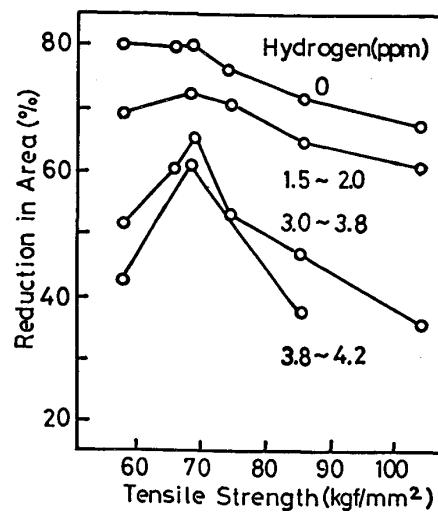


Fig. 3. Effect of hydrogen content on reduction in area.

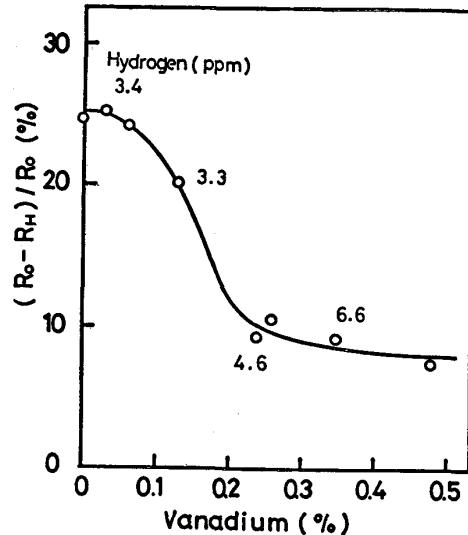
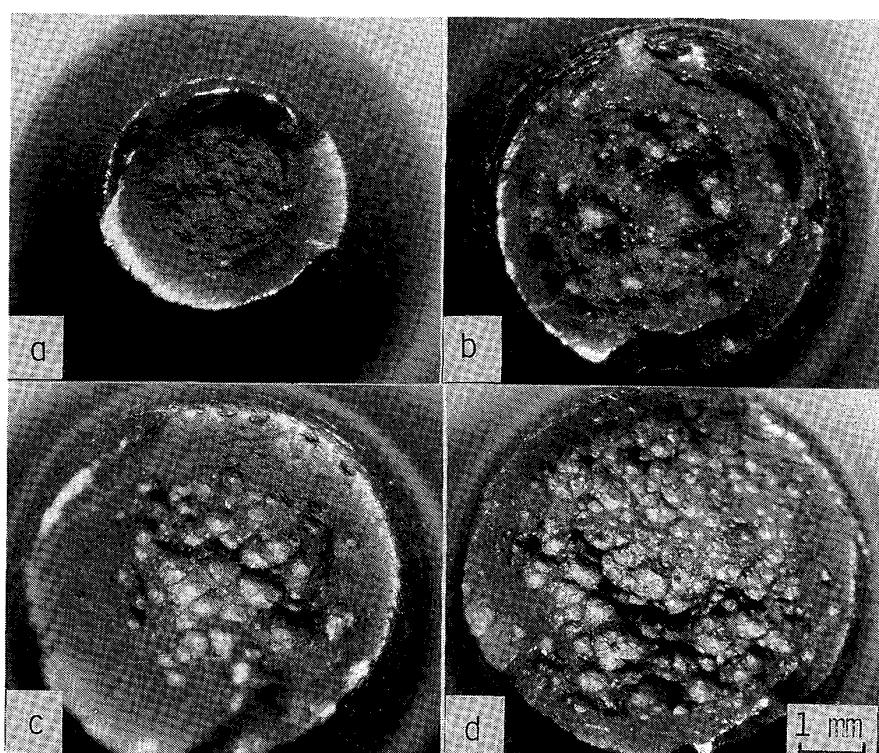


Fig. 4. Effect of vanadium addition on hydrogen embrittlement.

大きい 2C 材であり、引張強さは約  $70 \text{ kgf/mm}^2$  である。特徴的な破面は、c および d に認められる銀白色を呈する多数の円形領域である。b においてもこのような領域が点状に散在しているが水素フリー材では全く認められない。一般に水素による延性低下とともにこの円形領域の面積および個数が増加する傾向が認められた。2C 材の破面を拡大したのが Photo. 2 である。2 個の円形領域が認められるが、おのおのの中心には析出物が存在し、これを起点として放射状にき裂が伝播した様子がうかがわれる。破面は水素脆化に特徴的な擬劈開状破面である。析出物は非金属介在物  $\text{Al}_2\text{O}_3$  や  $\text{MnS}$  であることが EMX によってわかつた。

### 3.3 炭化物形態および水素放出速度

強度すなわち焼もどしペラメータおよびバナジウム添



a) 2L, 70kgf/mm<sup>2</sup> b) 2L, 70kgf/mm<sup>2</sup>  
 c) 2L, 60kgf/mm<sup>2</sup> d) 2C, 70kgf/mm<sup>2</sup>  
 Photo. 1. Fracture surfaces of tensile test pieces of (b, c, d) and without (a) addition of hydrogen.

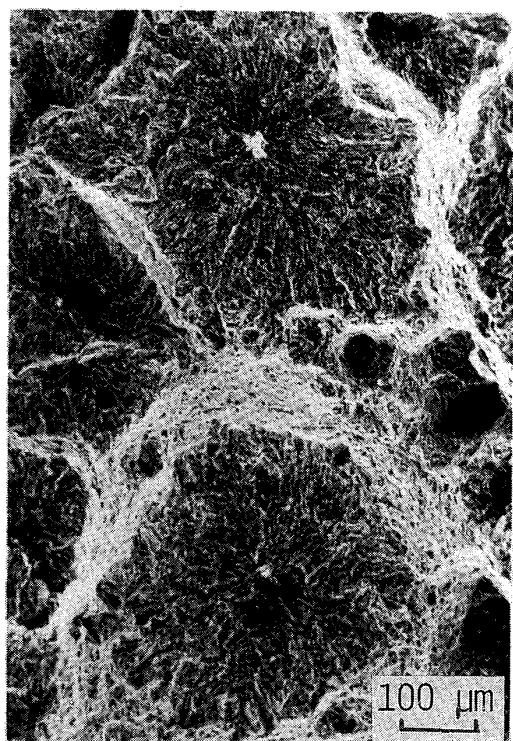


Photo. 2. Microscopic fracture surface of tensile test piece of 2C with 70kgf/mm<sup>2</sup> tensile strength.

加が水素脆化に影響を与えることが示された。これらはまたミクロ組織にも影響を与える。Photo. 3 に示すように焼もどしの進行とともに炭化物が粗大化する。しかし安定な炭化物形成元素であり、オーステナイト化温度

域での固溶量の大きなバナジウムを添加した材料は、大きな焼もどしパラメータのもとでも極めて微細な炭化物がマトリックス全体に分散している。このような組織変化に対応して水素の放出速度すなわち水素の鋼中易動度も少なくとも見かけ上変化する。Fig. 5, 6 は 22°C および 60°C において試料中の水素量  $C(t)$  が時間とともに減少していく様子を示したものである。試料によって全水素量  $C_0$  が異なるので縦軸は  $C(t)/C_0$  である。水素添加条件はいずれの試料も 450°C, 200 kgf/cm<sup>2</sup> であり、 $C_0$  はこの条件下での平衡吸収量にほぼ対応する。Fig. 5 は焼もどし条件を変えた 2L 材のデータであり、強度の増加とともに放出速度が低下することを示している。Fig. 6 はバナジウム添加の影響を示しており、0.13% まではあまり変化が無いが 0.25% 以上で放出速度が著しく低下することがわかる。ところで  $C_0$  は図中に示すように放出速度の遅いものほど多い傾向が認められる。すなわち強度上昇およびバナジウム添加によって増加する。このような傾向は室温 H<sub>2</sub>S 溶液中浸漬材においていつそう顕著に認められた。この場合 2L 材の強度が 59 kgf/mm<sup>2</sup> から 74 kgf/mm<sup>2</sup> に上昇すると  $C_0$  は 1.6 ppm から 4.6 ppm に約 3 倍増加した。また 60 kgf/mm の 2L 材と同じ熱処理を行つた 0.26% バナジウム添加材の  $C_0$  は 4.8 ppm であり、やはり 2L 材の 3 倍であった。高温水素ガス添加の場合にはこれらの倍率は 1.5 倍以下にすぎない。

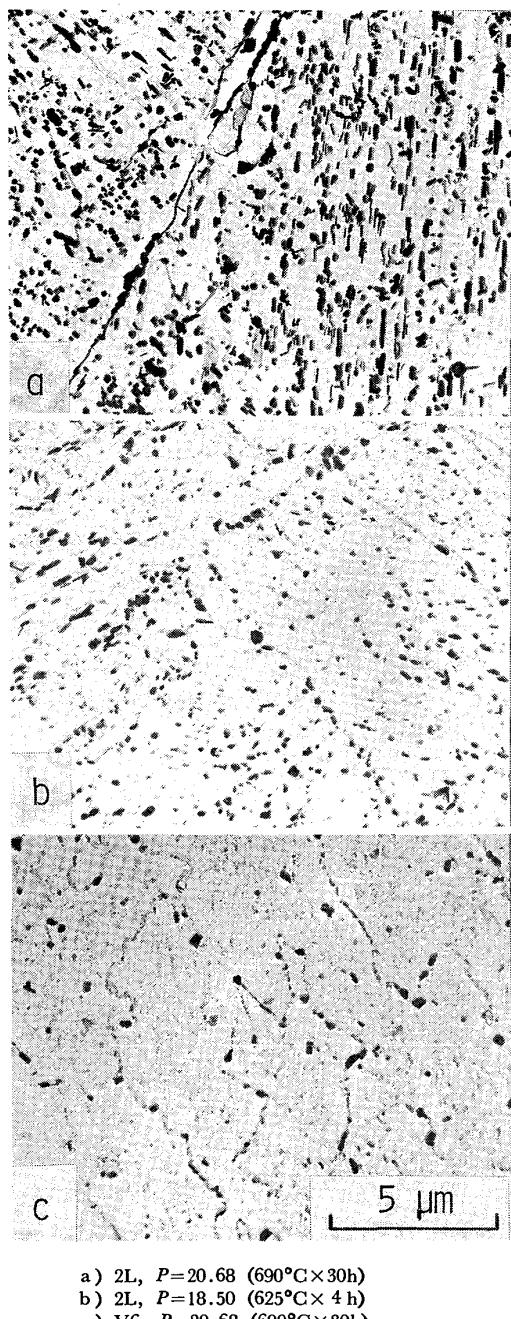


Photo. 3. Effect of tempering parameter  $P$  and vanadium addition on morphology of carbides.

### 3.4 水素誘起割れ実験

$480^{\circ}\text{C}, 250 \text{ kgf/cm}^2$  の水素中から急冷された 2C 材 8 個のうち 7 個に欠陥が発生した。しかしその程度には大きなばらつきがあった。欠陥はいずれの場合でも室温保持中に経時的に拡大したが、発生時間には、1 h 以内から約 5 h までの幅があつた。Photo. 4 は欠陥の程度が最大の例であり、a, b はそれぞれ圧延面と側面の超音波探傷像である。欠陥は強い方向性を有し、圧延面に平行な面内に拡がっているのがわかる。このような試料を切断して欠陥を観察した例が Photo. 4c である。割れ

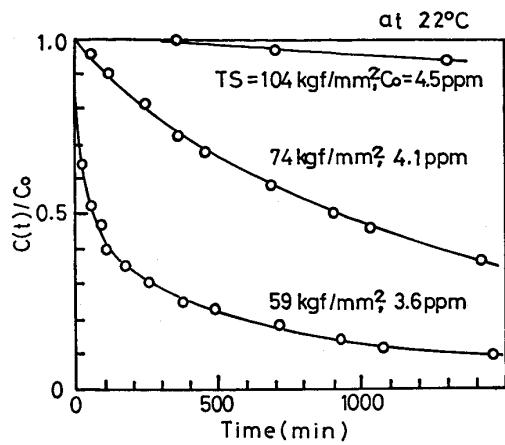


Fig. 5. Effect of tensile strength on hydrogen evolution rate at  $22^{\circ}\text{C}$ .  $C_0$  is initial hydrogen content.

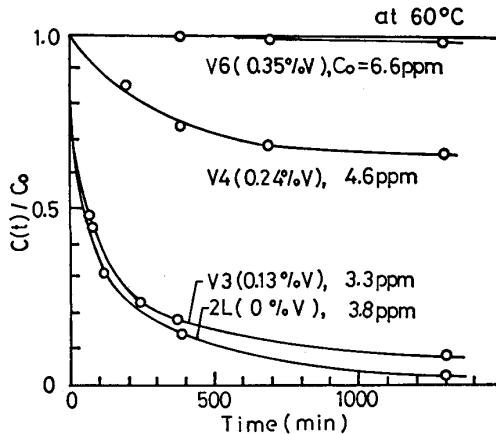


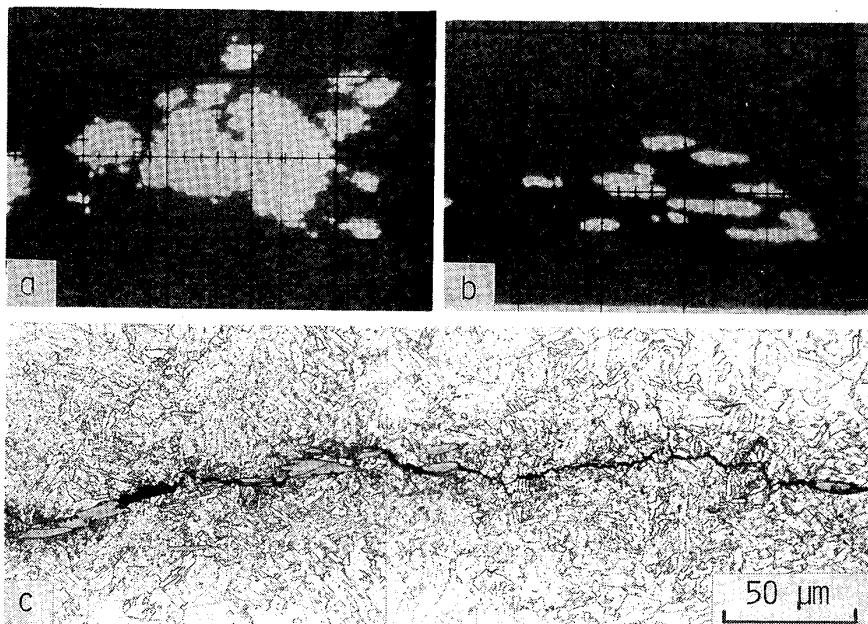
Fig. 6. Effect of vanadium content on hydrogen evolution rate at  $66^{\circ}\text{C}$ .

の経路には展伸した介在物 MnS が認められる。さらにこの割れの面を露出して観察すると板状の MnS が高密度に存在し、MnS を連結する破面には水素性擬劈開と粒界が混在していた。なお、この程度の欠陥は引張性質にはほとんど影響を与えたなかった。

## 4. 考 察

### 4.1 延性低下における非金属介在物の役割

前章で示したように、引張試験において水素脆化による破壊の単位は非金属介在物を起点とした水素性擬劈開破面を呈する円形領域である。これは溶接金属中や酸洗した材料に現れる、いわゆる銀点 (fish eye)<sup>8)</sup> と類似のものである。ところで水素脆性のメカニズムについては種々のモデルが提案されているが、いずれの説においても共通して、破壊起点部における水素の集積が必要であり、これがある臨界量に達することによつてき裂が進展すると考えられている<sup>9)</sup>。今の場合、介在物先端に応力集中が生じ、この部分に対して転位あるいは拡散によつて



a) Ultrasonic echo image of rolling surface  
b) Ultrasonic echo image of cross section  
c) Optical micrograph

Photo. 4. An example of hydrogen induced cracking in the steel 2C. Hydrogenation condition is 480°C, 250kgf/cm<sup>2</sup>.

水素が供給される。従つて水素脆化を支配するのは次の3つの因子である。①起点部すなわち介在物の数と形状、②起点部に対する水素の供給量、③母相の機械的性質、これらの因子をもとに2C, 3C材と2L, 3L材の水素脆化感受性の差を考えると、焼もどし条件が同一の場合には②は変わらず(次節参照)、水素フリー材の延性にも大差がないので③も変わらない。これらに対して①に関しては差異がある。すなわち2L, 3Lに比較して2C, 3C材はS, Oが多く、かつ鋼塊重量も大きいため非金属介在物の数、サイズとも大きい。結局このことが水素による延性低下の差をもたらしたと判断される。

#### 4.2 延性低下におよぼす焼もどし条件とVの影響

固溶水素による延性低下は焼もどし条件従つて強度に依存するが、その変化は単調ではなく強度約70~75kgf/mm<sup>2</sup>に調質された場合に最も低下が少ないことが示された。強度上昇とともに水素脆化感受性が増加するというのが一般的であり、本実験の高強度側における結果はこれと一致するが、低強度側の傾向は逆である。このような強度依存性は前節の因子②、③を考慮して次のように理解することができる。まず、Fig. 5に示したように水素の拡散は低強度材ほど容易であるから、因子②の点からは低強度材ほど水素脆化は大きくなる。一方Fig. 1に示したように水素フリー材の延性は強度上昇とともに低下するから、因子③の点からは高強度材ほど水素脆化を受けやすい。この両因子の競合の結果、低強度側では因子②の影響、高強度側では因子③の影響が強く現れたものと判断される。また、強度約75kgf/mm<sup>2</sup>以下において、水素フリー材の延性の強度依存性は小さく(Fig. 1)、これも75kgf/mm<sup>2</sup>以下において因子②の効

果が強く現れる一因である。なお、水素フリー材において強度上昇とともに延性が低下する理由は、高強度材の引張試験においては応力が高くなるために鋼中の介在物や析出物の破壊ないし界面分離が容易に生じ、例えば粒内延性破壊の場合には多数のボイドが絞りが進行する前に発達して延性が低下するためである<sup>10)</sup>。固溶水素によって破面形態が変化した場合においても変形の初期に微視的な破壊が生じやすくかつ進展しやすいことには変わりがない、ところで②の寄与は低強度側の水素脆化傾向を支配するばかりでなく、バナジウム添加の効果の原因ともなっている。なぜならバナジウム添加によつて因子①、③の変化は無いが水素放出速度が顕著に低下しているからである。

次にこの水素放出速度の変化の原因について考察する。まず、放出速度の変化に対応して炭化物の析出状態に変化が認められ微細なものほど速度が小さく同時に吸収水素量が多い。ところで析出物の界面は水素をトラップする能力を持つ<sup>9)</sup>。従つて析出物が微細に分散すると界面積が増加してトラップされる水素量が多くなる。吸収量が増加するのはこのためである。しかしながら水素が母相とトラップサイトに平衡に分配された状態においては、トラップサイトが水素の拡散を阻害する能力は低いであろう。また母相の水素濃度がトラップサイトの存在によつて著しく減少することも期待できないであろう。従つて、室温近辺において放出速度が顕著に低下するためには分配が温度によつて変化する必要がある。トラップサイトが空隙と見なせる場合には以下のようにしてこれを説明することができる。今、濃度C<sub>M</sub>の水素を固溶した母相中に、圧力P<sub>H</sub>の水素ガスを含む空隙が存

在すると、平衡状態においては次式の Sieverts 則が成立する。

ここに  $C_0^M(T)$  は  $1 \text{ kgf/cm}^2$  の水素ガスと平衡する固溶水素量すなわち固溶限である。 $450^\circ\text{C}$ ,  $200 \text{ kgf/cm}^2$  の水素環境中に保持した場合平衡状態において空隙内の圧力  $P_H$  も  $200 \text{ kgf/cm}^2$  であり、 $C_M$  はトラップサイトの少ない材料の全水素濃度と同じと仮定すると約  $3.5 \text{ ppm}$  である。この系を低温に移した場合を考える。 $C_0^M(T)$  は温度の低下とともに指数関数的に減少し室温では  $10^{-3} \text{ ppm}$  のオーダーである。従つて  $C_M$  が  $3.5 \text{ ppm}$  に保たれると仮定すると、これと平衡する  $P_H$  は(1)式により  $10^7 \text{ kgf/cm}^2$  のオーダーに達する。一方空隙内の圧力は温度低下によって  $200 \text{ kgf/cm}^2$  よりさらに減少している。これは、室温においては母相から空隙内への水素の移行が生じることを意味する。この結果母相の水素濃度は低下し、また平衡に達するまでの期間においては空隙がトラップとして有効に機能することになる。非整合な炭化物界面に対してはこのようなモデルが近似的に適用できるであろう。整合なバナジウム炭化物界面などの場合には、界面における水素固溶限  $C_0^P(T)$  の温度依存性が母相の  $C_0^M(T)$  より小さいことが要求される。この場合温度の低下とともに母相の過飽和度が界面のそれより大きくなることにより母相から界面への水素移動の駆動力が生じることになる。このような界面の働きは、換言すれば、低温ほど水素原子の運動エネルギーが小さくなつて界面のトラップ能力が大きくなることを意味する。ところでこのような機構から次のことが示唆される。①  $C_0^P(T)/C_0^M(T)$  が低温ほど大きいことから、低温において水素を添加した場合にはトラップサイトへ分配される水素の割合が多くなり、トラップサイトの少ない試料との吸収水素量の差が高温添加の場合よりも大きくなる。② 低温において水素を添加した場合、トラップサイト存在の効果が消滅する。先に示した、室温において  $\text{H}_2\text{S}$  溶液に浸漬した場合の結果(3.1, 3.2 節)はこれに合致している。すなわち、水素吸収量におよぼすバナジウムおよび強度の影響は高温水素ガス中添加の場合よりも顕著に認められ、またバナジウムの水素脆化抑制効果も認められず、むしろ悪影響を示す。これらの事実も上記の機構の正しさを裏付けている。この機構はまた、水素添加のために  $\text{H}_2\text{S}$  溶液を代用した場合には、データの適用にあたつては十分な注意が必要であることを示している。

### 4.3 水素誘起割れ

前節の考察によると、高温高圧水素環境中で固溶した

水素が常温近辺への冷却後においても残留した場合、鋼中のミクロ欠陥たとえば介在物界面には  $10^7 \text{ kgf/cm}^2$  のオーダーの圧力が発生する。式(1)の  $P_H$  は正確には逃散能  $f$  であること、また欠陥の体積を考慮しなければならないことから実際の圧力は不明であるが、介在物界面における水素のガス化によるこの圧力が、き裂発生の駆動力であると推定される。従つて、この種の割れ感受性は、引張延性の低下と同様、介在物の形態や分布、トラップサイトの分布など組織因子に強く依存すると思われる。ところでこのような外部応力が無い状態で介在物を連結した割れが水素によつて発生する現象として、湿潤硫化水素環境下における水素誘起割れ<sup>11)</sup>や、厚板製造時に発生する水素性欠陥<sup>8)</sup>が知られている。これらはともに上記した水素ガスの圧力を駆動力として発生すると考えられているが、次の点において本実験の割れとは異なるものである。すなわち、湿潤硫化水素環境下においては割れの発生やふくれによつてガスの圧力が低下しても環境からの水素の補給が行われて常に高いガス圧力を維持できることである。また厚鋼板製造時の割れは、溶鋼時に固溶した水素がその後の鋼板製造過程を通して残留し、オーステナイト域からの冷却時に成分偏析部に発生するものである。この場合偏析部の硬度は高く水素脆化感受性が著しいことと、偏析部の変態は他の部分よりも低温で生じるためにこの部分に水素が濃縮されることにより欠陥が発生しやすい。さらに変態応力や歪みが関与していることも考えられる。

論 論

高温高圧水素ガス中で添加した水素による室温での延性低下および損傷に関する調査を  $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$ ,  $3\text{Cr}-1\text{Mo}$  鋼について行い、次の結果を得た。

(1) 吸収水素による延性低下は引張強さ 70~75 kgf/mm<sup>2</sup> に調質した場合に最低となり、これより低強度域では強度依存性が逆転することを確認した。この傾向は水素量が多いほど明瞭である。またバナジウムを約 0.2% 以上添加することによって水素による延性低下が著しく抑制されることを見出した。これらの原因は、炭化物の微細分散による水素のトラップサイトとしての炭化物界面の増加と、この炭化物界面へ分配される水素量の割合が低温ほど増加することにある。

(2) 水素添加による延性低下は非金属介在物の形態と分布に依存することを示した。延性低下の直接的な原因是、外部応力下において非金属介在物を起点とした微小き裂が多数発生するためであり、非金属介在物が粗大な場合に発生しやすい。

(3) 固溶水素を多量に残留して室温に冷却された鋼材内部には、外部応力無しに欠陥が発生し得ることを実証した。き裂は、伸長した MnS を起点として発生する。従つて、MnS の分布状態に極めて敏感である。

最後に、水素放出速度の測定を行つていただいた(株)神戸製鋼所試作実験センター、富永 和也氏に感謝致します。

### 文 献

- 1) T. SAKAI, K. ASAMI, M. KATSUMATA, H. TAKADA and O. TANAKA: Proc. First Int. Conf. Current Solutions to Hydrogen Problems in Steels, ed. by C. G. INTERRANTE and G. M. PRESSOUYRE (1982), p. 340 [ASM]
- 2) 高温高圧水素雰囲気で使用される圧力容器用鋼材の脆化 (JPVRC 水素脆化専門委員会編) (1982) [日本鉄鋼協会]
- 3) W. E. ERWIN and J. G. KERR: WRC Bulletin 275 (1982) [WRC]
- 4) 野村 徹, 室 正彦, 大西敬三, 村上賀国: 鉄と鋼, 70 (1984), S 1486
- 5) 山本 寛, 大塚尚武: 鉄と鋼, 71 (1985), S 556
- 6) J. D. HOBSON and C. SYKES: JISI 184 (1951), p. 209
- 7) G. R. PRESCOTT: Alloys for the Eighties, ed. by R. Q. BARR (1980), p. 304 [Climax Molybdenum Co.]
- 8) 大西敬三: 第 54・55 回西山記念技術講座 (日本鉄鋼協会編) (1978), p. 139
- 9) G. M. PRESSOUYRE: Acta Metall., 28 (1980), p. 895
- 10) 例えば A. S. TETELMAN and A. J. McEVILY, Jr.: Fracture of Structural Materials (1967) [J. WILEY & SONS]
- 11) 例えば池田昭夫: 鉄と鋼, 70 (1984), p. 792