

社團法人

日本造船研究協会報告

第 4 号

昭和 30 年 8 月

高溫高圧蒸氣用構造材料の研究 第 13 研究部会

Study on Structural Materials for High Temperature and High Pressure Steam, Especially on the Creep and Attack by Steam. The 13th Research Committee

The Report
of the
Shipbuilding Research Association
of Japan,
Tokyo, JAPAN
No. 4
August 1955

第13研究部会委員名簿

委員長 奥田克己
幹事 宇野九十九
委員 厚川麻須美 太田文二 小島義正
佐藤忠雄 中村勇 中村素

Membership of the 13th Research Committee

Chairman	Katsumi OKUDA		
Secretary	Tsukumo UNO		
Members	Masumi ATSUKAWA Yoshimasa KOJIMA Isamu NAKAMURA	Bunji OTA Tadao SATO Moto NAKAMURA	

Study on Structural Materials for High Temperature and High Pressure Steam, Especially on the Creep and Attack by Steam

Abstracts

§ 1 Study on Creep

In designing high temperature and high pressure steam engine, it is necessary to pay attention to the creep of the structural material as is well known. In order to obtain the creep strain after the engine has been operated for a long time, it is necessary at the present circumstances to carry out long time creep test before obtaining the creep strain. However, it is in fact impossible to carry out such long time creep test for all heat resisting materials because of the situation of testing facilities and time element. Therefore, at present, there are few satisfactory data for such tests. The most creep tests that are carried out at many laboratories too are nothing but comparison tests for creep strength. The writer has proposed for a long time in the past that it is necessary to adopt a measure by which fundamental data for designing can be obtained and has devoted himself in the study of measuring the creep strain after long period from short time test result without carrying out long time creep test. As the result of this research, the writer has found the two method of quick creep test and carried out long time creep test and quick creep test on mild steel and Cr-Mo steel (HCM2) as representative materials, making the long time creep testing machines. Comparing the results of these two kinds of tests, it has come clear that hypothetical creep theory is very close to the test results, though much is expected to the further study in the future as the quick creep test on above two materials is not satisfactory to 100 per cent. By carrying out further study by the above method, it will be possible to apply the method to the practical use.

The writer has also carried out creep tests for about 200 hours at various temperature on the following materials:-

HCM, HCM2, 18-8 Mo Ti as materials for superheater tube.
Cr-Mo steel and Cr-Mo-V steel for bolt materials.
13-Cr steel as material for turbine blade.

Ni-Cr-Mo steel and 0.5-Mo steel for rotor material.

As the above mentioned quick creep test could not be applied to summarizing up the result of the test above, the writer made a diagram for various constants to obtain creep strain during long period according to the following assumptions:-

- i) In the initial period of creep, the creep strain is proportional to time t powered by m , i.e., t^m
- ii) Accordingly the creep rate decreases with time at initial period, but reaches constant value v_c after a certain duration of time t_c .
- iii) t_c was temporarily assumed to be 2,000 hours.

§ 2 Study on Attack by Steam

It seems that most of the cracks which have recently been found at high temperature parts of constructing materials of boiler and turbine are not simply due to insufficient strength or bad qualities of the materials but are affected by strong decarbonizing and embrittling effect of hydrogen that is a reaction product between steam and steel.

Accordingly, to clarify the mechanism of these phenomenon and the effects on the mechanical properties, especially on the creep property, of steels by reproducing the actual state of embrittling experimentally, the writer has first studied the effects of pure hydrogen gas on steels and, secondary, inquired the behaviour of penetrating gases and change of gas contents, microscopic structures and mechanical properties when mild steel, common cast steel and Cr-Mo cast steel are affected by steam for a long time. For this experiment, the writer has built up a high pressure and high temperature (60 kg/cm^2 , 550°C) steam generator.

Results of studies above are as follows:

- a) When steel is exposed to high pressure and high temperature hydrogen gas, tensile strength, elongation and reduc-

tion of area decrease. Additionally, in case where severe decarbonizing takes place, the steel associates with many internal cracks or postular surface which is probably due to sudden escape of hydrogen gas out of steel.

- b) High temperature and high pressure steam have a same embrittling effect on steel as hydrogen gas, but its rate of the former is incomparably slower than that of the later. That is:
 - i) High temperature tensile test values, especially elongation and reduction of area, of all these steam-treated steels are appreciably decreased.
 - ii) The penetrating gases are consisted of H₂, CH₄, CO, CO₂, showing that internal decarbonization and probably other internal oxidation have taken place.
 - iii) Constitution of included gas in steel is the same as that of penetrating gas and increase in hydrogen content of steam treated steel accounts for the embrittling reaction.
 - iv) The creep rupture strength is decreased by steam treatment.

高温高圧蒸気用構造材料の研究

一 目 次 一

第一章 「クリープに関する研究」 1 頁

第二章 「蒸気に依る腐蝕に関する研究」 10 頁

蒸気に依る腐蝕に関する研究添附報告

「高温高圧水素に依る鋼材の脱炭脆化試験」 18 頁

高温高圧蒸気用構造材料の研究

第一章 「クリープに関する研究」

最近蒸気ボイラ並びにタービンが益々高温高圧化しつゝある状況に鑑み、過熱器管、タービン翼、タービンローター、締付ボルト等高温で力を受ける部分の材料として従来使用して来たものより一段高級な材料が要求されるようになって来た。高温に於ける強度として問題となるのはクリープに対する強度であり、これらの材料に対するクリープ強度の研究は早急になされねばならない重要な研究項目の一つである。

吾人は過去十数年来クリープの理論並びにクリープを考慮した上記の機械部分の設計計算法について研究を行つて来たが、上記の趨勢を考え今後使用されると思われる材料についてクリープに関する資料を整備すると同時に、クリープ試験が通常非常に長時間を要する点について何等かの迅速試験法を確立する事の必要を痛感し、今回新たに長時間クリープ試験機を製作し、クリープの迅速試験法の研究を行う一方に於いて過熱器管材としてHCM, HCM₂, 18-8-Mo-Ti, ボルト材としてCr-Mo, Cr-Mo-V, タービン翼材として19Cr, タービンローター材としてNi-Cr-Mo, 0.5Moについてクリープの常数を測定した。ただクリープの迅速試験法に関しては現在までに試みた研究の結果では満足すべき方法の確立をみず今後の研究にまたねばならない。

(1) クリープ問題の考え方

従来クリープが問題となる機械部分の設計に際しては數時間ないし数十時間のクリープ試験で得られたクリープ速度を或る限度以下にするような応力を基にして許容応力を定めて行つて来たがこれでは十分でないことは云うまでもない。周知の如くクリープはクリープ速度の漸減する第Ⅰ期、クリープ速度が整定し一定のまゝで持続する第Ⅱ期及びクリープ速度が漸増し遂には破断に至る第Ⅲ期に分けられるが、通常問題となるのは第Ⅰ期及び第Ⅲ期のクリープである。しかも第Ⅱ期に比較すれば第Ⅰ期は時間的に短かくこの期に生ずるクリープ歪も比較的小さいので、蒸気ボイラ、タービン等の如く少くとも十万時間以上の寿命を要求される装置では第Ⅲ期のクリープ歪が重要である。

従つて吾人は或る t_c 時間より先ではクリープ速度は整定クリープ速度 v_c となりその後は変化しないものと仮定する。 v_c は温度一定ならば応力 σ の函数であり次式でその関係が与えられる。

$$v_c = A \sigma^n \quad (1.1)$$

A 及び n は温度によつて變る材料の常数である。

ここで組合せ応力の場合には R. C. Soderberg の仮定を採用する。 t_c の大きさは材料、温度並びに応力によつて異なるもので場合によつては数千時間にも及ぶものもあるのでこの時間の間のクリープ量も考慮する必要のある場合も生ずる。そこでこの時間中のクリープ歪を次のように表わす

$$\begin{aligned} \varepsilon &= C t^m \\ v &= C_m t^{m-1} \end{aligned} \quad \} \quad (1.2)$$

このようにすれば $t = t_c$ では $\varepsilon = v_c$ となるべきであるから

$$C_m t_c^{m-1} = v_c$$

或わ

$$C = \frac{v_c}{m t_c^{m-1}} \quad (1.3)$$

よつて C と m とは各自が独立の常数ではなく m のみが独立の常数である。

このように仮定すれば全体のクリープ歪は

$$\begin{aligned} \epsilon &= C t_c^m + v_c (t - t_c) \\ &= v_c \left\{ t + \left(\frac{1}{m} - 1 \right) t_c \right\} \quad (1.4) \end{aligned}$$

よつてクリープの第I期及び第II期を通じて $v = v_c$ ととる代りに歪量を求める際に実際の経過時間 t の代りに

$$\left\{ t + \left(\frac{1}{m} - 1 \right) t_c \right\} \cdot$$

ととれば一般の応力状態の場合にも略満足出来るものと考えられる。

以上の仮定を基礎にとればこれより一般の応力状態の場合の使用豫定時間中のクリープ量が求められるから、このクリープ量が許容値以下となるように応力を選べばよいことになる。

これらの計算を行うにはクリープの常数 m , t_c , A , n を実験により求めねばならぬ。 m は短時間の試験より求められるが t_c , A , n は少くとも t_c 時間以上の実験を行わねば求められない。ここに於いて何らかの方法で短時間の試験より t_c 或は v_c が求められればクリープ試験を行う上に非常に便利である。

(2) クリープ試験機

上記の t_c 或わ v_c を求めるにはかなり長期のクリープ試験を行わねばならないので吾人はクリープの迅速試験法について考察し一二の方法について実験的に確めるためと、今后使用豫定の材料についてクリープの常数を求める目的を以て今回容量 2 Ton のクリープ試験機を新設した。

1) 荷重方式

試験機の外観を第2・1 及び 2・2 図に、組立図を第2・3 図に示す。荷重は重錠をテコにより約 20 倍に拡大して試片に加える。試片の伸びに伴い調整用ハンドルによりテコを常に水平に保持してテコ比を一定に保つ。試片には純粹に引張力のみが作用し曲げ他の悪影響の及ぶのを避けるため試片の掴み部に球接手を用いた。

2) 標準試片及び伸び測定

標準試片は直径 6 mm 標線距離 100 mm で両端を掴みにネジ込んで取付ける。伸びの測定はマルテンス鏡装置を用い試片に付けたツバによつて取付ける。第2・4 図に取付状況を示す。通常のツバのない試片に比し伸びの値が約 0.2 % 小さく出る程度であり支障はない。

3) 炉及び温度調節方式

試片加熱用電気炉は直流 220 V を電源とし停電時には自動的にバッテリーに切換えて試験に支障を來さないようにした。第2・5 図に配線を示す。炉は上中下三段に分け上下段のみにヒーターを挿

入しこれの出力を別個に調節することにより試片の長さ方向の温度分布を一定にする。時間的温度調節は炉内の温度変化を白金線抵抗の変化により検出し市販の抵抗温度調節器により外部抵抗を断続して行う。試験温度 650 °C の場合試片の長さ方向の温度変化は ±1.7 °C 時間的な温度変動は ±1.5 °C 程度である。

なお試験機は専用の試験室に収め他よりの振動を避けると共に室内の通風換気に留意し出来るだけ室内の温度を一定に保つようにしている。

(3) クリープの迅速試験法

1) クリープの理論

単純引張クリープの初期に於いてクリープ速度が漸減する原因是、クリープ歪の進行につれて次第に結晶のへき開面が歪曲したりに対する抵抗が増加するためであると考えられる。よつて D をへき開面の歪曲の程度を表わす指標とし、A, α 及び β を材料及び温度によつて決る常数とすればクリープ速度 v は次のように書けるであらう。

$$v = \frac{A \sigma^\alpha}{D^\beta} \quad (3 \cdot 1)$$

然るに D はクリープ歪 ε と共に増す反面に焼なまし効果のために減少する筈であるから、簡単のため

$$\frac{dD}{dt} = a v - b D \quad (3 \cdot 2)$$

と置く。たゞし a, b は適当な常数である。

この式に (3・1) 式の v を代入して積分を行い、初期条件として D=0 と仮定して積分常数を決定すれば次式が得られる。

$$v = v_c (1 - e^{-t/t_c})^{m-1} \quad (3 \cdot 3)$$

たゞし

$$m = 1/(\beta + 1) \quad (3 \cdot 4)$$

$$t_c = m/b \quad (3 \cdot 5)$$

$$v_c = \left(\frac{b}{a} \right)^{1-m} (A \sigma^\alpha)^m \quad (3 \cdot 6)$$

さて (3・3) 式の曲線の形について考えるに、先づ $t \rightarrow \infty$ と置けば $v \rightarrow v_c$ となり v が一定の v_c に漸近することが分る。次に $t \ll t_c$ とすれば $v \approx v_c (t/t_c)^{m-1}$ となりこれに前述の (1・3) 式の関係を用いれば (1・2) 式が導かれ、クリープの初期に於いては ε 又は v と t との関係は両対数線図に於いて直線となることが解る。この直線と $v = v_c$ なる水平線との交点は $t = t_c$ である。このことよりして (3・1) 及び (3・2) の基礎式が一定温度一定応力の単純引張クリープの場合には実験と対比して満足すべきものであることが解る。

2) . 迅速試験法 I

m は短時間の試験より求めることが出来るので何らかの方法で b を求めることが出来れば(3・5)式より t_c が求められ従つて v_c も求められる。然るに b は焼なましの係数であるから、クリープ試験の途中で一時荷重を除去してその温度に於いて τ 時間だけ焼なましを行わせたとすれば焼なまし中は

$$\frac{dD}{dt} = -b D$$
であるから τ 時間の初めと終りの D の値をそれぞれ D_1 及び D_2 とすれば

$$D_2 = D_1 e^{-b\tau}$$
でなければならぬ。

然るに焼なましの直前のクリープ速度を v_1 、焼なまし後再荷重した直後のクリープ速度を v_2 とすれば(3・1)式より

$$\frac{v_1}{v_2} = \left(\frac{D_2}{D_1}\right)^{\beta} = e^{-b\tau\beta}$$

である。(3・4)式を用いて β を除去すれば、

$$b = \frac{m}{\tau(1-m)} \ln \left(\frac{v_2}{v_1} \right) \quad (3 \cdot 7)$$

この b を(3・5)式に用いれば

$$t_c = \frac{\tau(1-m)}{\ln \left(\frac{v_2}{v_1} \right)} \quad (3 \cdot 8)$$

故に v_1 及び v_2 を測定すれば t_c を求めることが出来る。

以上の理論に基づき HCM₂ 材の 2 本の試片につき 600°C で 3.5 kg/mm² の応力で試験を行つた先づ迅速試験法の成否を検するためには長時間クリープ試験により v_c を求めておく必要がある。このため 2920 時間のクリープ試験を行いこれに引続いて迅速試験法を試みた。クリープ曲線を第3・1 図に示す。第3・2 図はこれを両対数線図にとつたものでこの図より m の値を求むれば図中に示した如き値となる。次に第3・1 図より図式により適当な時刻に於けるクリープ速度を求めこれを両対数にとれば第3・3 図のようになる。これより v_c 並びに t_c を求むればそれぞれ図中に示した値を得る。2920 時間で荷重を取去つた。従つて荷重を取去る直前のクリープ速度 v_1 は今の場合 v_c に等しい此の際の試片の縮みは凡そ 80 時間後に整定したがこれは弾性余効果によるものである。次で荷重休止時間を 240 時間置いて再荷重を行つた。この際にも弾性余効果が現われているので v_2 としては一応再負荷後 80 時間後のクリープ速度をとることにする。再負荷後のクリープ速度と時間の関係を示せば第3・4 図のようになり上述の如くして v_2 を求むれば図中に示した値を得る。これらの値を用いて(3・8)式より t_c を計算すれば第3・1 表に示す値を得る。

第3・1表	長時間試験				迅速試験			
	試片 No.	m	t_c Hr	v_c % / Hr	$\% v_1$ / Hr	τ Hr	$\% v_2$ / Hr	t_c Hr
1.	0.481	2400	6.43×10^{-5}	6.43×10^{-5}	240	9.5×10^{-5}	319	
2.	0.481	2600	5.70×10^{-5}	5.70×10^{-5}	240	9.5×10^{-5}	244	

この結果では迅速試験法で求めた t_c は長時間クリープ試験により得られた実際の t_c に比し著しく小さい。この原因として考えられることは単に焼なましのみを行つた場合のクリープの回復が応力の作用下に比し非常に大きく従つて v_c が大きいという点である。上述のクリープの理論に於いては焼なましの係数 b を応力には無関係な量と考えて来たが実際には応力によつて b の値が変化するものと考えざるを得ない。従つて応力が変化する場合、例えばリラグゼーションの場合、には上述の理論は今少し修整を要する訳である。

3) . 迅速試験法 II

結晶のへき開面の歪曲の程度を示す D なる量はクリープが進行するにつれて次第に増加し長時間経た先では温度並びに応力によつて決る一定値 D_∞ に漸近する。同一温度では応力の大なる程 D の增加も早く D_∞ も大きい。よつて v_c を求めんとする応力 σ_2 より高い或る応力 σ_1 で短時間 t_0 だけクリープを行わせて t_0 時間後の D を求めんとする v_c に相應する D_∞ に等しくなし得たとすれば、 t_0 時間後に応力を σ_1 より σ_2 にかえれば t_0 時間より先では v は v_c に等しくなる筈である。然しながら丁度このようになる σ_1 並びに t_0 は解らない訳であるから、第3・5図に示す如く任意に選んだ相異なる2つの応力 σ_1 、 σ_1' でクリープを行わせ t_0 時間後に両者共応力を σ_2 に変え其の後のクリープ歪より σ_2 に対する整定クリープ速度 v_c を求める事を試みた。

今応力 σ_1 で t_0 時間クリープを行わせた場合 t_0 に於ける D を δ とする。然るときは(3・1)及び(3・2)式より $t=0$ で $D=0$ なる初期条件のもとに D に対する一階の微分方程式を解いて δ を求むれば

$$\delta = D_1 \infty (1 - e^{-t_0/t_{c1}})^{m_1} \quad (3 \cdot 9)$$

$$D_1 \infty = \frac{v_{c1} t_{c1}}{m_1} \quad (3 \cdot 10)$$

たゞし m_1 、 t_{c1} 、 v_{c1} は σ_1 なる応力に対するクリープの常数である。また a は 1 とおいても理論の本質に影響はないので以下の計算では 1 と置く。

次に $t=t_0$ に於いて応力を σ_1 より σ_2 にかえればこれ以後のクリープ速度は(3・1)(3・2)両式より(3・3)式を導いたのと全く同じ計算により求めることが出来る。たゞしこの場合には t の代りに $t-t_0=\tau$ を用い初期条件として $\tau=0$ で $D=\delta$ と置かねばならない。

$$v_2 = \frac{v_{c2}}{\left\{ \left(\left(\frac{\delta}{D_\infty} \right)^{\frac{1}{m_2}} - 1 \right) e^{-\tau/t_{c2}} + 1 \right\}^{1-m_2}} \quad (3 \cdot 11)$$

ここで添字 2 は σ_2 に対する値を示すものとする。この式で $\tau=0$ とした時の v_2 を v_{20} とすれば

$$\frac{v_{20}}{v_{c2}} = \left(\frac{D_2 \infty}{\delta} \right) \frac{1-m_2}{m_2} \quad (3 \cdot 12)$$

よつて

$$v_2 = \frac{v_{c2}}{\left\{ \left(\left(\frac{v_{20}}{v_{c2}} \right)^{\frac{1}{1-m_2}} - 1 \right) e^{-\tau/t_{c2}} + 1 \right\}^{1-m_2}} \quad (3 \cdot 13)$$

更に(3・13)より $\frac{dv_2}{d\tau} = \dot{v}_2$ を求め $\tau=0$ に於ける値を \dot{v}_{20} とすれば

$$\dot{v}_{20} = \frac{(1-m_2)v_{20}}{tc_2} \left\{ 1 - \left(\frac{v_{20}}{vc_2} \right)^{\frac{1}{1-m_2}} \right\} \quad (3 \cdot 14)$$

この式に於いて m_2 , v_{20} , \dot{v}_{20} は短時間の実験により求めることが出来る筈であるからこの式は tc_2 及び vc_2 の2つの未知数を含んでいる。よつて今一つ σ_1' なる応力より t 時間後に応力を σ_2 にかえれば(3・14)と類似の次式を得る。

$$\dot{v}'_{20} = \frac{(1-m_2)v'_{20}}{tc_2} \left\{ 1 - \left(\frac{v'_{20}}{vc_2} \right)^{\frac{1}{1-m_2}} \right\} \quad (3 \cdot 15)$$

よつて(3・14)(3・15)両式より tc_2 を消去し vc_2 について解けば

$$vc_2 = \left\{ \frac{\frac{v_{20}(\dot{v}_{20}')^{\frac{2-m_2}{1-m_2}} - \dot{v}'_{20}(v'_{20})^{\frac{2-m_2}{1-m_2}}}{\dot{v}_{20}v'_{20} - \dot{v}'_{20}v_{20}}} \right\}^{1-m_2} \quad (3 \cdot 16)$$

即ち相異なる2つの応力 σ_1 及び σ_1' のもとに t 時間クリープを行わせた後に応力を σ_2 にかえその直後のクリープ速度 v_{20} 及び v'_{20} 並びにクリープ加速度 \dot{v}_{20} 及び \dot{v}'_{20} を測定すればこの式より vc_2 を算出できる訳である。

この方法の成否を確めるために軟鋼材(0.19C, 0.55Mn, 0.019P, 0.034S, 0.25Si, 0.02Cr)を用いて450°Cに於いて実験を行つた。

先づ長時間試験により $\sigma = 6 \cdot 5 \text{kg/mm}^2$ 及び $8 \cdot 0 \text{kg/mm}^2$ の場合の vc 並びに tc を求めた。第3・6図にクリープ曲線を、第3・7図にこれを両対数で示した。図中に m の値を示す。更に第3・8図にクリープ速度と時間を両対数で示す。図中に tc 及び vc を示した。これより求めた $vc - \sigma$ 線図を第3・9図に、又 $m - \sigma$ 線図を第3・10図に示す。

次に迅速試験であるが、先づ $\sigma = 6 \cdot 5 \text{kg/mm}^2$ の場合の vc を求めるために $\sigma_1 = 7 \cdot 5 \text{kg/mm}^2$, $\sigma'_1 = 8 \cdot 5 \text{kg/mm}^2$ を選び112時間後に両者とも応力を $6 \cdot 5 \text{kg/mm}^2$ に降した。この場合のクリープ曲線を第3・11図に示す。

この図に見られる如くこの場合は応力降下後のクリープ歪は非常に変化が小さくこれよりクリープ速度及び加速度を図式的に求めることは困難である。

よつて次に最初の応力を $6 \cdot 5 \text{kg/mm}^2$ より低く選ぶこととし $\sigma_1 = 4 \cdot 5 \text{kg/mm}^2$, $\sigma'_1 = 5 \cdot 5 \text{kg/mm}^2$ とし120時間後に両者共 $6 \cdot 5 \text{kg/mm}^2$ に応力を上げた。この場合のクリープ曲線を第3・12図に示す。応力を $6 \cdot 5 \text{kg/mm}^2$ 上げた後のクリープ曲線を拡大して描けば第3・13図のようである。この場合は最初の場合に比してクリープ歪の変化は大きいのでこの点は都合が好いが、第3・12図にみられる如く応力を高めた際に当然弾性伸びを生じこれに伴う余効果があるので v_{20} , \dot{v}_{20} 等を求めるのにこれをどのように扱うかが問題でありそのとり方により得られる結果も変ることになり面白くない。

依つて以下に於いては吾人が仮定したクリープの理論がこのようなクリープの途中で応力を変える場合に対して現象を十分説明しうるものであるや否やを後の実験の場合について検討してみたい。 $\sigma_1 =$

$4 \cdot 5 \text{ kg/mm}^2$ 及び $\sigma_1' = 5 \cdot 5 \text{ kg/mm}^2$ で得られた。

120時間のクリープ曲線を両対数にとれば第3・14図のようになる。これよりmの値を求むれば図中に示した値を得る。第3・10図にはこの値をも示した。

検討の方法としては以上の実験により求めたクリープの常数を用いて t_0 時間後のクリープ歪を算出し実験と対比することにする。そのためには $\sigma_1 = 4 \cdot 5 \text{ kg/mm}^2$, $\sigma_1' = 5 \cdot 5 \text{ kg/mm}^2$ の場合の t_c 及び v_c が知られねばならないが今は実測していないので v_c は第3・9図より求め t_c は $4 \cdot 5 \text{ kg/mm}^2$ の場合は 600 Hr , $5 \cdot 5 \text{ kg/mm}^2$ の場合は 550 Hr と仮定する。この仮定は $6 \cdot 5 \text{ kg/mm}^2$ 及び $8 \cdot 0 \text{ kg/mm}^2$ のクリープの結果より見て凡そ妥当なものと思われる。

t_0 時間後のクリープ歪は次のように計算する。 $(3 \cdot 13)$ 式に於いて $\tau \ll t_{c2}$ とすれば $e^{-\tau/t_{c2}} \approx 1 - \frac{\tau}{t_{c2}}$ と置けるから v_2 は次のようになる。

$$v_2 = \frac{v_{c2}}{\left[\left(\frac{v_{c2}}{v_{20}} \right)^{\frac{1}{1-m_2}} + \frac{\tau}{t_{c2}} \left\{ 1 - \left(\frac{v_{c2}}{v_{20}} \right)^{\frac{1}{1-m_2}} \right\} \right]^{1-m_2}} \quad (3 \cdot 17)$$

ここで

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{v_{c2}}{v_{20}} \right)^{\frac{1}{1-m_2}} &= \left(\frac{\delta}{D_2 \infty} \right)^{\frac{1}{m_2}} = p \\ \frac{1 - \left(\frac{v_{c2}}{v_{20}} \right)^{\frac{1}{1-m_2}}}{t_{c2}} &= \frac{1-p}{t_{c2}} = q \end{aligned} \right\} \quad (3 \cdot 18)$$

とおけば $(3 \cdot 17)$ 式は

$$v_2 = \frac{v_{c2}}{(p + q\tau)^{1-m_2}}$$

よつて

$$\epsilon_2 = \int_0^\tau v_2 d\tau = \frac{v_{c2}}{m_2 q} \left\{ (p + q\tau)^{m_2} - p^{m_2} \right\} \quad (3 \cdot 19)$$

この式を用いて以上求めたクリープの常数並びに此前に仮定した t_c の値を用いて $\sigma_1 = 4 \cdot 5 \text{ kg/mm}^2$ 及び $\sigma_1' = 5 \cdot 5 \text{ kg/mm}^2$ の場合について t_0 時間以後のクリープ歪 ϵ_2 を計算すれば第3・13図に示す曲線を得る。図に於いて実測と計算とを比較すれば、応力を上げた後の弾性余効果の部分を除けば実測と計算の曲線は略平行になつてある。このことより吾人の仮定した理論が今のような場合にはかなり実際と合致するものであらうと推測される。

以上要するに現在までに試みた実験の結果では吾人の提唱したクリープの迅速試験法は、第I法はクリープ理論に多少の修整を要し、第II法は最初加えるべき応力の大さ並びに時間について今少し研究の餘地はあるが、実験の精度を上げかつ余効果の影響の消滅した處で計算を行うように考えねばならないのでこれらの点について研究する必要があり、迅速試験法は成功の域に達しなかつた訳である

(4) 各種高温高压蒸汔用構造材料のクリープ試験結果

長時間後のクリープ量を推定する近似クリープ試験法として現在適当なものが採用されていないのでさし当り簡便法として次の如き方法をとることにした。

1) クリープ歪 ϵ と時間 t との関係は前出の(1・2)式で表わされるものとする。

即ち

$$\epsilon = c t^m$$

2) 整定クリープ速度 v_c を正確に知ることは現状では簡単にできないので200時間程度の短時間クリープ試験を行い、上式の c , m を求めると同時に2000時間後のクリープ速度を外挿して求めこれを整定クリープ速度とした。以上の仮定により計算されたクリープ歪は実際よりも大きくなり設計上安全側になる。

3) このようにして求めた v_c とそのときの試験応力 σ との関係を前述の(1・1)式 $v_c = A \sigma^n$ で与え常数 A 及び n を求めた。

以上の諸仮定により実験から求めた m , c , v_c , n , A を表示しておけば任意の時間後のクリープ歪量は(1)のクリープ問題の考え方の項で述べた方法に従い計算出来るので設計上極めて便利である。

第4・1表は実験に供した諸材料の種類及び諸性質を、第4・2表はこれらの材料のクリープに関する上述の諸常数を示すものである。またこれら諸常数と試験応力又は温度との関係を図示したものが第4・1図ないし第4・13図である。なお第4・14図ないし第4・17図にこれら材料の組織写真を、また第4・18図ないし第4・34図にクリープ曲線を両対数で示した。

以上得られた試験結果につき特記すべき点を挙げれば次の通りである。

1) 過熱器管材 第4・1図によると蒸気温度520°C~530°C以上の過熱器管材として最近製造されているHCM₂のクリープ強度が、従来の主としてそれより低温に使用されていた材料であるHCMのそれより必ずしも高いと云えない結果が出ている。これは主としてHCM₂の熱処理によるものようで、第4・1表に示した様な熱処理ではこの材料としてクリープに対し好結果が得られないことがその後製造者により明らかにされている。最良の熱処理としては900°C加熱後100°C/Hrの冷却速度で炉冷することが推奨されているが、本試験実施前には入手出来なかつたので、あらためてこのような熱処理の試片につき試験を行う必要がある訳である。しかしながら熱処理によつては耐熱材料と云えども十分なクリープ強度を示さぬ場合があることは注目すべき点である。

18-8-Mo-Tiは蒸気温度約550°C以上に対しアメリカで使用されているのであるが前二者に比し非常に高いクリープ強度を示している。

2) ポルト材 第4・2図に於いてASME規格B7aとB14とのクリープ強度を比較するに、従来B14がB7aよりクリープ強度が高いとされていたにもかかわらず殆んど差違がない結果になつてゐる。これはB14がVを含有しているにかかわらずMoがB7aより若干少量であることに帰因するものと思われる。アメリカで行われた実験結果を検討してみると何れもB14のMo量が規格値よりも多くB7aのそれと大差ないものが多いのでこのためクリープ強度も高く出ていると考えらし此の点注意を要する。

3) タービン翼材 従来主として翼材として使用されていた13Cr不銹鋼についてのみ試験を行つたが特記すべき点はない。

4) タービンローター材 実験に供した材料はすべて実物大の試作ローターより採取したことが従來の試験と異なる点である。

(5) 結び

吾人は過去十数年来クリープの問題に関してその設計々算に於ける扱い方並びにクリープの理論について研究を進めて來た。その結果設計々算には吾人の提唱するクリープの常数 m , t_c , A , n が与えられれば十分実際に忠実な計算が過熱器管, タービンローター等高温で使用される機械部分に対して行はれ得ることを明らかにして來た。よつてさらに進んで吾人の導いたクリープの理論を應用してこれら諸常数の迅速試験法について考え、ここにその2つの方法について実験による検討を行つた訳であるが、その結果論論に多少の修整を要する点のあること並びに迅速試験を行うには今少しクリープ試験装置の精度を良くすることの必要であることが分り満足すべき結果を得ることが出来ず誠に残念であるがなお今后の研究に俟つ他はないことが解つた。

一方現在及び今後使用されると考えられる過熱器管材、タービン翼材、タービンローター材及びボルト材に対してクリープの常数を求めたが、これは今後のこれらの機械部分の設計資料として十分活用されるものと考える。

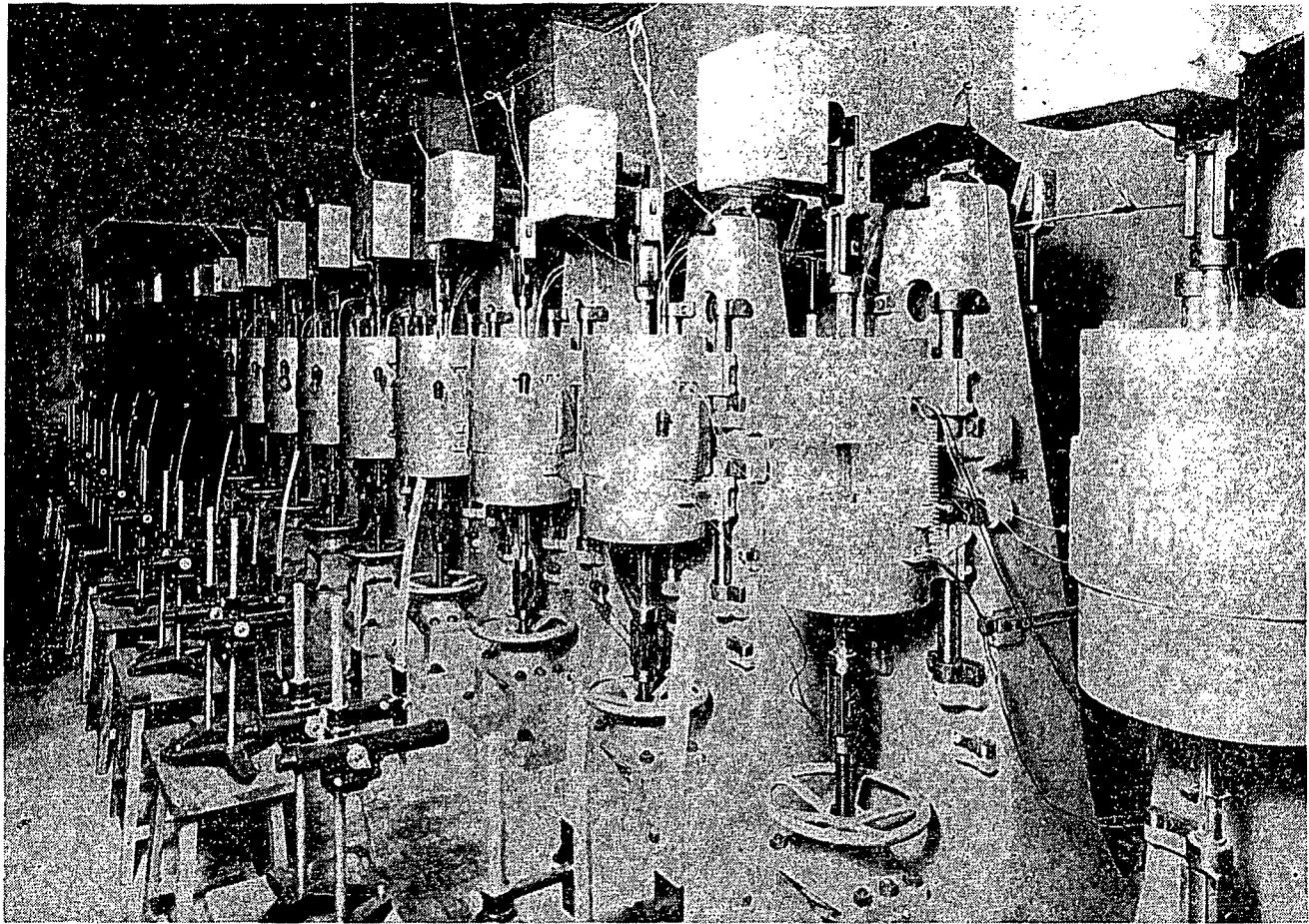


Fig. 2.1

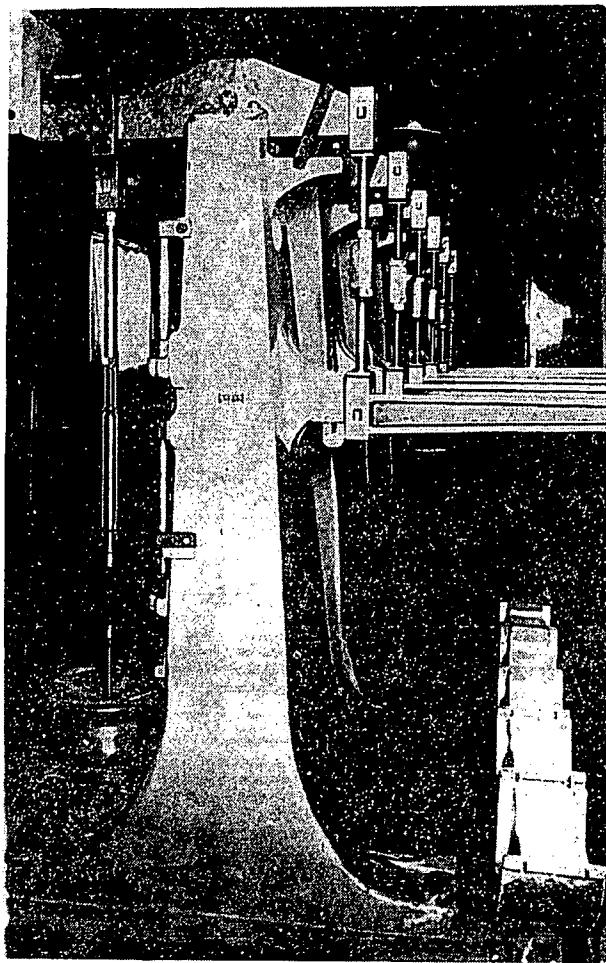
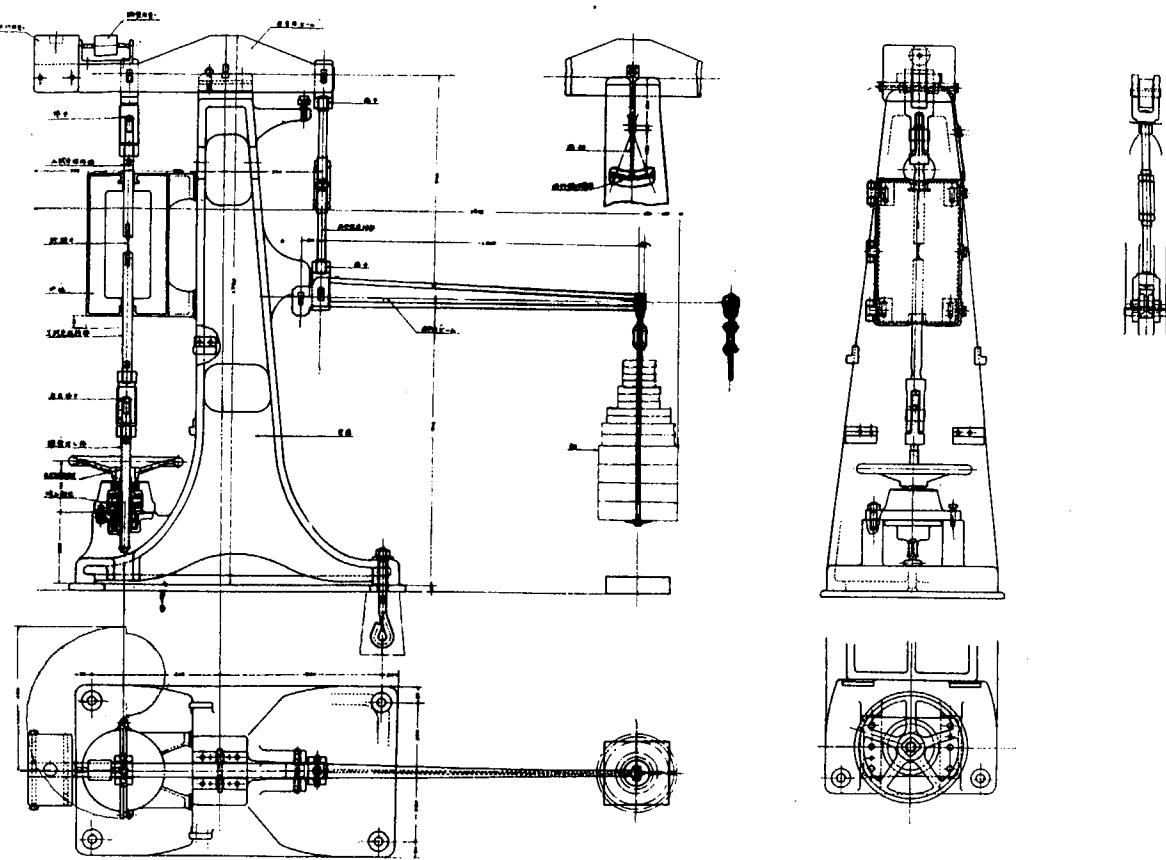


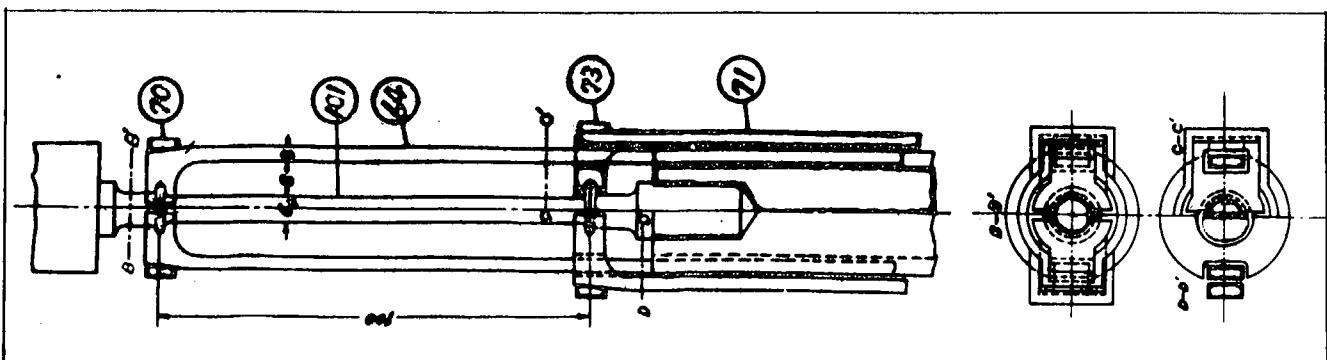
Fig. 2.2

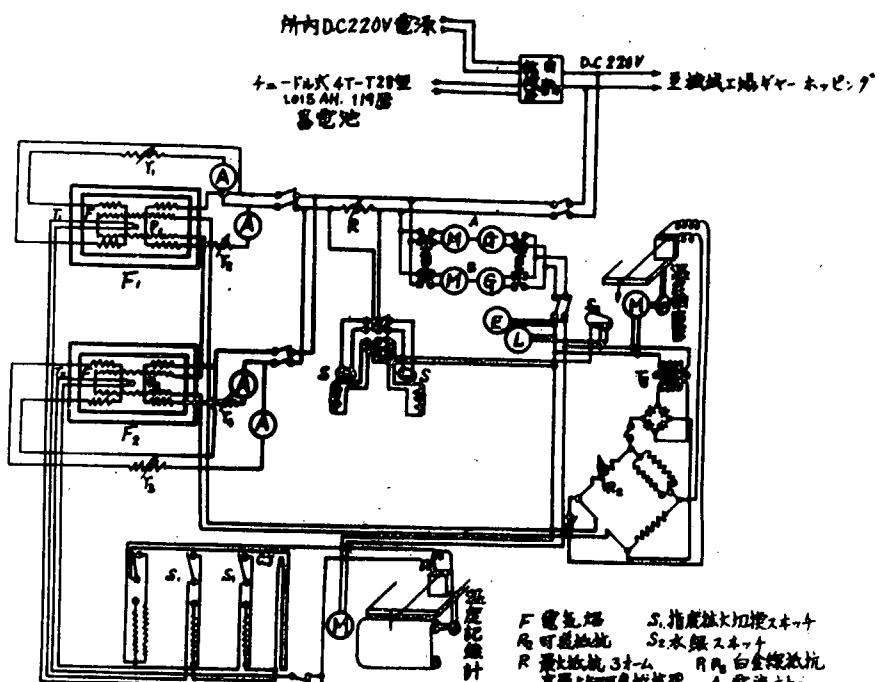
Fig . 2.5



整型前部试验线

Fig . 2.4





F 電気端子
 R 可逆切替
 M1 200W 110V 900~1800 RPM
 M2 300W DC 220V
 G 温度計
 A 現流計
 S1 指定最大切換スイッチ
 S2 水銀スイッチ
 R1 最大抵抗 3Ω
 R2 白金線抵抗
 T1 二次電圧 440V 容量 20W
 T2 一炉上昇抵抗器
 T3 下昇
 T4 二炉上昇
 T5 下昇

1. 200W 電動発電機
 - (G) 三相交流発電機、110V、60~200W、連続運転
電動220V、回転数 900~1800 RPM.
 - (M) 直流力矩電動機、DC220V、300W、連続運転。
供給電圧±10%変動しても回転数降りず。
- 注：電動機及発電機は直結、型式半導的、自己通風。

2. 全上 電動発電機用自動軸機器。
An MG 運転中事故止ま場合は自動軸機器作動して MG の自動的停止をさせよ。

Fig. 2.5

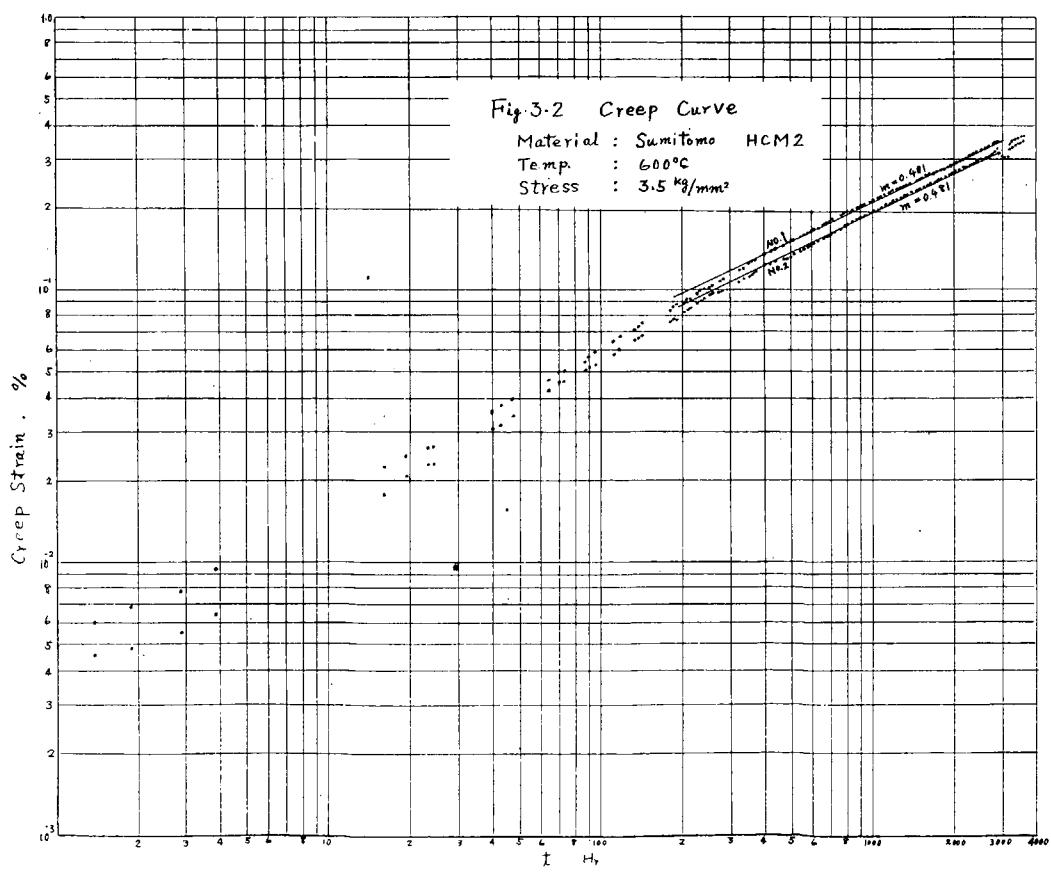
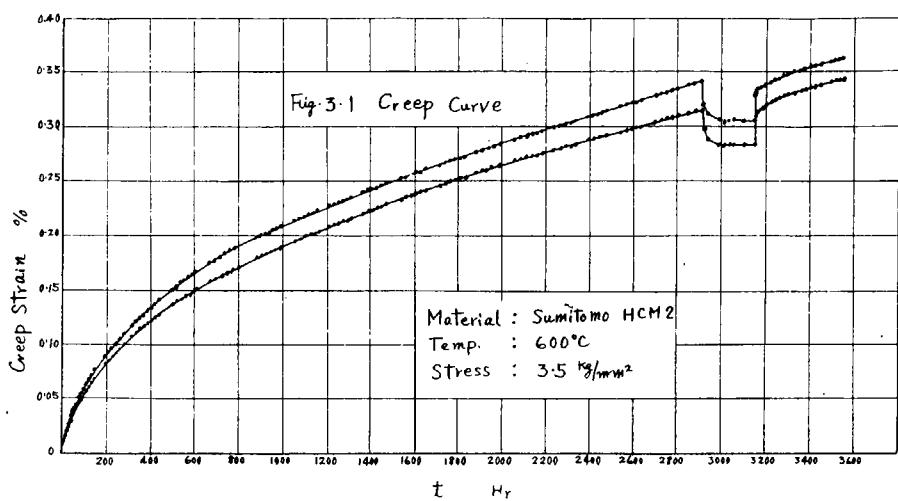


Fig. 3.3 Creep Rate Curve

Material : Sumitomo HCM 2

Temp. : 600°C

Stress : 3.5 kg/mm²

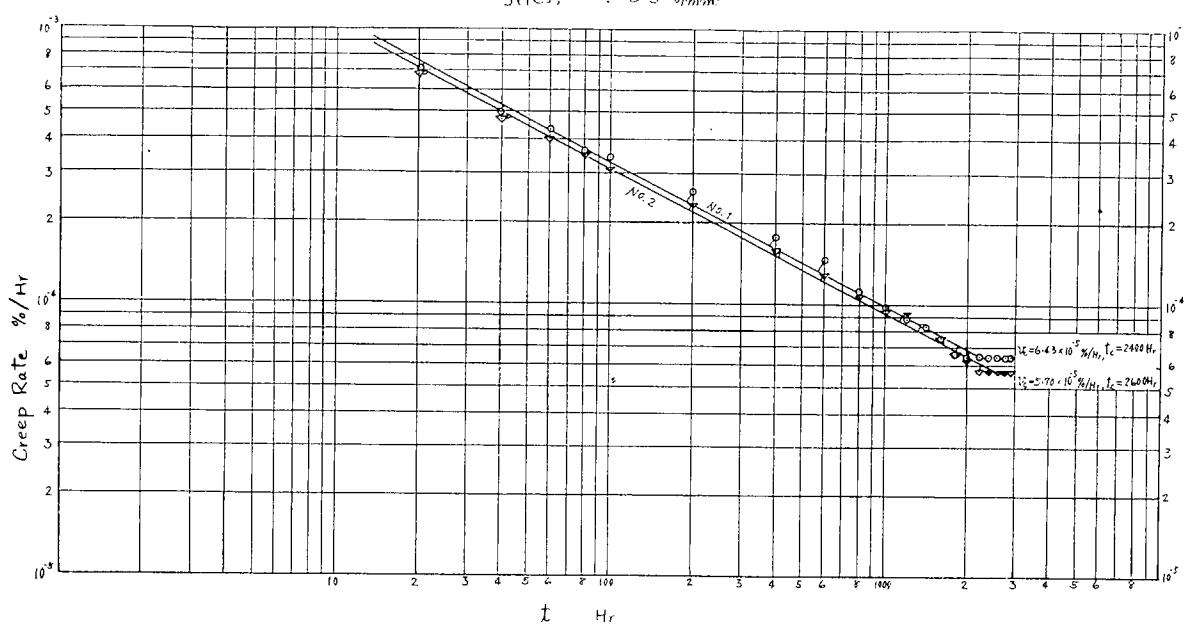


Fig. 3.4 Creep Rate after Annealing

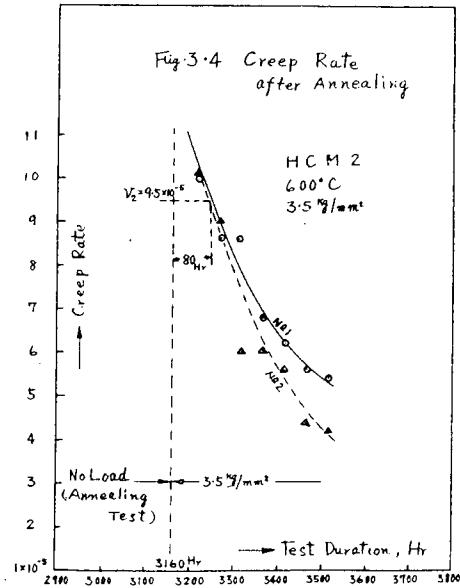


Fig. 3.5

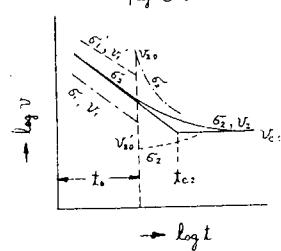


Fig. 3.6 Creep Curve
Material, Mild Steel

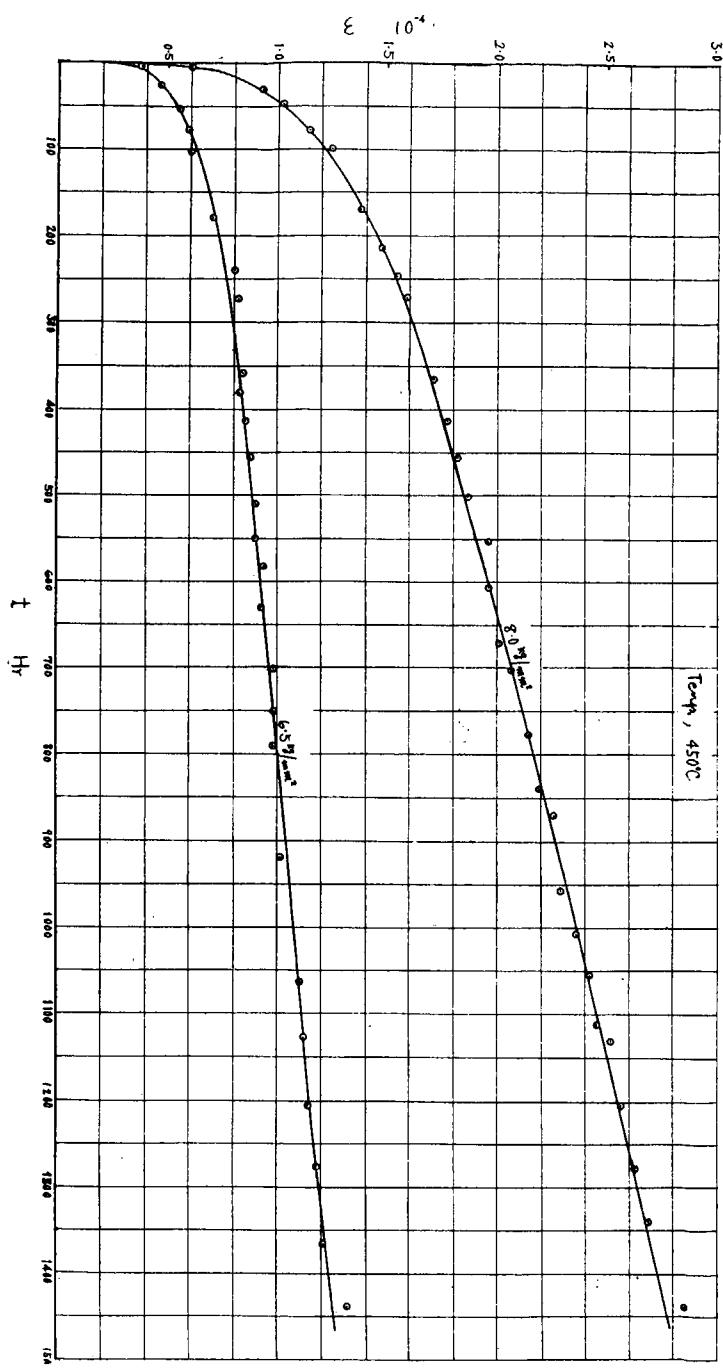


Fig. 3.7 Creep Curve

Mild Steel

450°C

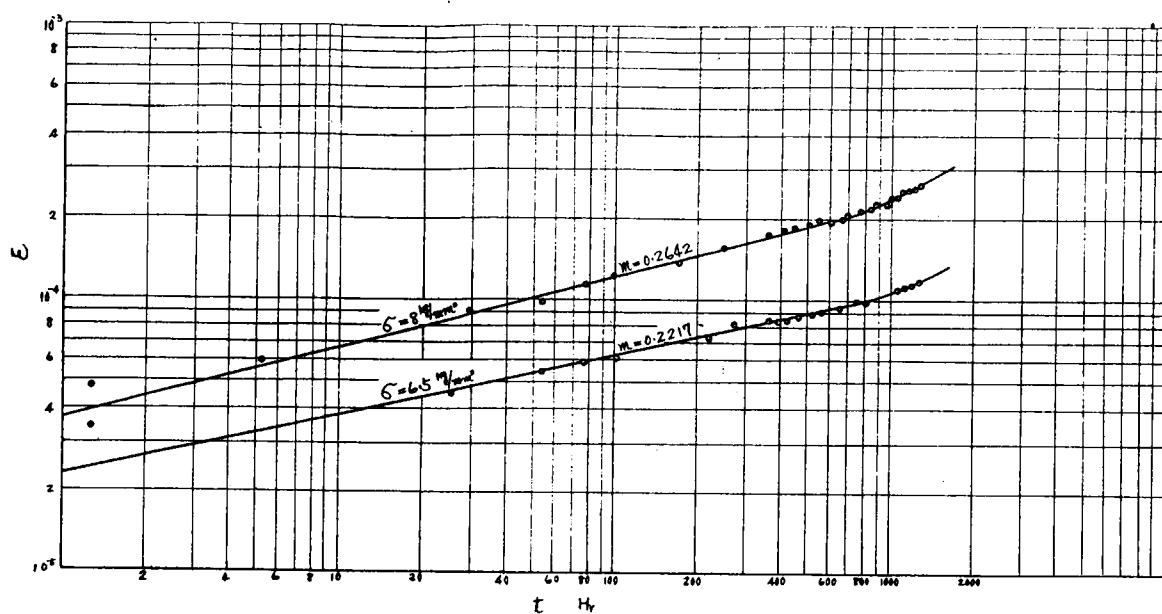


Fig. 3.8 Creep Rate Curve

Mild Steel

450°C

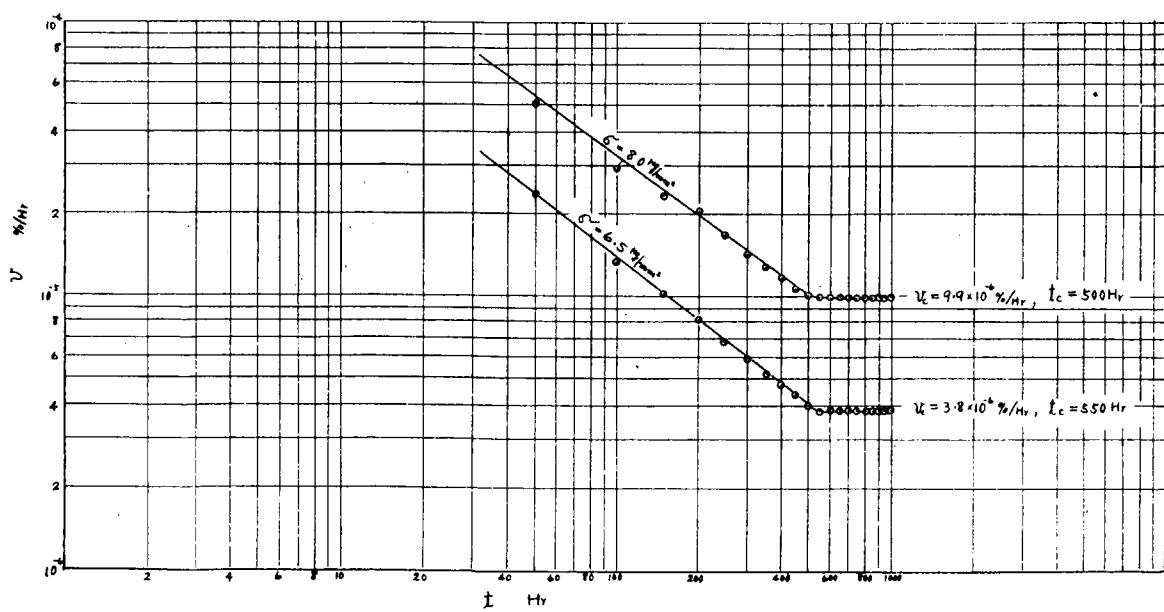


Fig. 3.9
Mild Steel 450°C

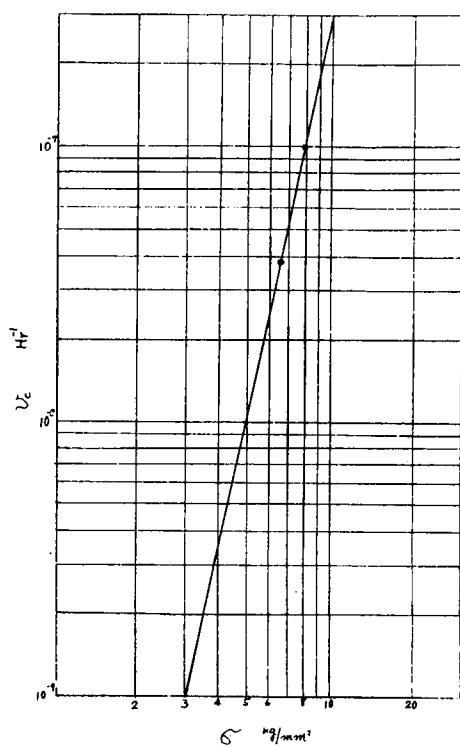


Fig. 3.10
Mild Steel
450°C

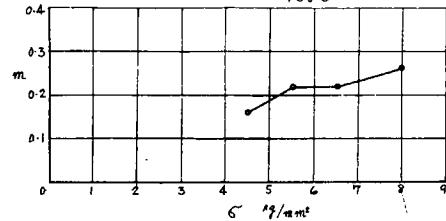


Fig. 3.11 Creep Curve
Mild Steel 450°C

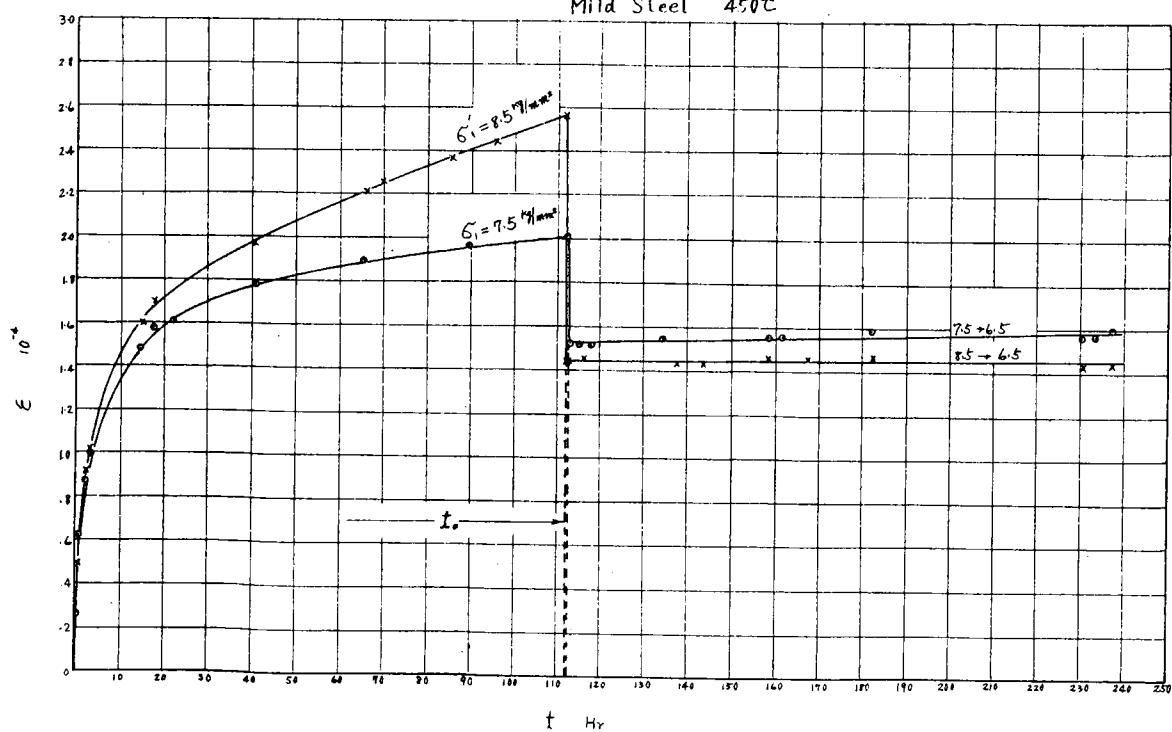


Fig. 3.12

Mild Steel

450°C

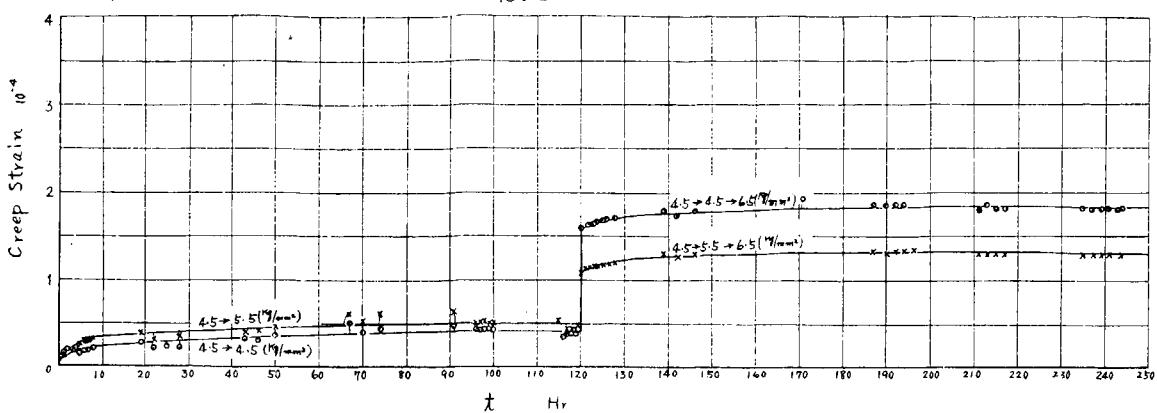


Fig. 3.13

Mild Steel

450°C

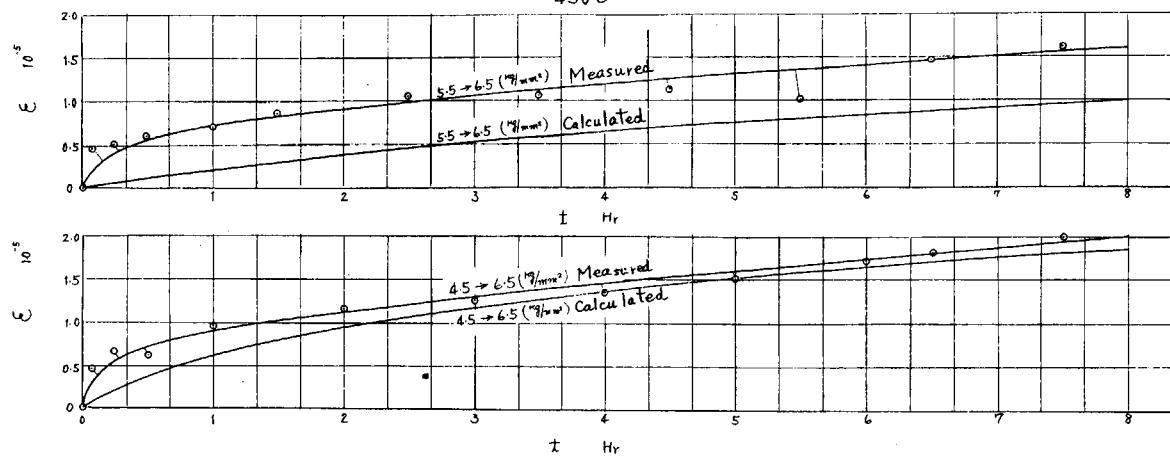


Fig. 3.14

Mild Steel

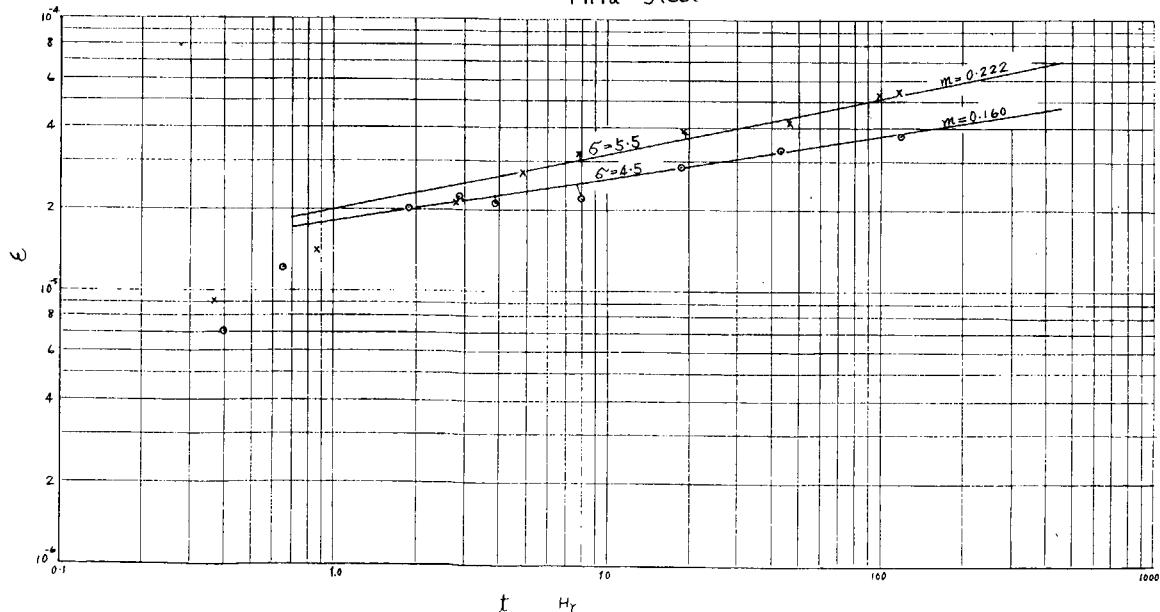


Table 4.1 Materials Tested

Machine Parts	Chemical Analysis (%)								Mechanical Properties					Heat Treatment	Manufacturer	Dimension of Materials	
	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Mo	V	Tensile Strength, MPa	Yield Strength, MPa	Elong. %	Impact value, °C	Hardness			
Superheater Tube	HCM 0.11	0.54	0.015	0.010	0.33	0.92	0.31			50.0	39.5	41.6	73.8		As received	Sumitomo	51Φ x 6.07 x 4000 tube
	HCM 2 0.13	1.47	0.014	0.006	0.28	2.36	1.05			49.6	24.2	40.6	75.0		Vickers 250°C 1Hr F.C	Sumitomo	45Φ x 65L x 4,000 tube
	(Fe-8%Ni-2%Ti) (Nas-8%Ni)	0.06	1.82	0.016	0.005	1.00	17.31	11.63	1.63	0.10	28.4	57.2	66.6		Briwell 1050°C x 1Hr W.Q	Nikon	128 750°C x 5hr A.C
Bolt	C _r -Mo (0.5-7%)	0.43	0.82	0.015	0.003	0.29	1.02		0.53	103.9	91.6	22.4	57.8		Irod 96, 9.9 215	Briwell 850°C 2hr 0.Q	Nittoku 24Φ x 200 Round bar
	C _r -Mo-T (B14)	0.45					0.90		0.36	108.4	103.6	18.0	55.2		Irod 98, 7.6 217	Briwell 750°C x 2hr 0.Q	Okano 20 x 20 x 200 Square bar taken from 100Φ x 500 bar
Turbine Blade	13Cr	0.15	0.91	0.009	0.008	0.27	11.52			69.3	46.8	30.8	69.1		Briwell 950°C 1H 0.Q	Briwell 187-201	Unknown 16Φ x 200 Round bar
	Ni-Cr-Mo	0.33	0.61	0.018	0.003	0.31	0.73	1.63	0.40		72.3	—	19.0	44.6	Charpy 50, 6.8	Briwell 850°C A.C 650°C F.C	Nagasaki Seiko Actual Rotor
Turbine Rotor	0.5Mo	0.19	0.75	0.012	0.007	0.45	0.23		0.47		53.0	35.7	31.0	67.9	Charpy 850°C 5hr F.C 920°C 1hr A.R	Briwell 650°C 2hr A.C 680°C 5hr F.C	Nagasaki Seiko Actual Rotor
	0.5Mo	0.09	0.56	0.02	0.010	0.22	0.02		0.58		63.8	56.8	26.6	67.0	Irod 120, 1.6	Briwell 680°C 3hr F.C	Dulikorn Merlin Corp Actual Welded Rotor

Table 4.2 Creep Test Results

Machine Parts	Materials	Tempera-ture	Creep Test Results				
			Stress kg/mm ²	m	v _c	C	n
Super heater Tube	HCM	500°C	10	0.347	9.37 × 10 ⁻⁸	3.8 × 10 ⁻⁵	5.62 } 2.2 × 10 ⁻¹³
			14	0.410	4.71 × 10 ⁻⁷	1.0 × 10 ⁻⁴	
			17	0.472	2.50 × 10 ⁻⁶	2.9 × " "	
			7.5	0.584	1.72 × 10 ⁻⁶	6.9 × 10 ⁻⁵	
	HCM2	550	10.0	0.760	1.63 × 10 ⁻⁵	1.3 × 10 ⁻⁴	7.61 } 3.0 × 10 ⁻¹³
			12.5	0.792	1.03 × 10 ⁻⁴	6.2 × " "	
			15.0	0.814	2.56 × "	1.3 × 10 ⁻³	
			5.0	0.549	9.70 × 10 ⁻⁷	5.0 × 10 ⁻⁵	
	18-8-Mo-Ti (NAS-84E)	600	7.5	0.580	2.09 × 10 ⁻⁶	8.8 × " "	4.82 } 2.3 × 10 ⁻¹⁰
			10.0	0.603	7.57 × "	2.46 × 10 ⁻⁴	
			12.5	0.777	1.01 × 10 ⁻⁴	7.20 × " "	
			2.5	0.558	6.5 × 10 ⁻⁷	3.25 × 10 ⁻⁵	
		650	3.5	0.567	1.36 × 10 ⁻⁶	6.40 × "	3.75 } 1.6 × 10 ⁻⁸
			4.5	0.612	3.98 × "	1.23 × 10 ⁻⁴	
			5.5	0.628	8.17 × "	2.16 × "	
			7	0.353	7.77 × 10 ⁻⁸	3.05 × 10 ⁻⁵	
Bolt	Cr-Mo (B7A)	450	9	0.401	3.0 × 10 ⁻⁷	7.0 × "	4.5 } 1.3 × 10 ⁻¹¹
			11	0.345	4.57 × "	3.0 × 10 ⁻⁴	
			13	0.297	1.22 × 10 ⁻⁶	8.6 × "	
			6	0.550	6.14 × 10 ⁻⁷	3.35 × 10 ⁻⁵	
		500	8	0.669	4.15 × 10 ⁻⁶	7.60 × "	5.80 } 1.8 × 10 ⁻¹¹
			10	0.706	1.38 × 10 ⁻⁵	1.85 × "	
			12	0.193	5.4 × 10 ⁻⁸	1.3 × 10 ⁻⁴	
			14	0.203	6.75 × "	1.42 × "	
	Cr-Mo-V (B14)	450	16	0.217	9.11 × "	1.63 × "	2.04 } 1.75 × 10 ⁻⁹
			18	0.242	1.28 × 10 ⁻⁷	1.70 × "	
			8	0.277	1.23 × 10 ⁻⁷	1.08 × 10 ⁻⁴	
			10	0.280	2.07 × "	1.76 × "	
		500	12	0.290	2.90 × "	2.20 × "	2.64 } 3.4 × 10 ⁻¹⁰
			14	0.304	3.80 × "	2.50 × "	
			10	0.211	7.81 × 10 ⁻⁸	1.48 × 10 ⁻⁴	
			14	0.247	1.52 × 10 ⁻⁷	1.90 × "	
Turbine Blade	13Cr	500	18	0.262	2.42 × "	2.53 × "	1.89 } 1.02 × 10 ⁻⁹
			22	0.269	3.30 × "	3.20 × "	
			8.5	0.184	1.09 × 10 ⁻⁷	2.95 × 10 ⁻⁴	
			12.0	0.230	2.41 × "	3.85 × "	
		450	15.5	0.245	4.73 × "	6.00 × "	2.64 } 3.4 × 10 ⁻¹⁰
			10	0.369	1.5 × 10 ⁻⁶	3.8 × 10 ⁻⁴	
			12	0.527	5.16 × "	4.2 × "	
			14	0.60	1.50 × 10 ⁻⁵	5.2 × "	
Turbine Rotor	Ni-Cr-Mo	450	10.0	0.263	3.88 × 10 ⁻⁸	4.0 × 10 ⁻⁵	1.76 } 6.1 × 10 ⁻¹⁰
			13.5	0.272	5.30 × "	4.8 × "	
			17.0	0.284	4.23 × "	7.5 × "	
			20.5	0.292	1.13 × 10 ⁻⁷	8.2 × "	
		500	8.0	0.305	9.15 × 10 ⁻⁶	6.0 × 10 ⁻⁵	2.20 } 7.8 × 10 ⁻¹⁰
			10.5	0.308	1.31 × 10 ⁻⁷	8.2 × "	
			13.0	0.320	2.08 × "	1.1 × 10 ⁻⁴	
			15.5	0.320	2.96 × "	1.56 × "	
	0.5Mo Mother Metal	450	10	0.197	1.575 × 10 ⁻⁸	3.6 × 10 ⁻⁵	2.80 } 2.4 × 10 ⁻¹¹
			12	0.207	2.12 × "	4.2 × "	
			14	0.221	2.77 × "	4.6 × "	
			16	0.267	5.34 × "	5.1 × "	
	0.5Mo Deposite Metal	500	9	0.279	4.47 × 10 ⁻⁷	3.9 × 10 ⁻⁴	2.71 } 1.3 × 10 ⁻⁹
			11	0.325	8.20 × "	4.3 × "	
			13	0.337	1.25 × 10 ⁻⁶	5.7 × "	
			14	0.341	8.85 × 10 ⁻⁸	3.9 × 10 ⁻⁵	
		450	17	0.351	1.50 × 10 ⁻⁷	6.0 × 10 ⁻⁵	3.07 } 2.6 × 10 ⁻¹¹
			20	0.370	2.68 × "	8.6 × "	
			10.0	0.327	1.47 × 10 ⁻⁷	7.6 × 10 ⁻⁵	
			12.5	0.375	3.75 × "	1.18 × 10 ⁻⁴	

$$\epsilon = C t^m$$

v_c = Creep rate after 2,000Hr

$$v_c = A t^{-n}$$

Fig. 4.1
Superheater Tube

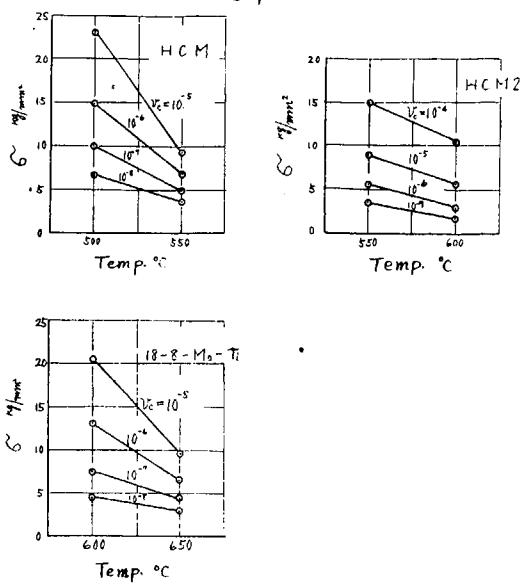


Fig. 4.2
Bolt

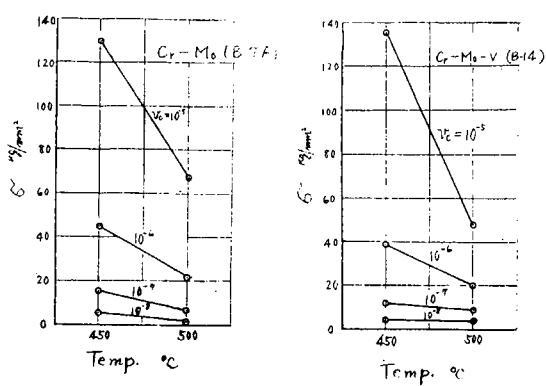


Fig. 4.3
Turbine Blade

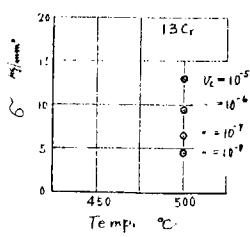


Fig. 4.4
Turbine Rotor

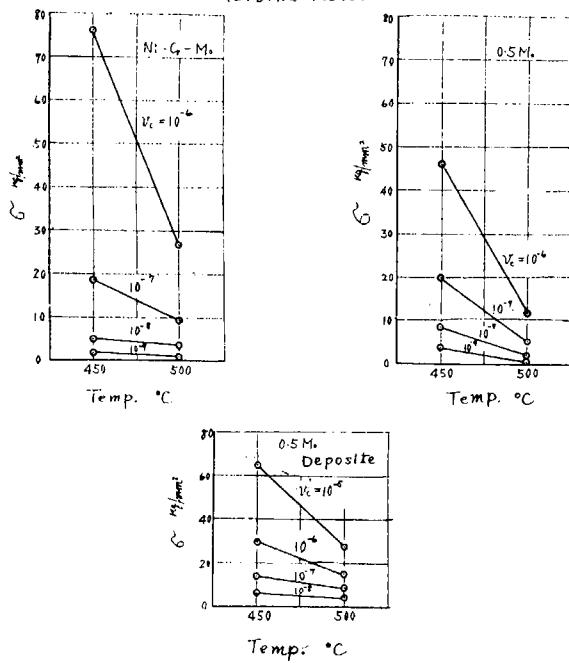


Fig. 4.5
Super heater Tube

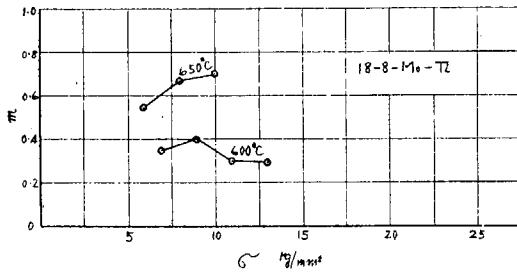
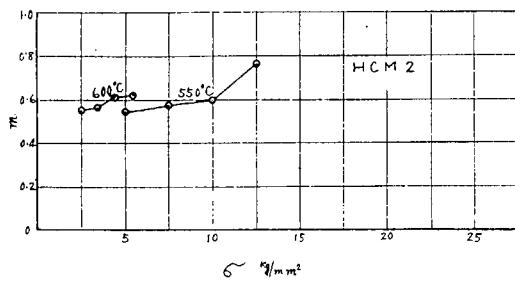
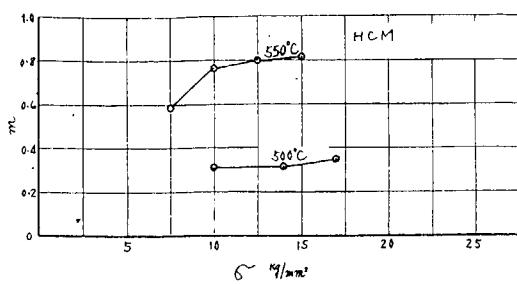


Fig. 4.6
Bolt

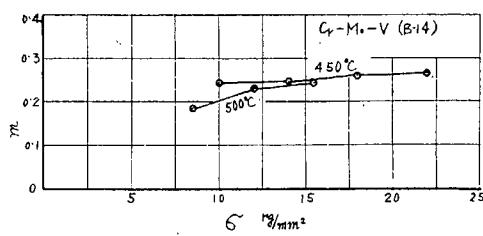
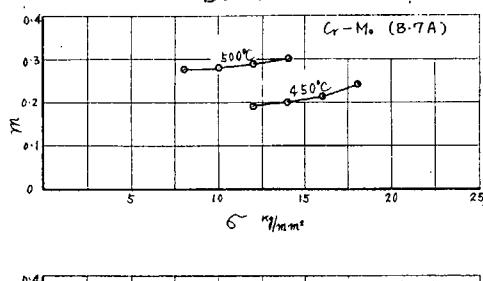


Fig. 4.7
Turbine Blade

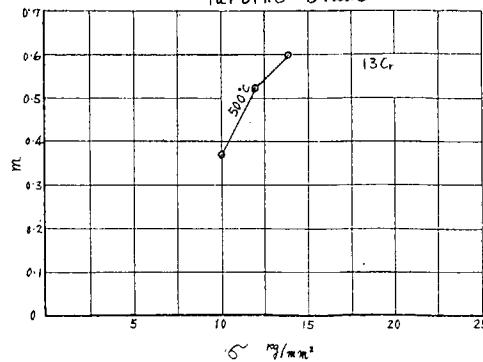


Fig. 4.8

Turbine Rotor

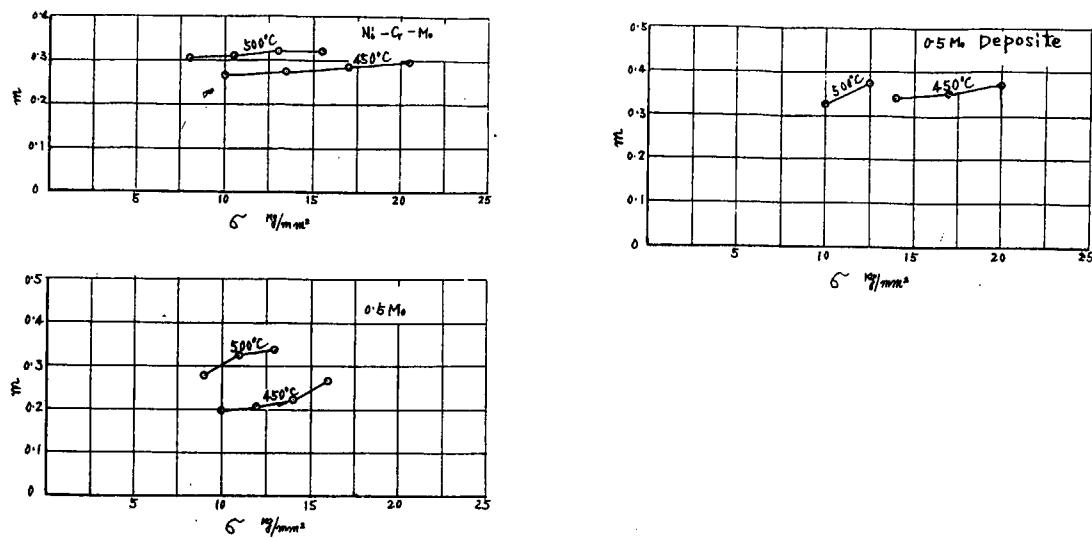
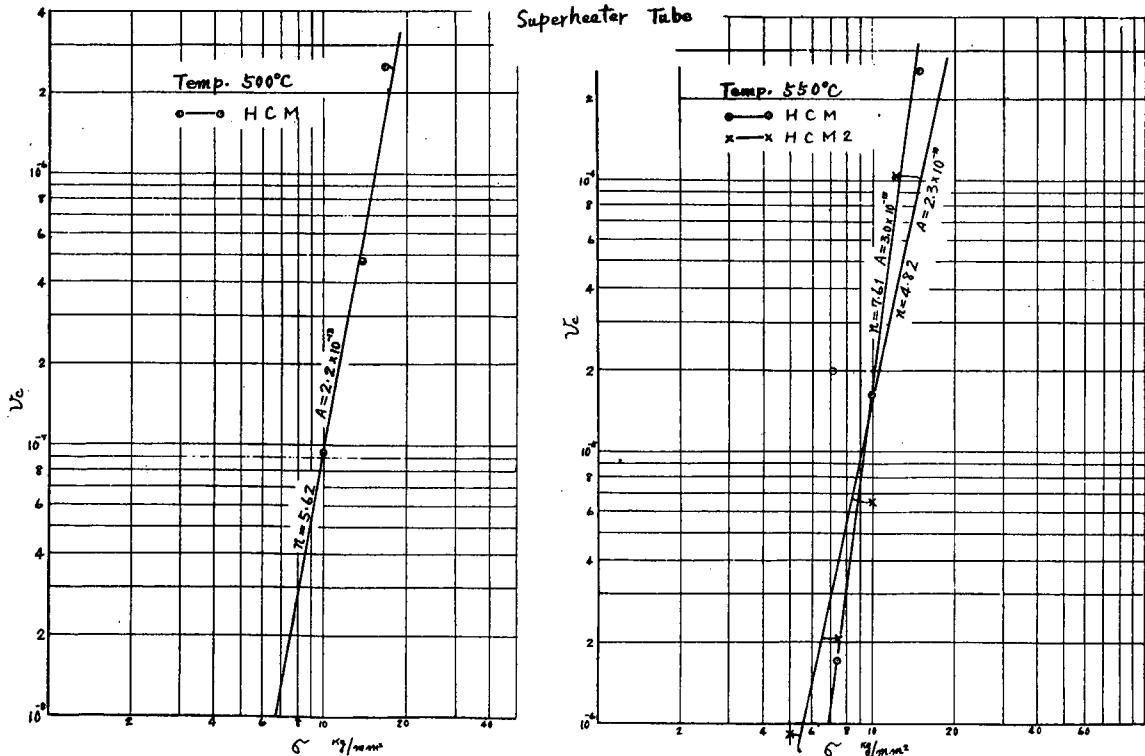
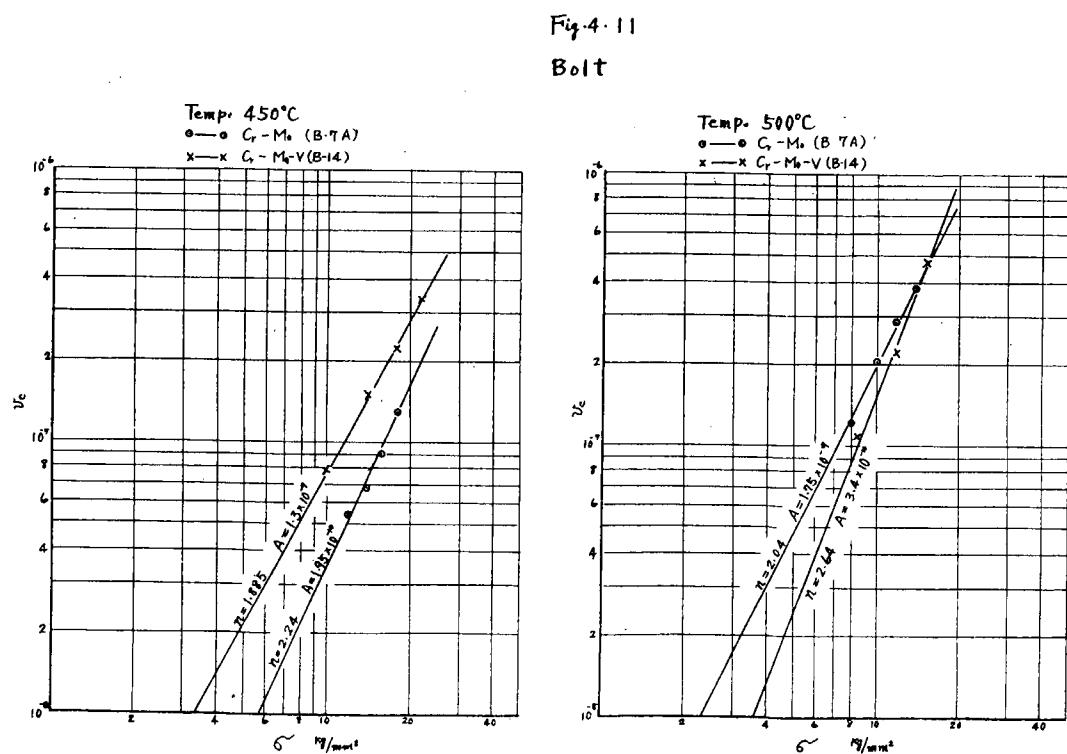
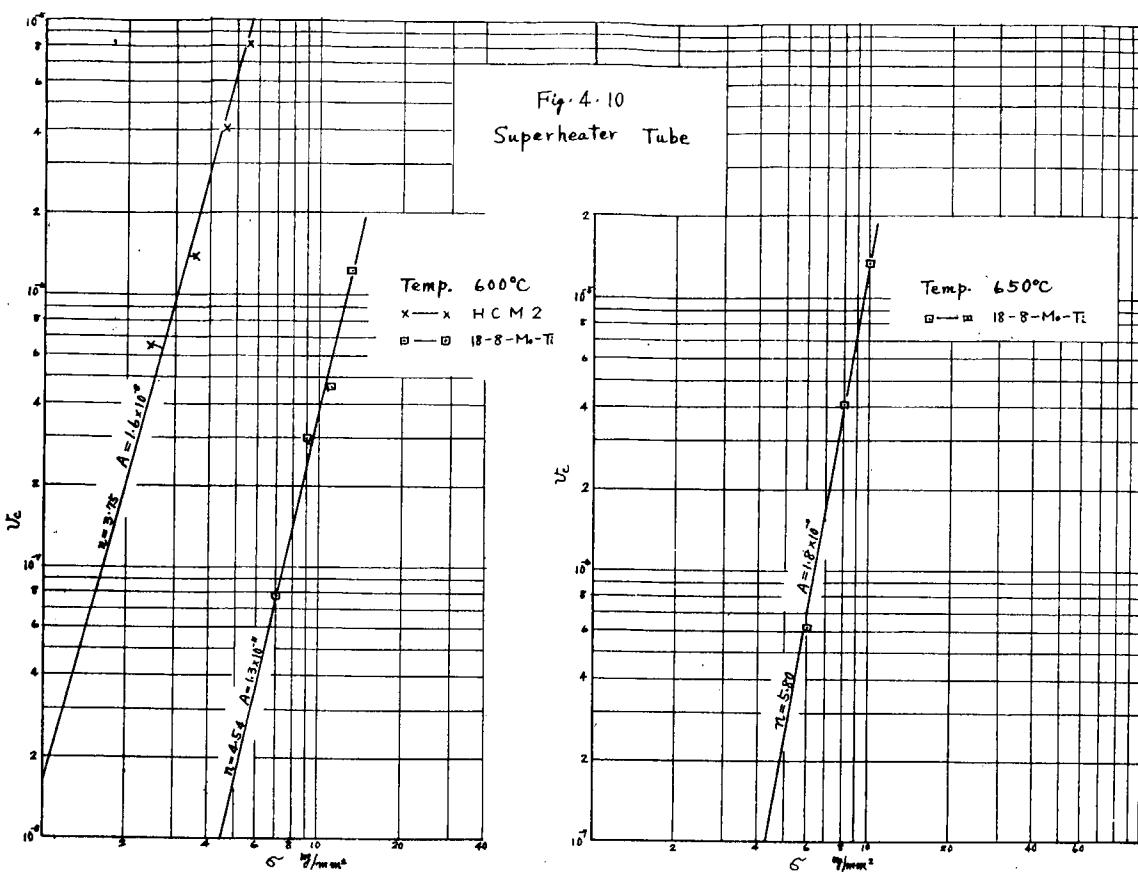
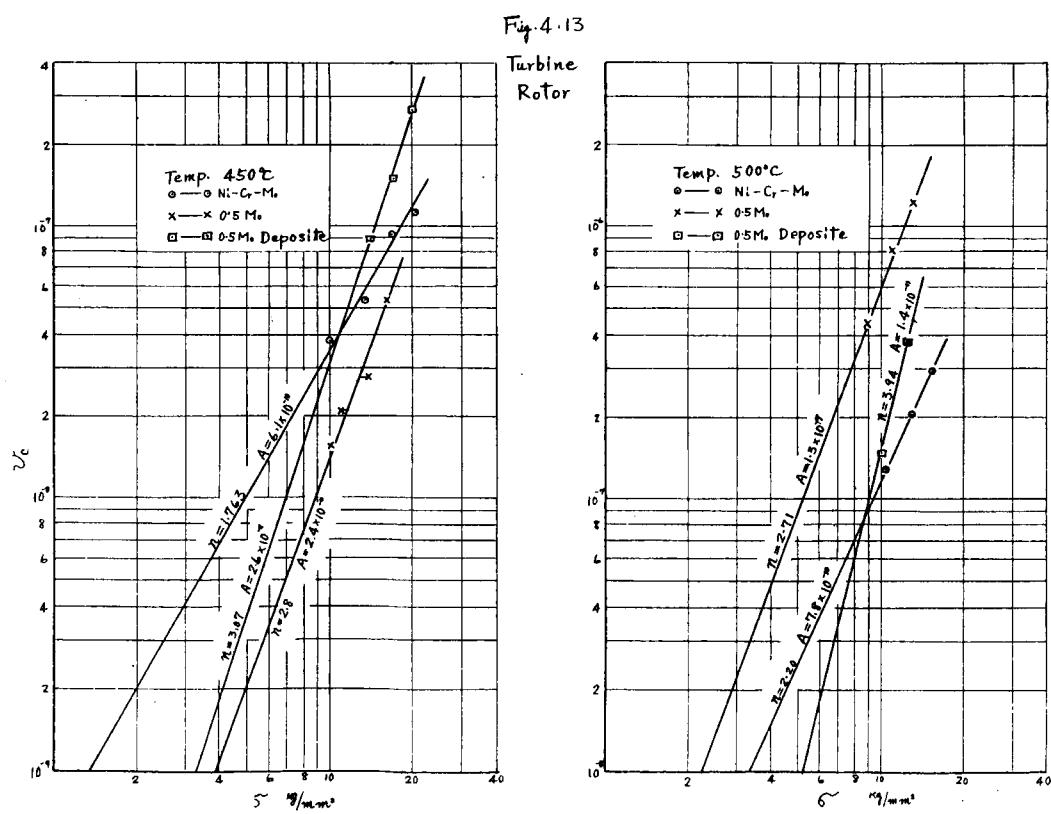
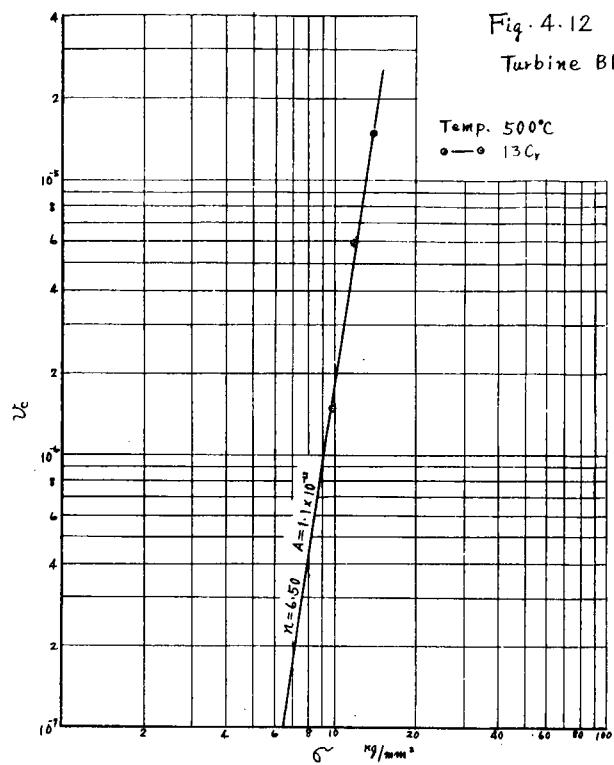


Fig. 4.9

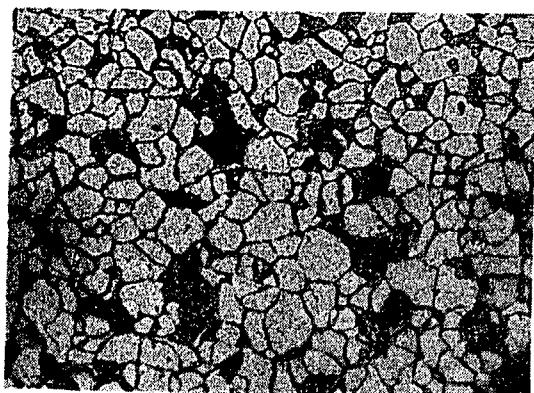
Superheater Tube





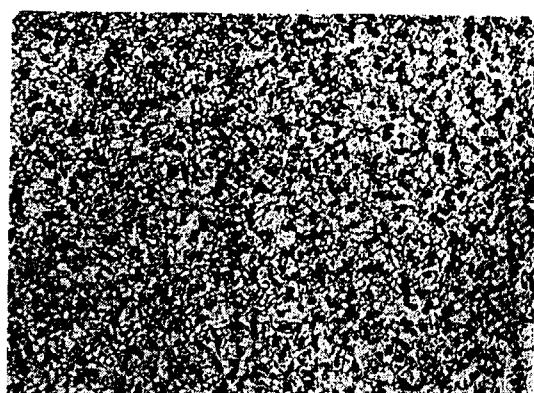


第4・14図
過熱器管材



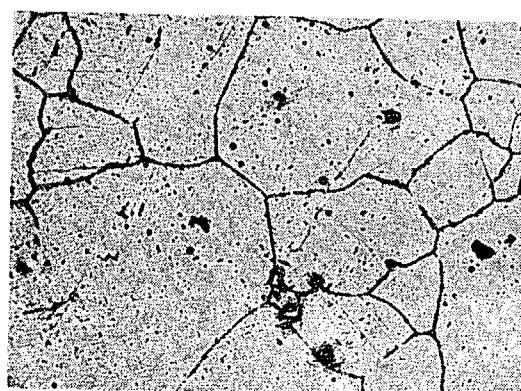
H C M

$\times 300$



H C M 2

$\times 100$

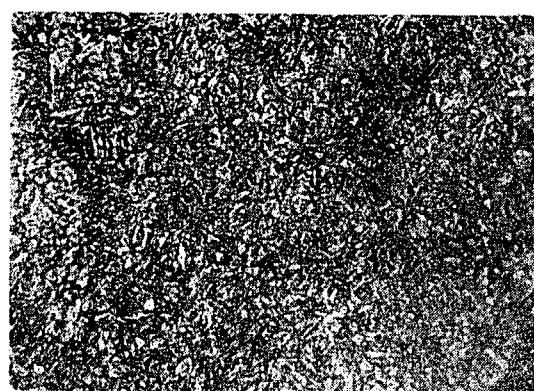


18-8-Mo-Ti
(N A S - 8 4 E)

$\times 300$

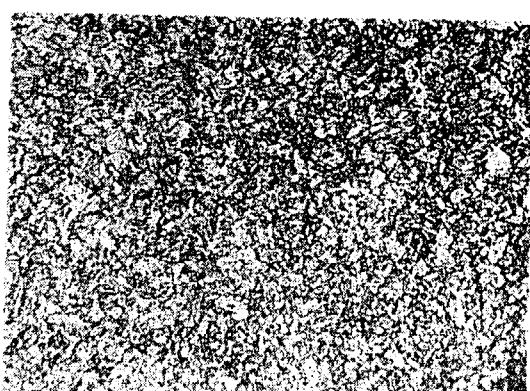
第4・15図

ボルト材



C r - M o (B 7 A)

$\times 300$

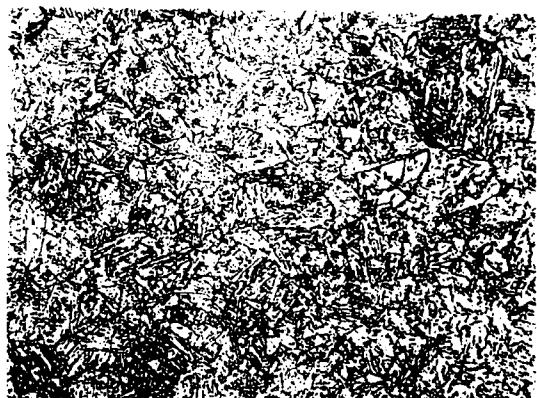


C r - M o - V (B 1 4)

$\times 300$

第4・16図

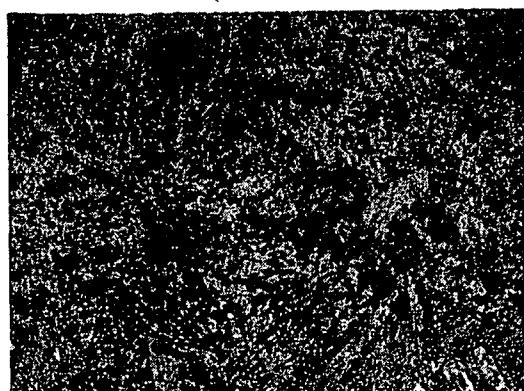
ケーピン翼材



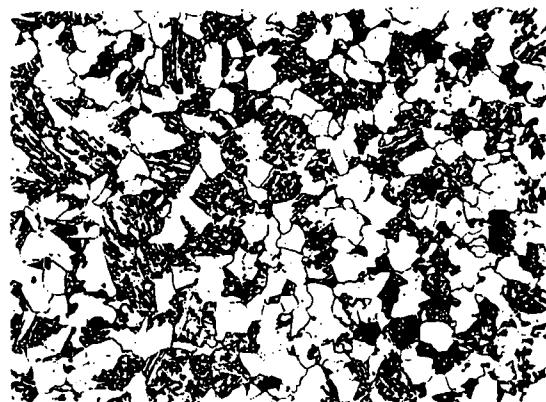
13Cr ×500

第4・17図

タービンローター材



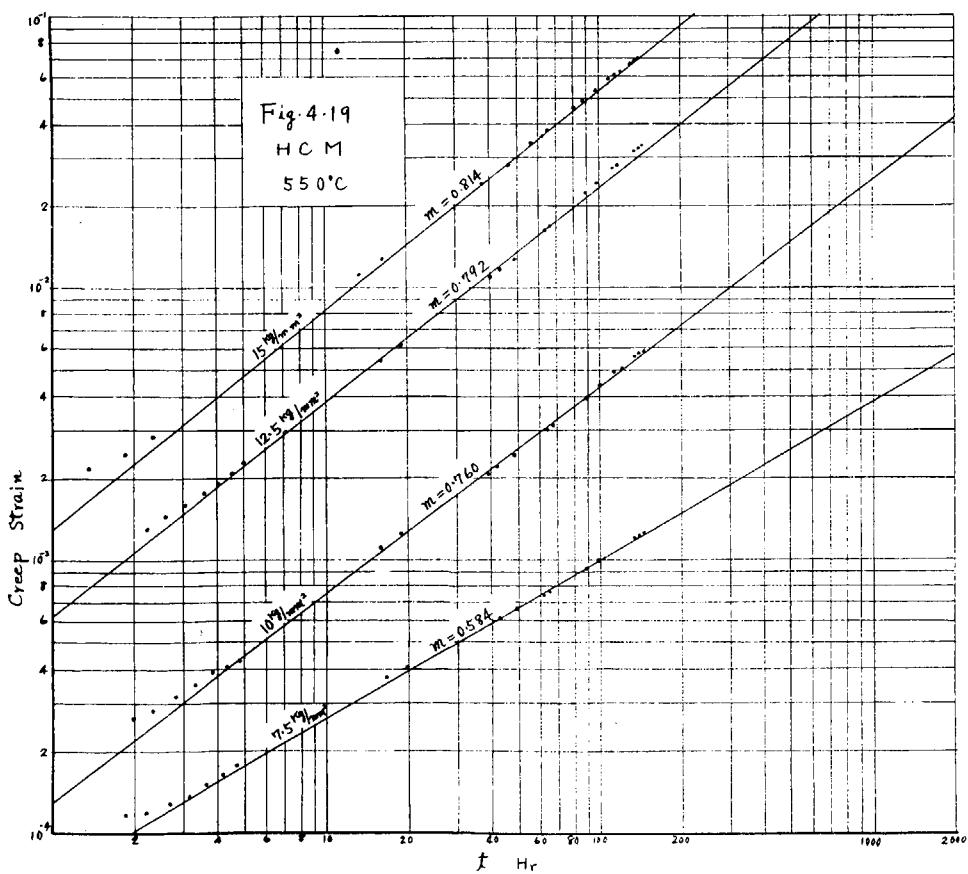
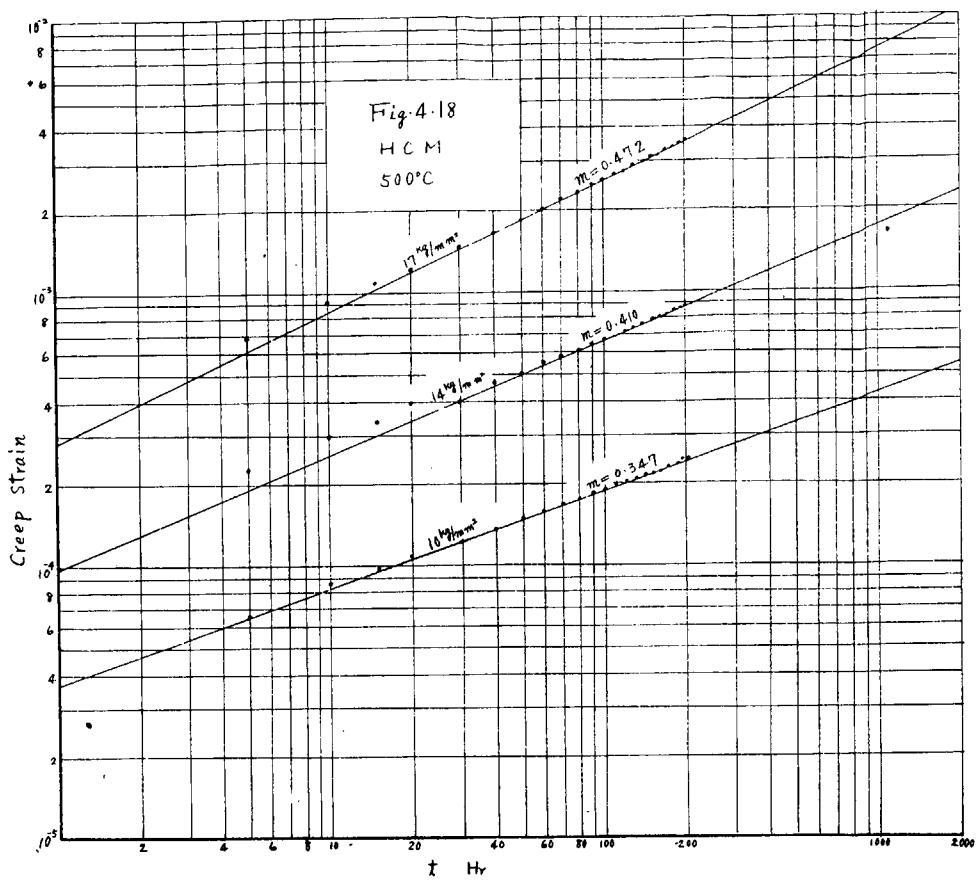
Ni-Cr-Mo ×300

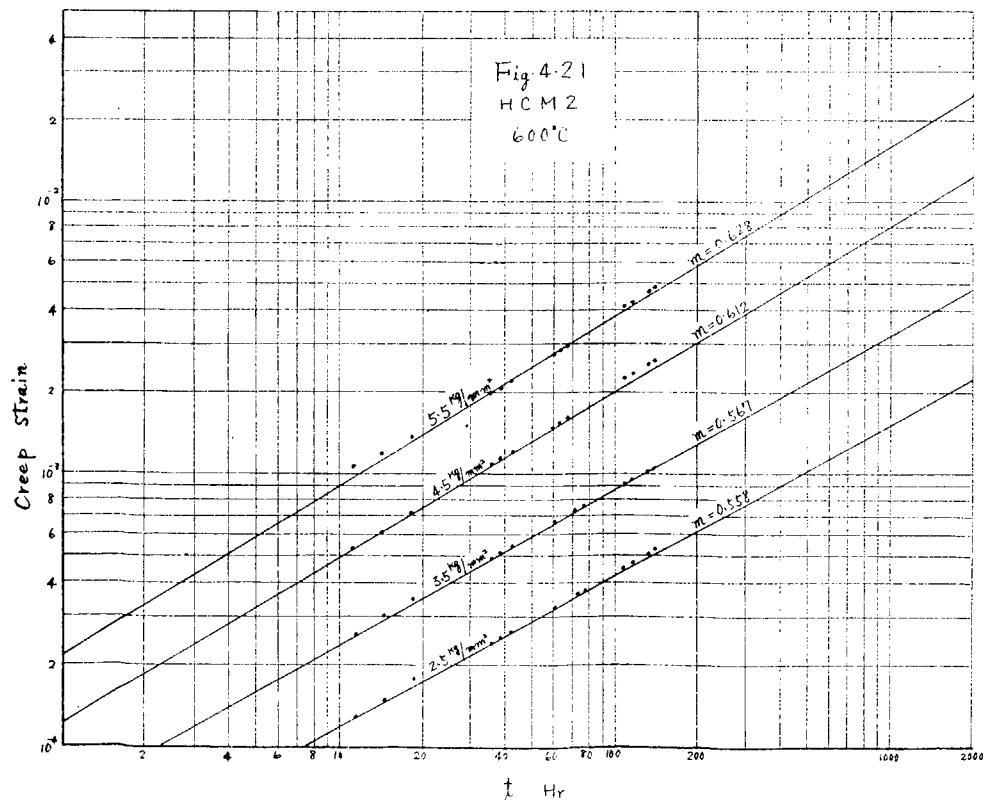
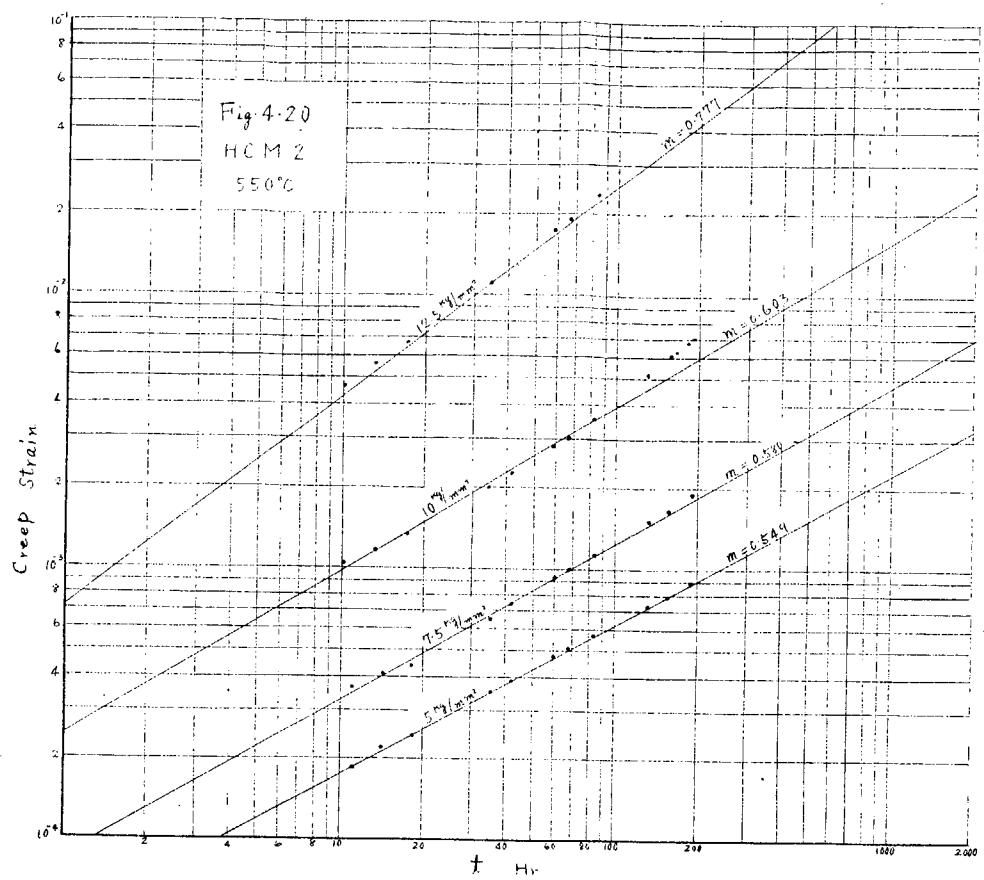


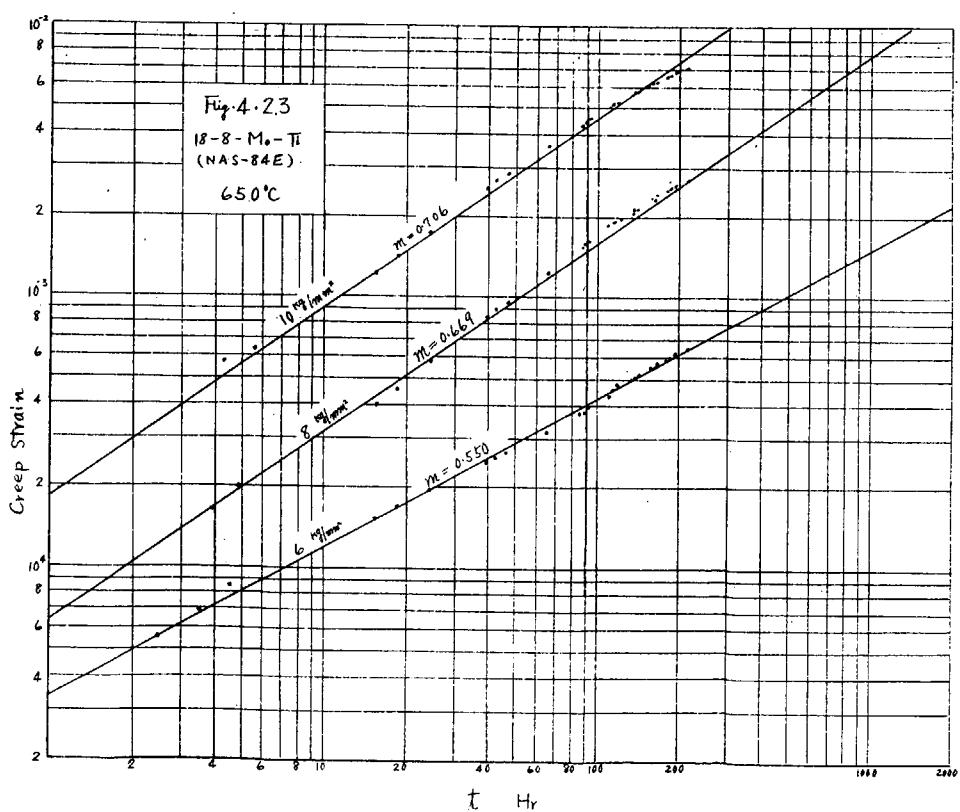
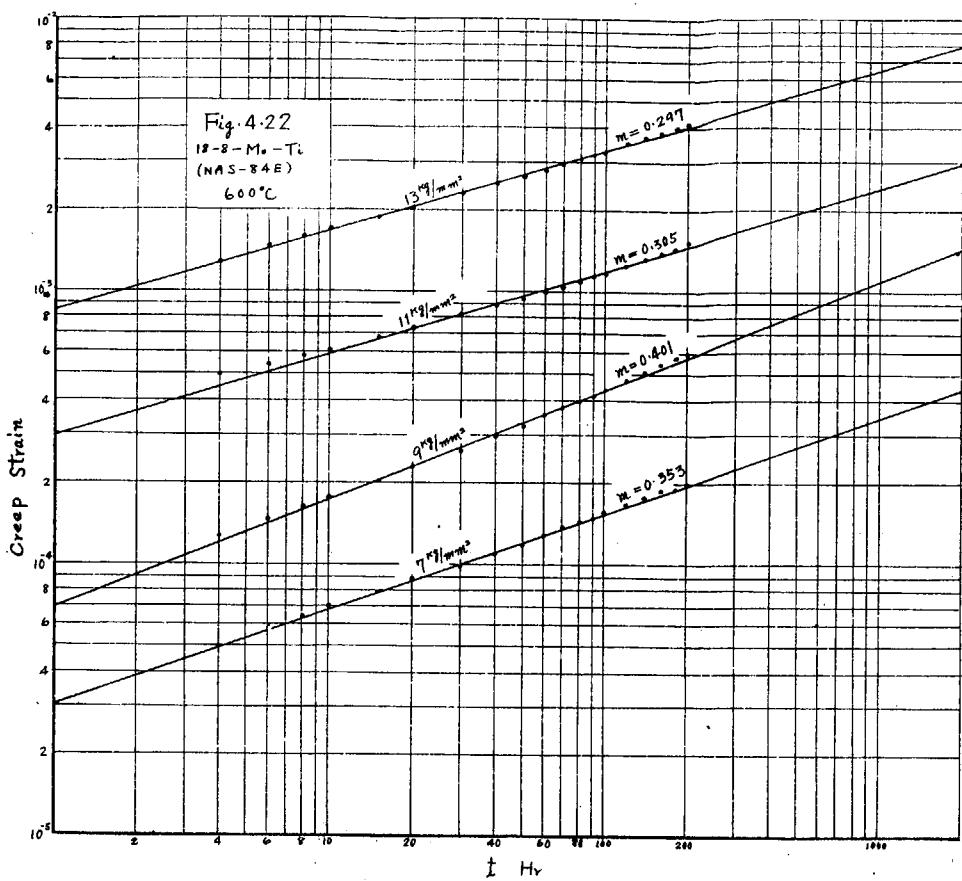
0.5Mo母材 ×100

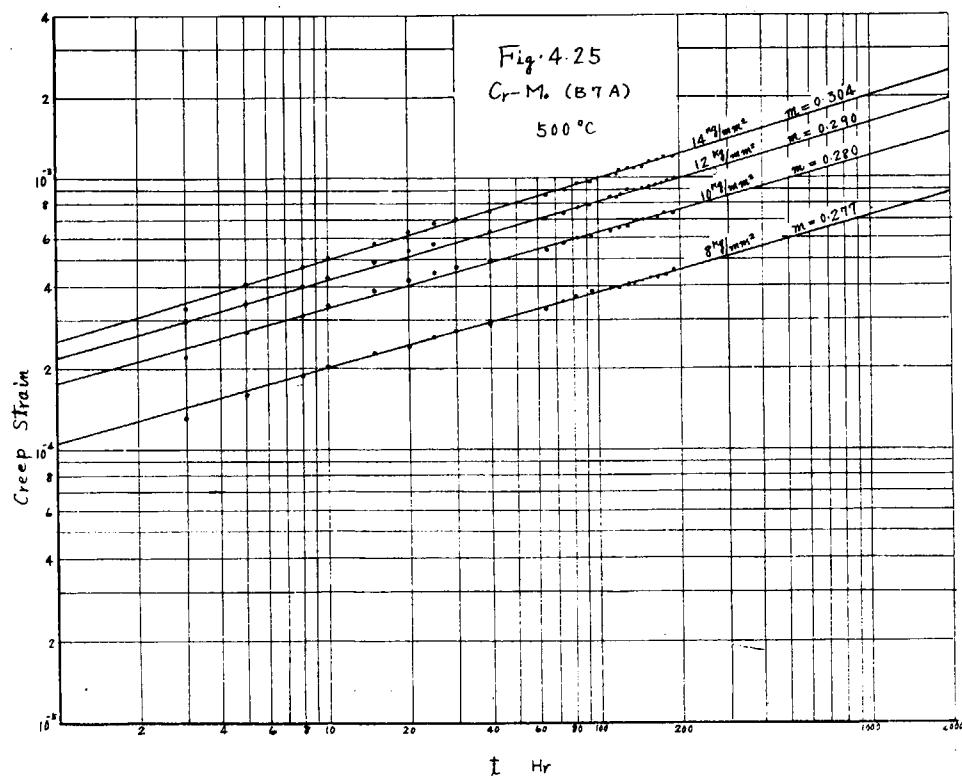
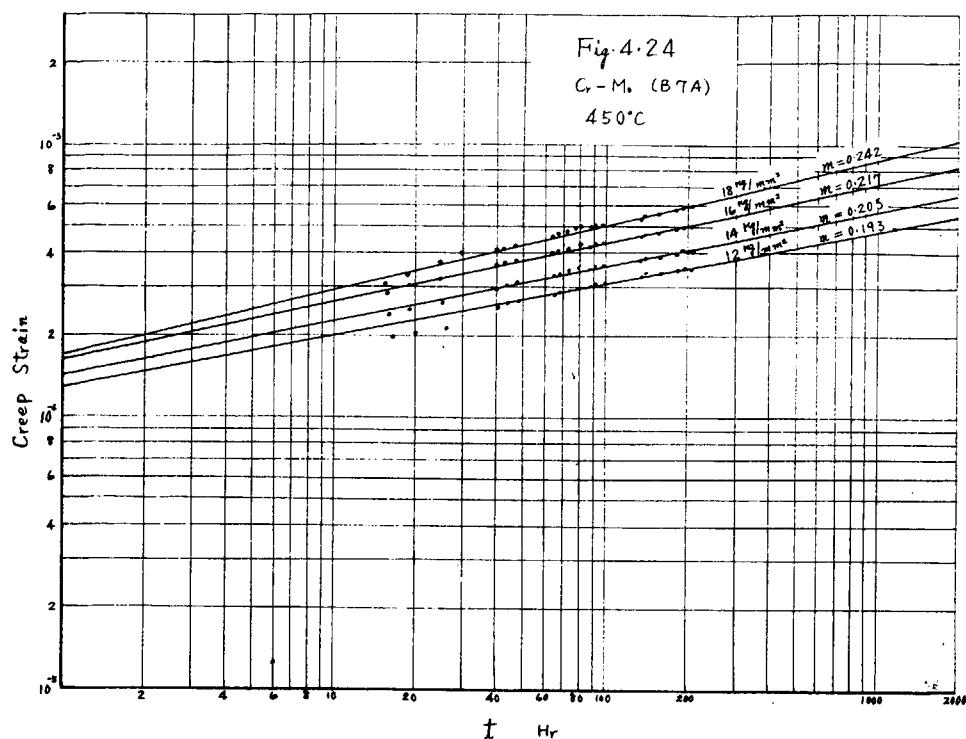


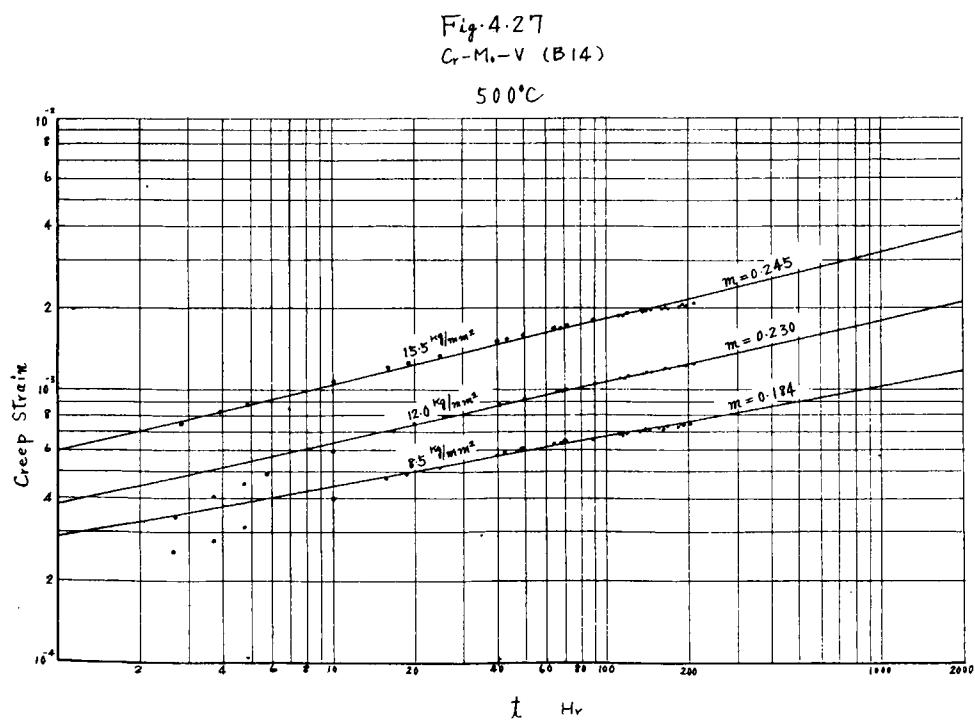
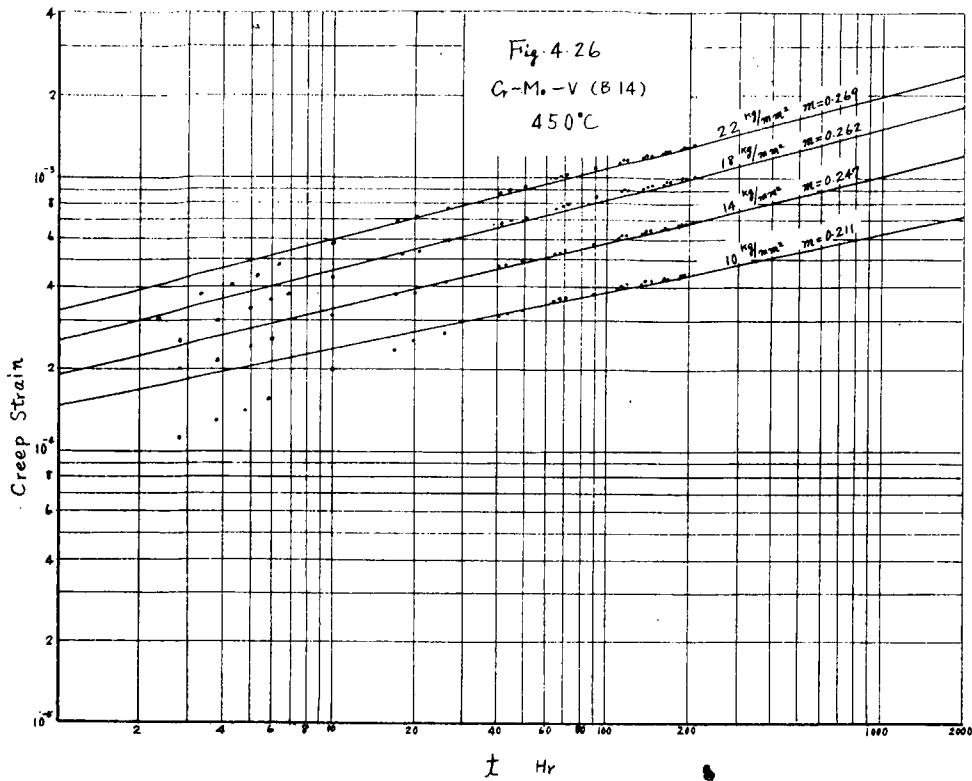
0.5Mo溶接部 ×100

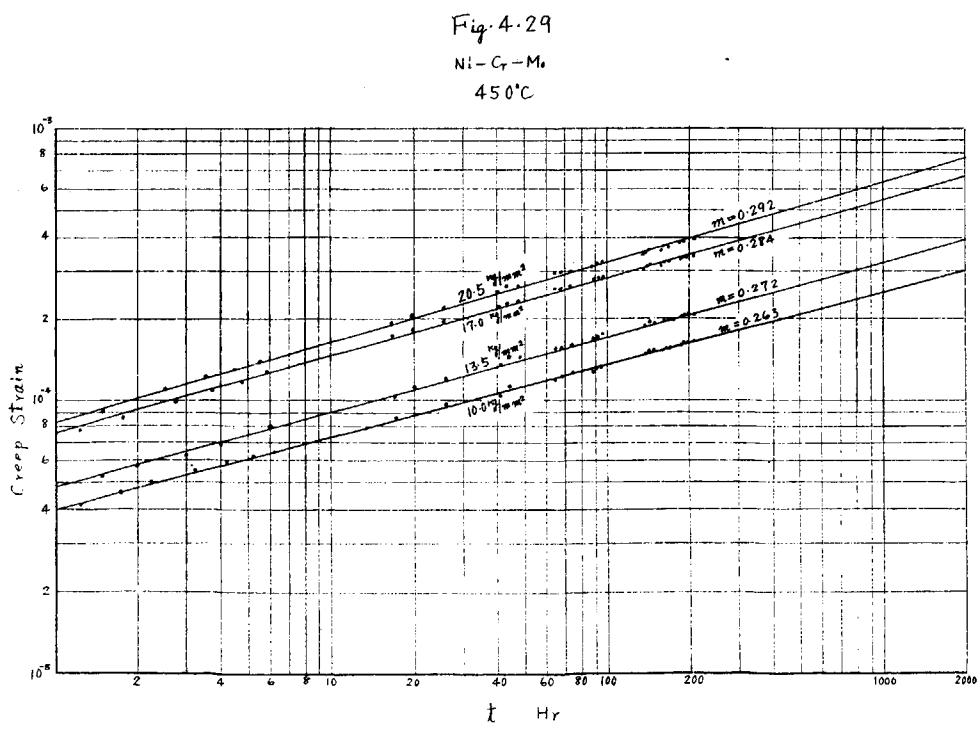
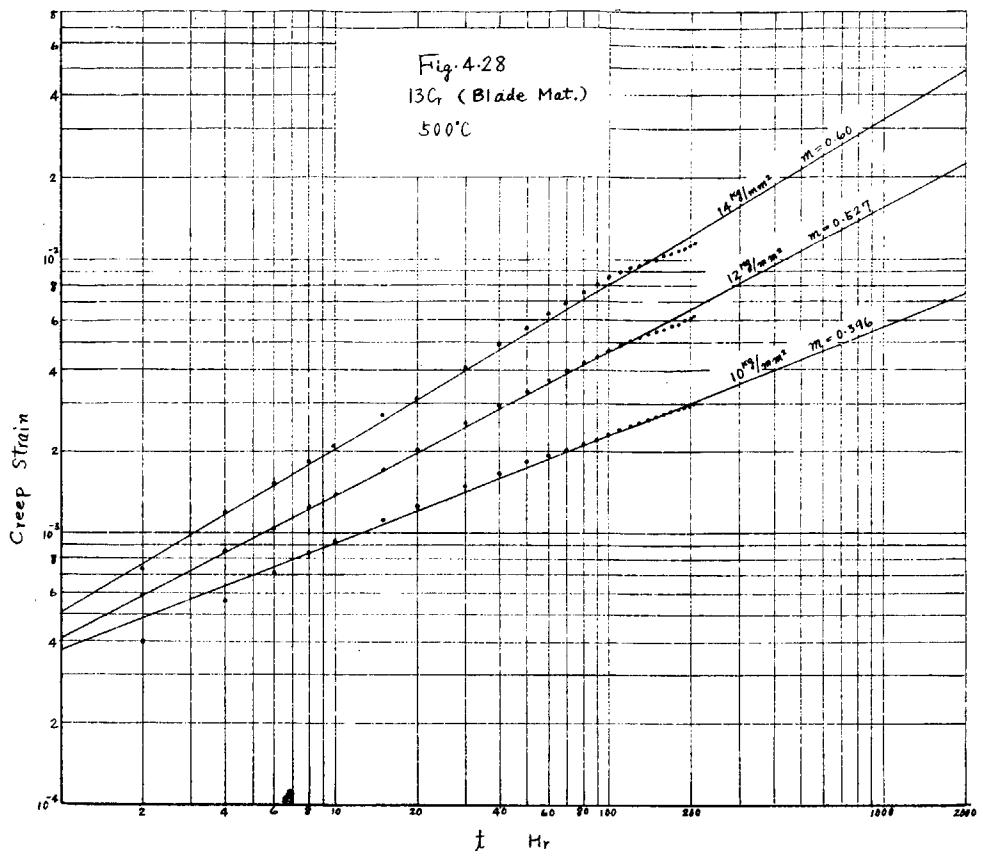












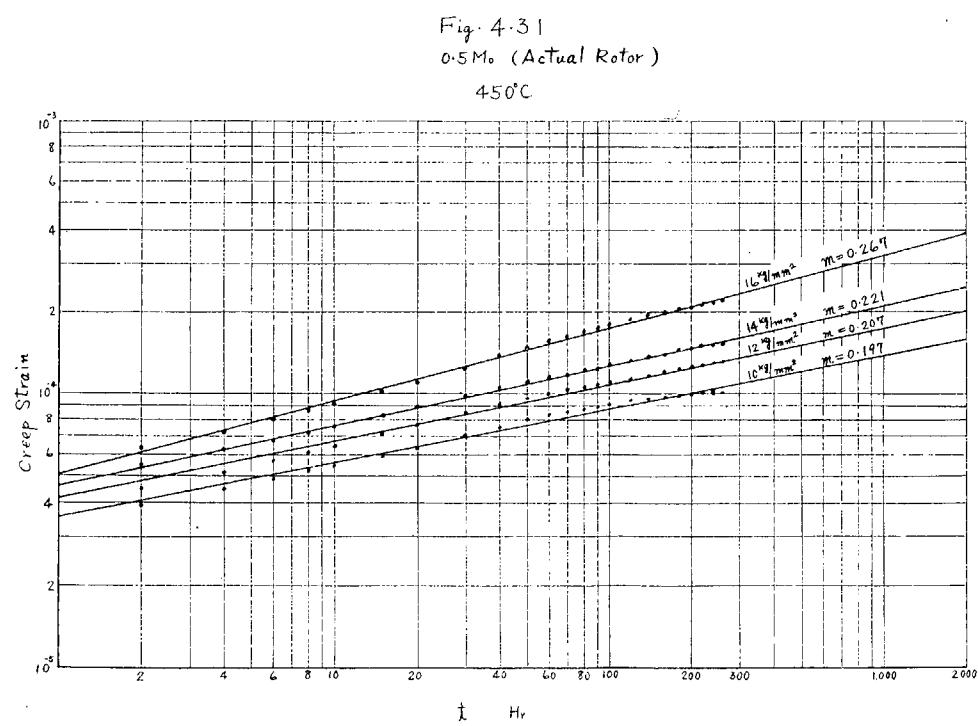
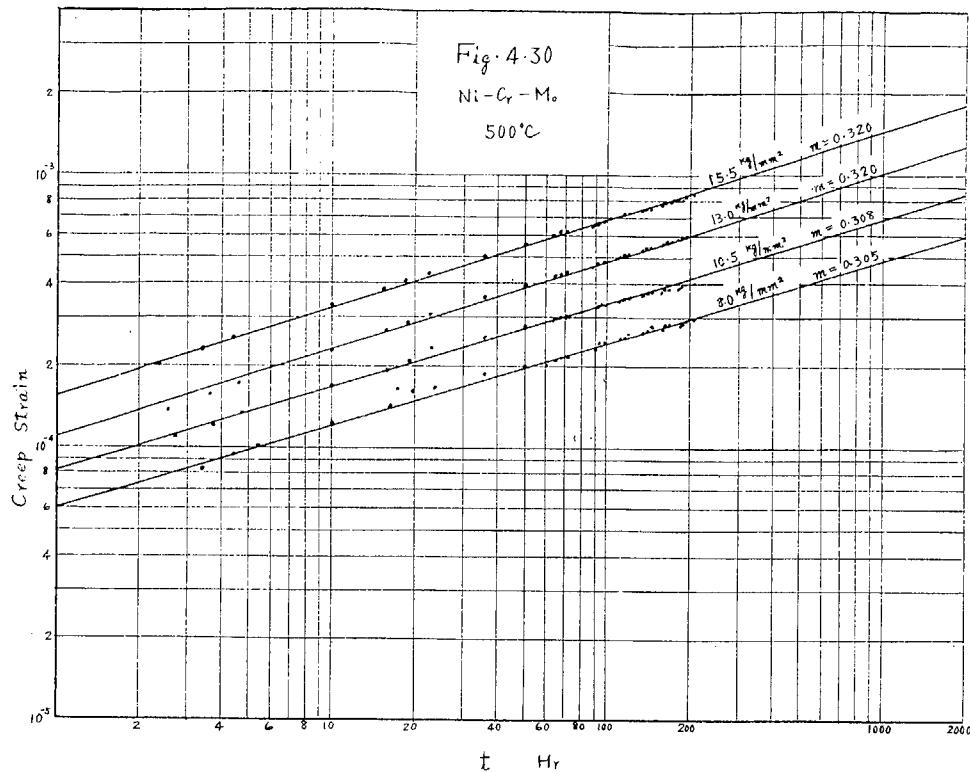


Fig. 4.32
0.5 M₀ (Actual Rotor)
500°C

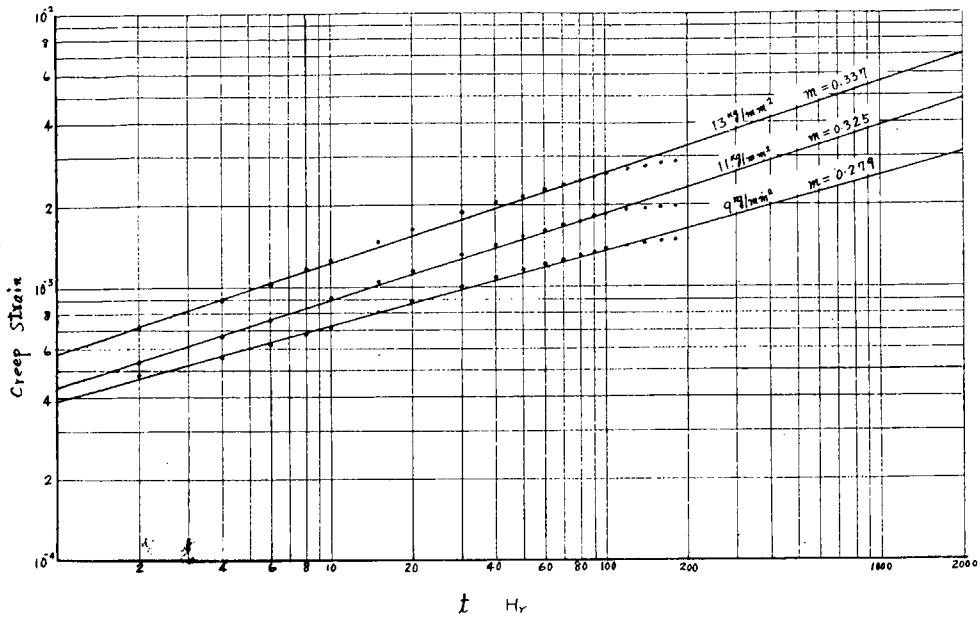
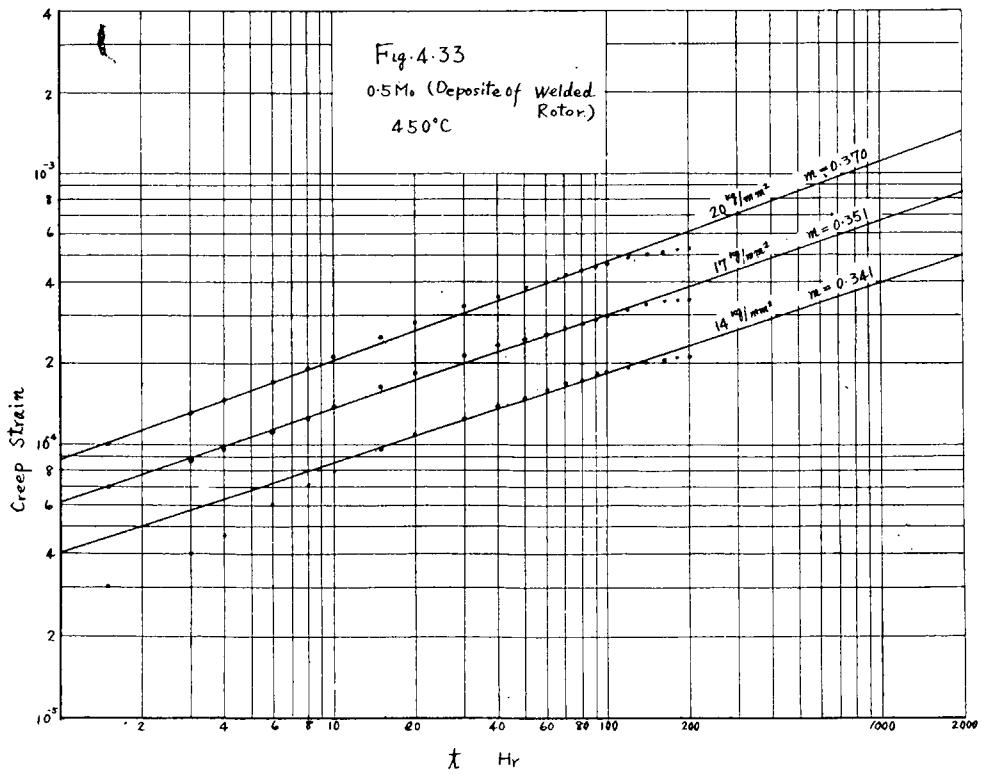
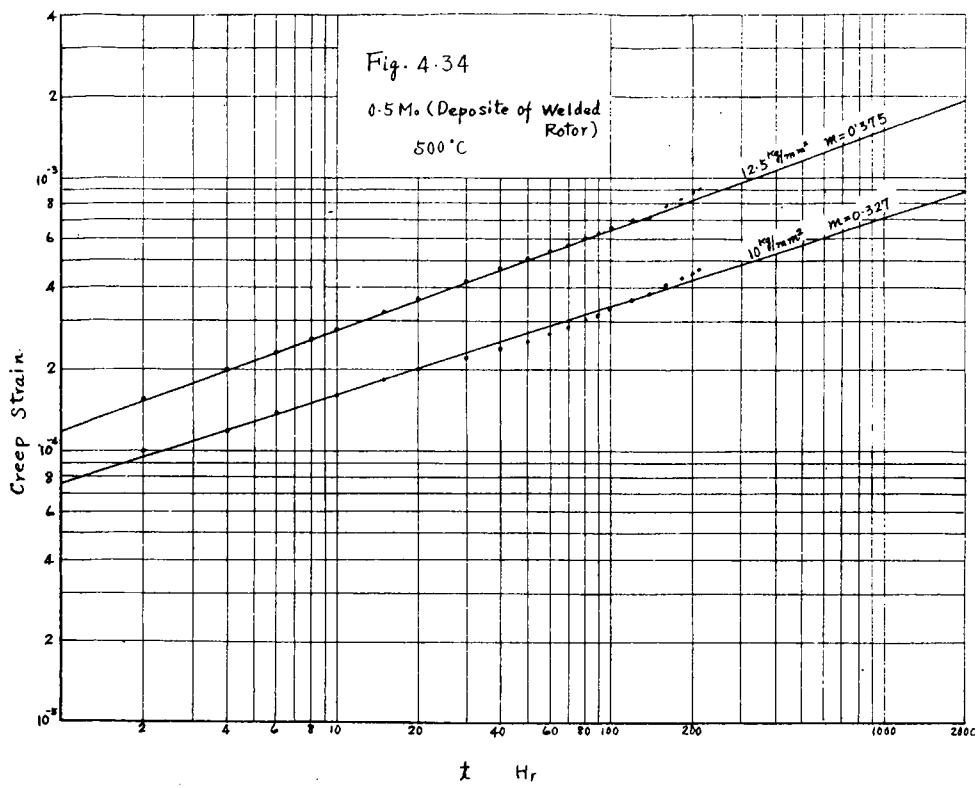


Fig. 4.33
0.5 M₀ (Deposite of Welded Rotor)
450°C





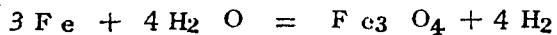
第二章 蒸汽による腐蝕に関する研究

(1) 研究の目的並びに経過

近年ボイラー・タービン等に於ける使用蒸汽の高温高圧化に伴ひ、発電用プラント材料の事故も漸増する傾向にある。特に大型鉄鋼品に亀裂が発生し易いので、各電力会社より譲渡された蒸汽分離器の廃却品に就いて、顕微鏡検査、引張、衝撃、屈曲、疲労等の試験を行ひ、又タービン車室、弁類、管類、リペット等の破損品についても組織の変化を調べた結果大凡次の事柄が明かとなつた。対称となつた材料の使用条件は、蒸汽温度 $320 \sim 480^{\circ}\text{C}$ 、蒸汽圧力 $20 \sim 50 \frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$ で、延使用時間 $20,000 \sim 100,000$ 時間であつた。大部分は蒸汽温度 450°C 、蒸汽圧力 $40 \frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$ 、使用時間 $65,000$ 時間である。

- (i) 大型鉄鋼品の場合、亀裂の発生位置並びに形状は類似してゐる。
- (ii) 鉄鋼品に限らず蛇腹管、ヘッダー、鋸、蒸汽管等の鍛造品でも、破損品は例外なく脱炭又は異常組織を呈してゐた。
- (iii) 亀裂の通路は鉄物上の欠陥と無関係であつた。
- (iv) 蒸汽と接触する内側は外側に比べて、衝撃値、屈曲値、疲労試験値が低い。
- (v) 900°C で焼鈍すれば、衝撃値は殆んど恢復するが、屈曲値は僅かに、又疲労試験値は全く変化しない。

以上の事実から、直接の原因は熱応力であらうとも、蒸汽に依る材料の脱炭、変質が亀裂発生の根本原因となつてゐると推定され、蒸汽と鋼材の反応の結果生成した水素の影響が大きいと見做された



水素が鋼材中に侵入し、鉄格子と介入型の固溶体を作つて鋼を硬化せしめ、更に鋼材内部でセメントイト或は他の非金属化合物と反応し、 CH_4 や H_2S の如き大分子のガス状化合物を生成し、これが外部への逃散困難で、粒界内に蓄積して大きな内圧を呈し、鋼を脆化せしめるることは、アンモニヤ合成に於ける触媒塔の材料の破損の原因として、古くから取上げられ、相当詳細な研究が行はれてゐるが、蒸汽の分解によつて生じた水素の作用に関しては、上記の純水素の場合から類推されてゐるに過ぎず、同時に出来る酸化物皮膜の保護作用の程度、他のガス反応の可能性、発生した水素の中鋼材内に侵入する部分の割合等に就いては、殆んど知られてゐない。そこで、蒸汽に依る鋼材の変質の原因を明かにし、首題の材料選定の基礎資料を得ることを目的として本研究に着手した。尙蒸汽による単純な酸化現象に関しては H. L. Solberg 等⁽¹⁾ の詳しい研究があるので計画から除外した。

此の問題には可成り複雑な因子が含まれてゐるので、適當な試験条件及び方法を先づ決定する必要があり、既に実施した常圧高温蒸汽による実験結果、水素脆性に関する文献、C. A. Zapffe の論文⁽²⁾等を参照して、次の様な測定項目を定め先づ軟鋼に就いて基礎的な実験を行ひ、その結果に基

(1) Potter, Solberg, Hawkins Trans. of A. S. M. E
P. 725 (1937) P. 303 (1942)

より分析

水素による実験：

ポンベを水素源とし、300～350℃に加熱したPdアスペスト及びシリカゲルを通してO₂及H₂Oを除去、耐圧100kg/cm²、最高温度600℃で±5℃内に調節できた。

(3) 研究結果

(i) 純水素による実験

添附の報告に詳述した様に、脱炭、比体積の増加、機械的性質の低下、内部割れ、水素及びメタシガスの包蔵等何れも内、外國の文献を裏書きする結果が得られた。

(ii) 蒸汽による試験

蒸氣も鋼材と反応すれば水素を発生するがその水素は(1)で得た様な純水素のatmosphereの場合と同じ様な挙動をするか否かが、研究に於ける最大の関心事であつたが、試験の結果傾向としては、これを肯定する答を得た。然してこの様なメカニズムによる脆化の進行速度は遙かに遅いこと、又異つたガス反応も同時に起るらしいことが判明した。

供試材質並びに試験条件は第1表に示した。鋳鋼は加工前に900℃で5hr加熱後24hr炉冷して焼鈍し、12本の試片は、硬度、組織、成分の上から均一性を確認した後試験に供した。腐蝕試験は同時に6本の試片を処理できる。測定項目並びに試験条件は、軟鋼についての基礎試験の結果、試験時間を約2倍とした他は他の材質に就ても、これを踏襲した。

成分分析及顕微鏡検査の結果、試験した何れの材質も蒸氣処理後に脱炭、異常組織等認められなかつた。實際の場合、事故が起るのは普通6000時間程度使用した後であるから、この実験での蒸氣温度550℃は、通常の軟鋼の使用温度限界400℃よりやゝ高いとはいへ、300～600時間程度では組織の変化が起らぬのが当然であらう。機械的性質の変化及び包蔵ガス分析値を第2表に示した。

常温引張試験値は長時間加熱の影響で、拡張力の僅かの低下と、伸び及絞りの多少の増加を示す程度であつた。以上は、水素に依る実験結果と比較して、隔段の差がある。

高温引張試験では、何れの材質も相当の性質の低下がみられるが、未だ合金鋼と普通鋼、軟鋼と鍛鋼の差はこの程度の時間では、明確でない。常温引張と高温引張との結果の差違は、水素の析出の為めと思はれるが、何れにせよ實際の使用温度に於ける機械的性質が低下する事実は注目すべきである。

透過ガス分析値は鋳鋼の場合を第4表及び第4図に、ガス透過速度と時間との関係を鍛鋼と鋳鋼について比較して第5図に夫々示した。尚C r-Mo鋼の場合は500時間目に僅か2ccの水素を得たのみであつた。

普通鋼は何れも透過ガス中にH₂、CH₄、CO、CO₂を含み、水素による内部脱炭が起ることを示したが、その速度は純水素atmosphereの場合の5.8cm³/100cm³·hrに比す

れば問題にならぬ程小さい。常温機械的性質や組織の変化に於ける蒸氣と水素との差違が著しいのも肯ける。

水素の場合と異なる点は、CO, CO₂等が透過することであるが、COに関してはNaumannの報告があるが、CO₂に関しては、文献が見当らない。その生成過程は今後の研究課題であるが、恐らく内部酸化反応によるものと推定される。

包蔵ガス成分も透過ガスの場合と同じで、水素含量が増加して居り、内部に於ける脱炭反応を裏付けるメタンも含まれてゐる。

匍匐破断試験結果（第3図）は実験点が少ないので参考程度にとどまるが、蒸氣処理でやゝ性質が低下してゐる様に思はれる。

大型錫鋼品に破裂が起り易い原因として、均一組織が得られないことや、完全焼鈍を行い難い点が挙げられるが、蒸氣の作用に対して本質的に鍛鋼より弱いか否かは判定し難い。第5図に示した両者の水素とメタンの透過速度の相違は、この点を明かにする手掛りとなるであらう。

(4) 結論

短時間で現象を完全に明かにすることは困難であるが、蒸氣に依る鋼材脆化のメカニズムは水素に依る脆化の場合と略同一と見做されること、だがその進行速度は前者の方が極めて遅いことが明確となつた。

ガス透過速度と時間との関係が鍛鋼と錫鋼で著しく相違する事実から両者の蒸氣に対する性質に根本的な相違があると思はれる。

低クロム・モリブデン鋼も600時間程度では、軟鋼に比べて機械的性質の上にそれ程相違が表はれないが、蒸氣処理後の水素含量やガス透過量が極めて少いことは、実際に事故が起る様な長時間の後には可成りの差が出来ると考へられる。

本研究が純度の高い蒸氣に就いて行はれたのに鑑み、今後は蒸氣中に不純物を投入し、或は熱応力を加かせる等して、酸化保護皮膜を破壊し、脆化を促進させる必要が認められる。

Table 1. Test condition and tested materials

Mark	Kind of Sample	Constituents %					Test condition			Notes	
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Temperature °C 1250	pressure 1/2 atm	
M ₁	0.26	0.22	0.50	0.012	0.019	—	—	—	550	50	Steam stopped 7 times on the way.
	0.19	0.03	0.48	0.018	0.022	—	—	—	450	50	
	Steel	“	“	“	“	—	—	—	550	50	
M ₂	0.39	0.30	0.50	0.04	0.023	—	—	—	500	50	Anealing at 900°C 5 hrs' heating 24 hr. furnace cooling
	Cast Steel	0.21	0.39	0.74	0.011	0.010	—	—	550	50	
C	Wrought Steel	0.26	0.36	0.49	0.012	0.015	1.07	0.22	550	50	Steam stopped for 48 hr. on the way
	Steel	—	—	—	—	—	—	—	—	720	

Table 2. Change in mechanical properties and gas contents by exposure in steam.

Mark of sample	Treatment	Tensile test				Constituents of occluded gas in steel							
		At room temperature	At 550 °C	Tensile strength kg/mm ²	Elongation %	Reduction in strength area %	Elongation %	Reduction in area %	Total H ₂	H ₂	C H ₄	C O ₂	C O
<i>M</i> ₁	Original												
	Steam treated												
<i>M</i> ₂	Original												
	Steam treated	4 2.1	4 6.4	5 5.6	2 0.76	6 0.8	6 2.2	1 2.49	8.43	2.03	1.98	1 5.10	
<i>M</i> ₃	Original												
	Steam treated	4 2.5, 3 0.6	4 6.4, 4 9.2	5 9.9, 6 3.0	2 0.26 1 8.12	2 7.2, 3 5.2	36.13 0.4	3.9 4.6, 4.8	2 9.6, 5.8 2	0.4 9.0, 3.9	0	0	
<i>M</i> ₄	Original	6 0.4	3 3.6	3 8.4	2 5.82	2 9.2	4 1.0	1 4.3	0	0	0	0	
	Steam treated	5 3.6, 4 9.0	3 6.0	5 1.3, 5 0.5	2 4.77	1 4.0	1 5.1	1 4.81	3.85	5.48	0.96	3.59	
C	Original	5 1.9	3 1.2	3 5.5	2 9.9	2 8.0	2 8.8	0.56	0.56	0	0	0	
	Steam treated	4 7.2	3 6.0	4 3.3	2 4.2	2 0.0	1 6.8	1.02	0.35	0.33	0.80	1.83	
CM	Original	8 7.0	1 9.2	4 2.7	4 9.3	3 2.8	6 1.4	0.42	0.42	0	0	0	
	Steam treated	7 7.3, 7 1.0	2 4.8, 2 3.6	4 8.1, 5 0.8	4 6.4	2 1.2	5 1.3	0.91, 0.67	0.73, 0.67	0.46, 0	2.65, 0	0.09, 0	

Table 3, Creep rupture value of original and steam treated steels.

A. Conventional cast steel.

	Mark of sample	Stress, σ_{kg/mm^2}	Time hr	Elongation %	Reduction of area %	notes
Original sample	5	10	386.3	26.0	22.8	Ruptured on the gauge mark.
	4	12	111.5	22.4	27.5	
	6	9	840.0	30.0	31.4	
Steam treated sample	2	10	480.2	35.2	26.0	
	3	9	556.0	17.2	19.9	
	1	12	44.0	22.0	27.7	

B. Mild wrought steel.

	Mark of sample	Stress, σ_{kg/mm^2}	Time hr	Elongation %	Reduction of area %	notes
Original sample	A	7	779.5	8.4	7.9	Ruptured on the gauge mark.
	B	10	29.6	94.8	71.0	Ruptured near the gauge mark.
Steam treated sample	C	7	432.2	60.0	48.2	"
	D	5.6	1778.7	6.0	5.25	Ruptured on the gauge mark

Table 4. Penetration of gases through cast steel being exposed in steam.

Sampling time from start of test. hr	Penetrated gases, cm^3				
	H_2	C H_4	CO_2	CO	Total volume
9 9.35	1.3	-	-	-	8.22
12 8.25	0.86	-	-	-	8.41
19 3.35	1.46	1.50	1.45	-	11.2
22 0.00	0.58	0.39	0.72	-	2.45
26 6.00	1.39	0.38	-	1.025	7.15
29 0.50	0.94	0.35	0.92	0.06	4.4
31 4.40	-	-	0.05	0.02	0.53
36 8.15	-	-	0.25	0.04	3.12
41 0.25	1.22	0.75	1.25	0.40	5.92
45 8.50	3.16	0.77	1.20	0.34	5.37
50 7.20	2.66	0.85	1.00	0.20	5.33
53 0.20	1.46	0.20	0.28	0.04	2.70
57 8.40	0.78	0.68	0.64	0.09	3.47

notes : 1. cross section of penetration 20.72 cm^2

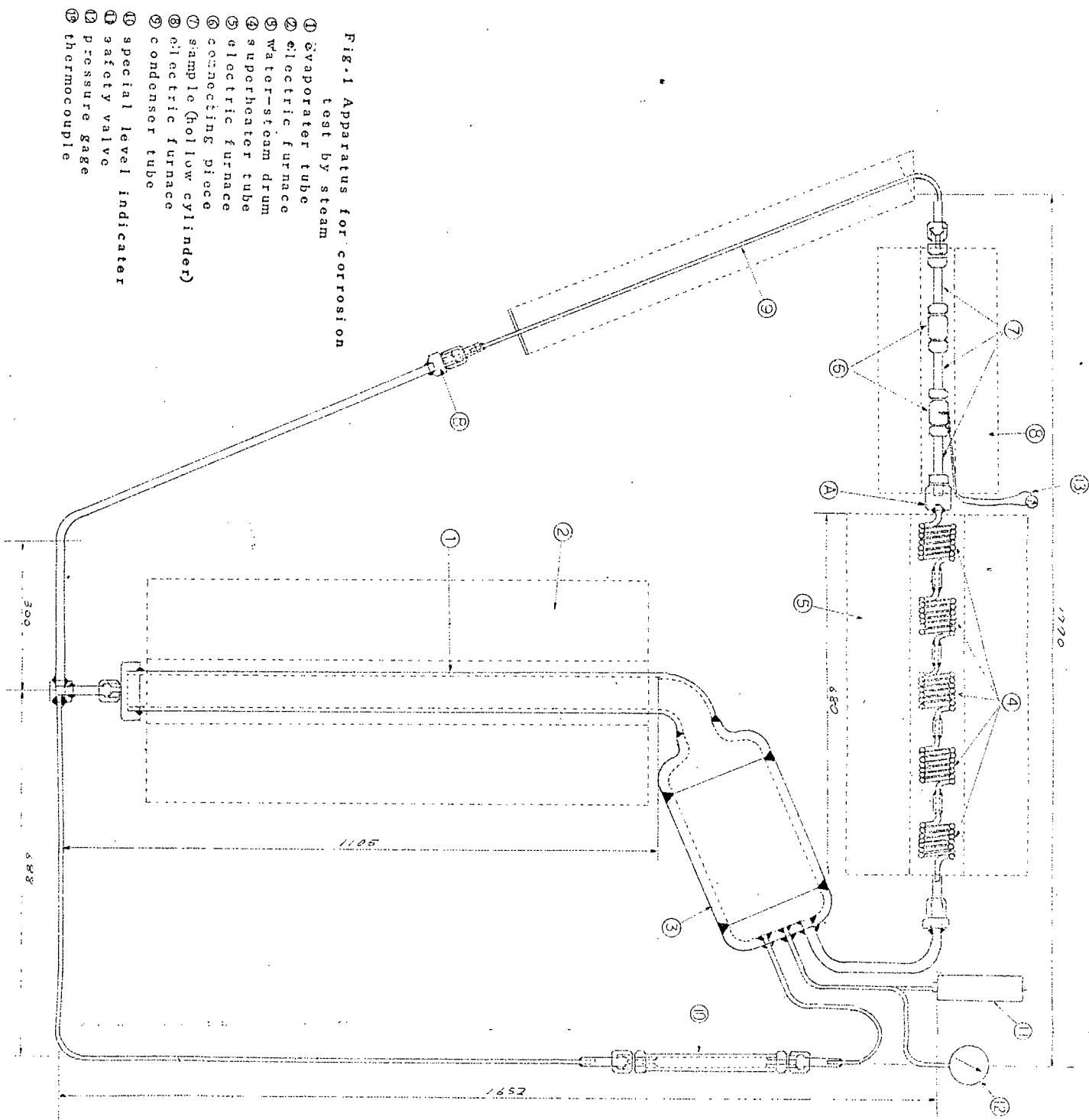
Thickness of wall. 2 mm

Condition of steam $550^\circ\text{C}, 50 \frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$

2. Besides above mentioned constituents of occluded gas we found O_2 and N_2 .

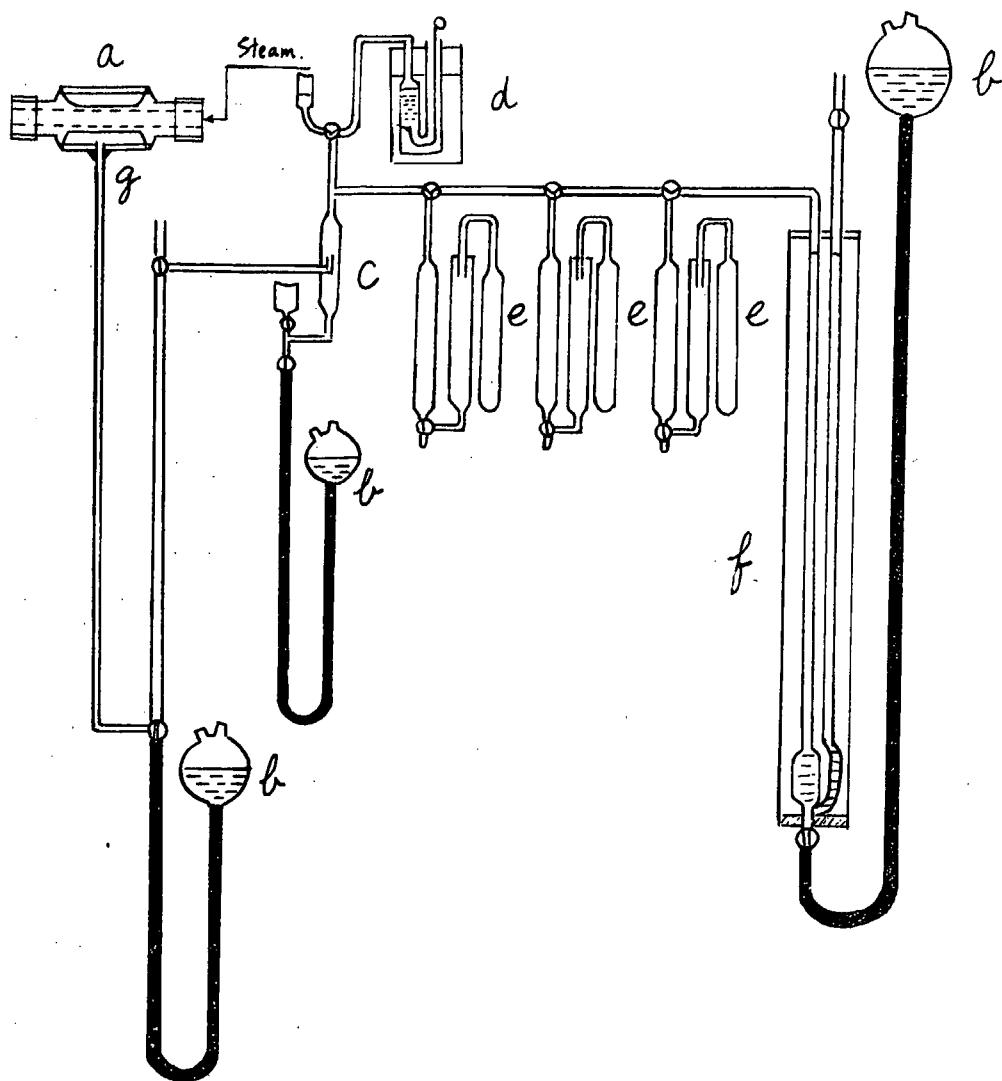
These may be due to leakage of air from atmosphere since the volume ratio of O_2 and N_2 is the same as that of air.

Fig. 1 Apparatus for corrosion test by steam



- (1) evaporator tube
- (2) electric furnace
- (3) water-steam drum
- (4) superheater tube
- (5) electric furnace
- (6) connecting piece
- (7) sample (hollow cylinder)
- (8) electric furnace
- (9) condenser tube
- (10) special level indicator
- (11) safety valve
- (12) pressure gage
- (13) thermocouple

Fig. 2. Apparatus for sampling and analysis of penetrated gas.



Mark	Articles	Mark	Articles.
a	Sample tube	f	Gas buret
b	Leveling bottle	g	Sampling joint
c	Explosion pipett		
d	Oxygen generator		
e	Absorption pipett		

Fig. 3 Results of Creep rupture test on original and steam treated steels.

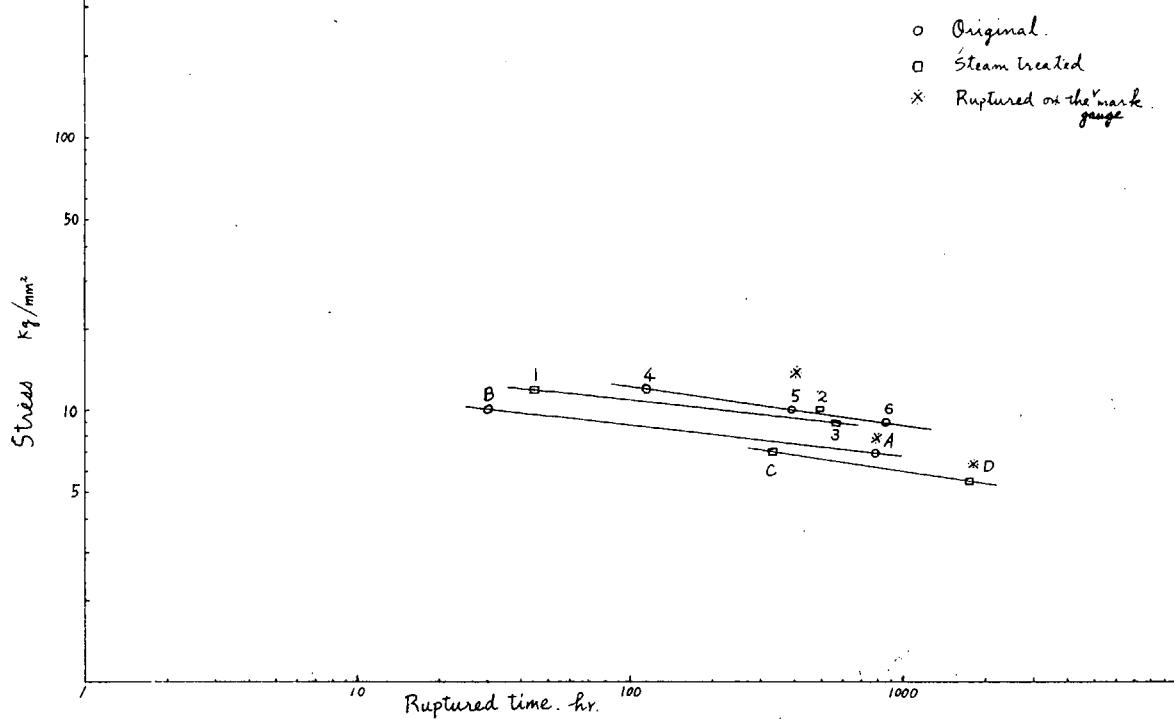


Fig. 4 Relation between gas penetrating velocity and time.

Material : Cast steel (Hollow cylinder) Mark: C
 Test condition: Steam press. 50kg/cm², Temp. 550°C
 Gaspenetrating cross section : 20.72 cm²

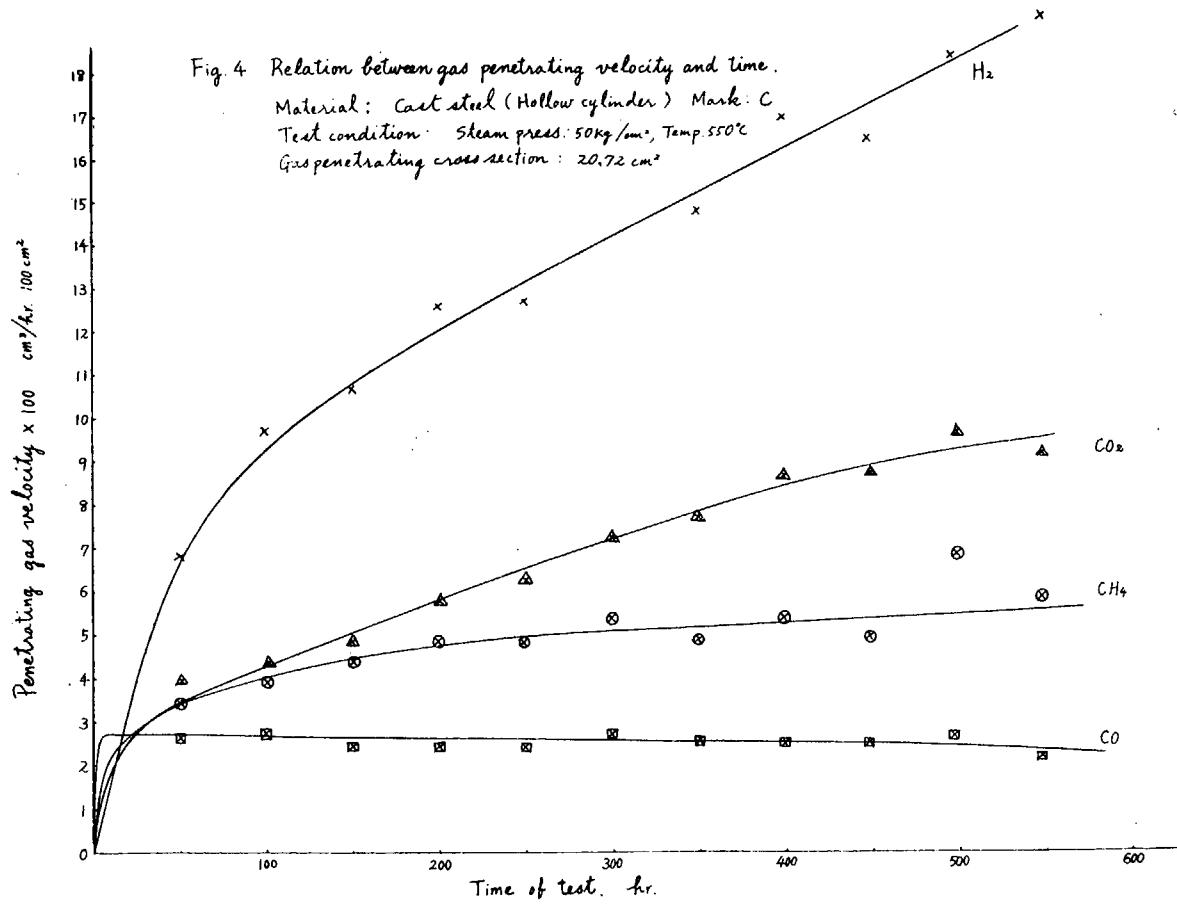
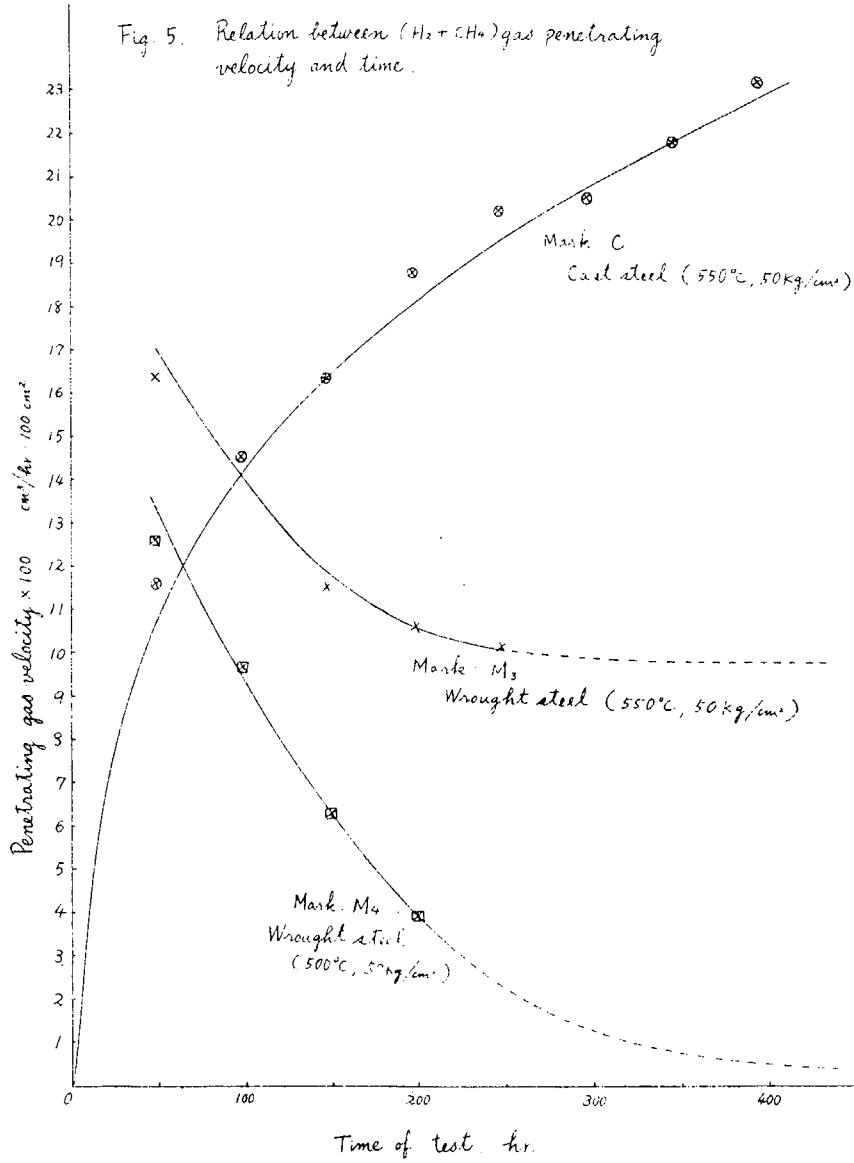


Fig. 5. Relation between $(H_2 + CH_4)$ gas penetrating velocity and time.



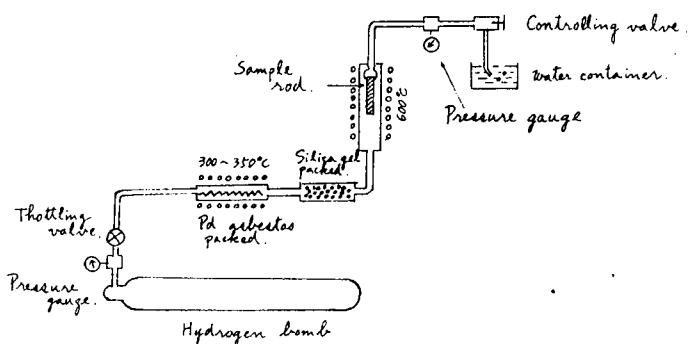
蒸氣に依る腐蝕に関する研究添附報告

「高温高圧水素による鋼材の脱炭脆化試験」

1. 試験装置

第1図に示した様に、水素はボンベから取り、これを約300°Cに加熱したPdアスペスト及びシリカゲルを通して、酸素及び水分を除去した後、所期の温度に加熱した丸棒試片に作用せしめた流速は約50cc/minであつた。

Fig. 1 Schema of testing apparatus.



2. 実験結果

結果は第1表に総括した。

長さの変化は dial indicator に依り、素材と処理材とを比較測定した。

加工歪に基く誤差を避ける為めに、試料は、次の条件で焼鈍したものを使用した。

鍛 鋼 : 900°Cで2 hr 加熱後70°C迄炉冷(24 hr)

鋳 鋼 : 約900°Cで5 hr 加熱後24 hr 炉冷

直径の変化は micro gauge で測定した。

表面脱炭の起つた場合は、長さ、径共に増加したが、鋳鋼は表面脱炭が認められないにも拘らず、長さ及び径の増加が起り、抗張力特に伸び、絞りは甚しく低下した。

最初、精製しない水素について豫備実験を行つた際、試料に薄い酸化皮膜が出来たので、其の後精製した水素を用いて実験したが水素処理後の試料は白銀色の美麗な表面を持ち、重量減は略々脱炭減量に比例してゐるので、表面皮膜は皆無と考へられる。

Table 1. Change of several properties by hydrogen

Material	Mark of test						Constitution of sample %					Tensile test at room temp		
		Temp °C	Pressure kg/cm ²			Duration of test hr	C	Si	Mn	P	S	Yield point kg/cm ²	Tensi- le st- rength kg/cm ²	Elon- gation %
Conventional wrought steel (SF 50)	M ₁						0.30	0.30	0.50	0.024	0.042			
		590	88	12	65	37	0.04	0.30	0.51	0.023	0.047			
	M ₂											29.4	54.5	46.4
		580	95	67	83	53						29.2	53.9	45.2
	M ₃													
		600	73	10	33	69								
	M ₄						0.31	0.29	0.51	0.020	0.037		53.9	30.9
		600	120	80	100	64	n i l	0.30	0.51	0.019	0.036	31.0	33.4	
(A)	C ₁						0.32	0.48	0.69	0.013	0.013	33.8	60.5	23.7
		600	90	2	43	48	0.31	0.49	0.70	0.015	0.013	32.6	57.2	9.4
	C ₂						0.35	0.56	0.71	0.011	0.018			
		600	45	28	37	49	0.32	0.52	0.70	0.013	0.013			
	C ₃						0.22	0.43	0.86	0.02	0.015	30.0	52.6	32.0
		600	70	70	70	43	0.22	0.42	0.86	0.015	0.015	28.0	46.5	9.1

notes Annealing condition: (A) Heat at 900°C. 2 hr. furnace cool bis

(B) Heat at about 900 °C. 2 hr. furnace

Purification of hydrogen : O₂ gas was removed through

H₂O was removed through

treatment.

Reduction of area %				Occluded gas cc / 100 g					Thickness of surface decarbo- nized layer mm	notes
	Length mm	Dia- matre mm	Weight g	Total H ₂	H ₂	CO ₂	CO	CH ₄		
15.0558	9.997	92.668	0.66	0.66	-	-	-	-	-	Analysed after 2 days laying in desicator
+ 0.158	+0.073	-0.2198	15.3	15.3	-	-	-	-	3.5	
- 15.0497	10.	92.7007								
- + 0	+ 0	-0.0092							0	
15.0476	-	92.5644	0.18	0.18	0	0	0	0		
+ 0.081	-	-0.0164	1.63	0.80	0	0	0.41	0		
4.5.8	15.0.321	10	92.6058	1.63	1.63	0	0	0		Surface was cov- ered with foam- like uneven- ness.
2.3.5	+ 0.182	-	-0.2822	8.84	7.31	0	0	0.76	5.0	
2.3.4	14.9903	10	92.1847							
1.6.1	+ 0.092	+ 0.01	- 0.0025							
	14.9.918	-	92.1248	0.50	0.50	0	0	0		
	+ 0.03	-	- 0.002	4.16	2.08	0	0	1.04	0	
4.3.8	14.9598	9.96	92.2024	0.33	0.33	0	0	0		
84	+ 0.062	+ 0.04	-	4.11	3.42	0.69	0.34	0.34	0	

70 °C (24 hr)

cool for 24 hr.

Asbestos (at 300°C)

Silica gel

顕微鏡写真で M_1 , M_4 以外は、何等変化が認められなかつた。 M_2 は M_1 に比し、温度は略等しく圧力及び試験時間は却つて大きいにも拘らず、全然脱炭しなかつた。理由は明かでない。

鉄鋼は、鍛鋼に比し脱炭し難い様に思はれるが、実験回数が少ないので結論は出来ない。

脱炭した試料は、写真に示した様に内部割れ、泡出等が起り激しい脆化を物語つている。

A) sample M_1 Photo 1.

cross section of control part of sample ($\times 5$)

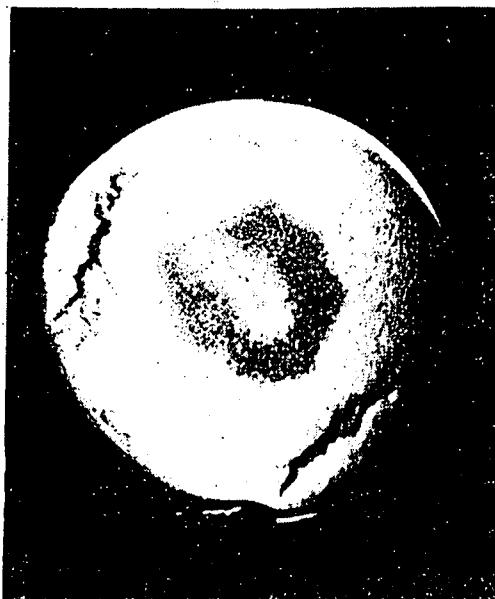


Photo 2.

microstructure of original sample ($\times 100$)

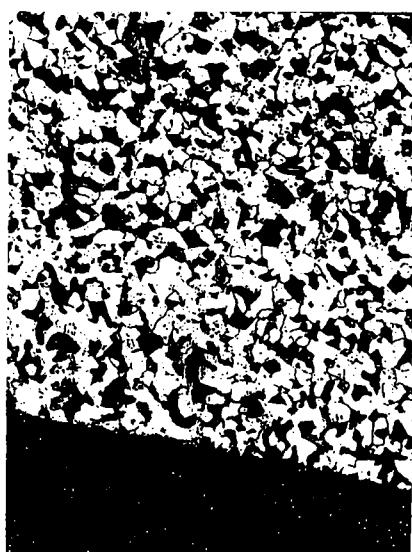


Photo 3.

crack at the edge of sample ($\times 100$)

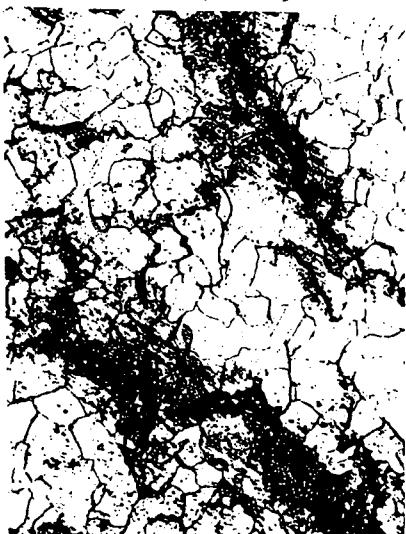
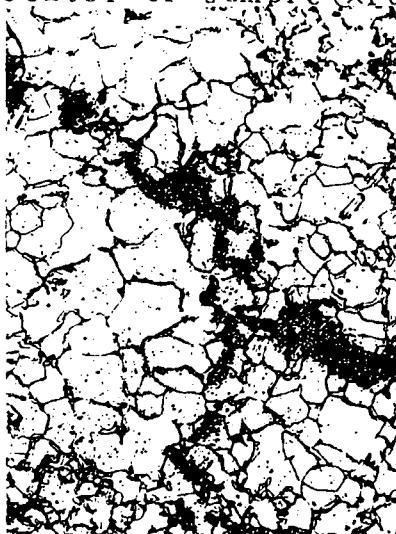


Photo 4.

crack at the inner center of sample ($\times 100$)



写真から明かな様に、大きな内部割れと共に、結晶粒間の甚しい弛緩が起つてゐる。

手違ひから、引張試験を行へなかつたが、他の脱炭しなかつた資料の場合から推して極めて・

brittle なことは想像に難くない。不脱炭層を飛び越えて、中心部に、脱炭及び割れが見られるが Photo 4 に inclusion らしきものが認められるので、此の影響と考えられる。

表面脱炭層の厚さ 3.5 mm (試料直径 10 mm) 尚、試料は試験後ボンベの栓を締めた後 約 4 hr, 炉中に放置した後、取出した。この時、炉は未だ相当熱かつた。周辺龜裂部分は、膨れた外観をしてゐたが、これは炉から取出して數十分後に認められた。恐らく外圧が除かれて、急に冷却するときに、鋼材中のガスが一時に折出した為めに龜裂が生じたものと考えられる。

B) sample M₄

Photo 5. foaml like state of surface

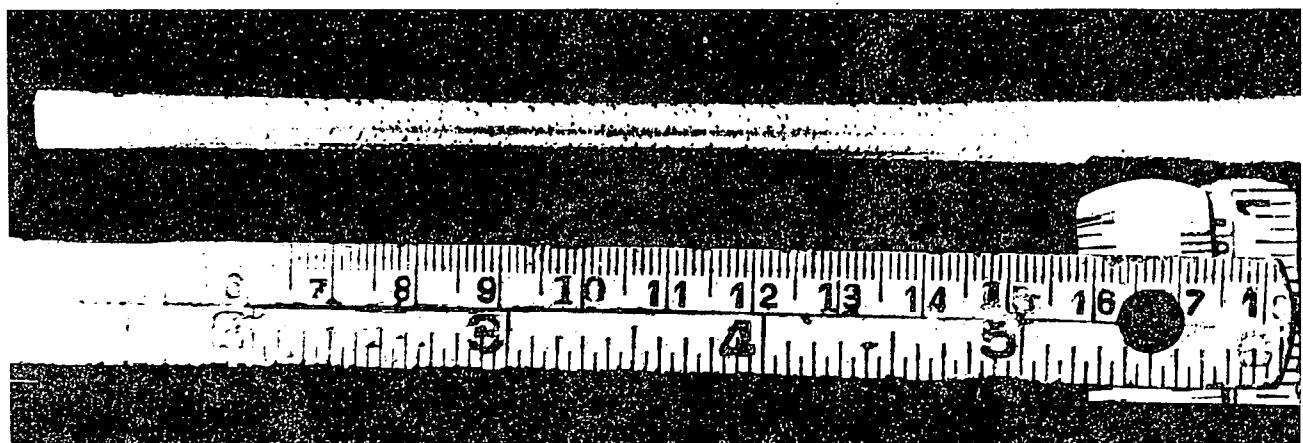
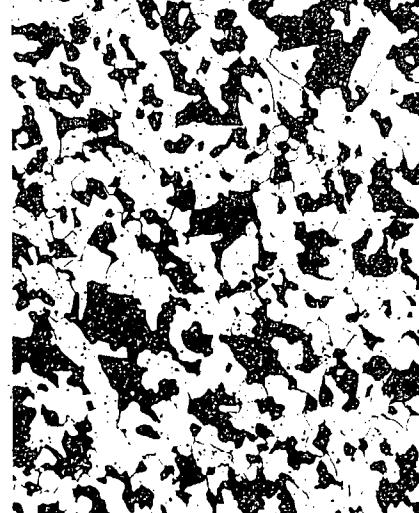


Photo 6. micro structure of sample after hydrogen treatment



Photo 7. micro structure of original sample (x100)



此の場合は完全脱炭し、炭素含量は殆んど零に等しい。全面的に泡出し、アバタ状になつたのは次の理由に依ると考へる。

Fig. 2. Relation between decarbonized depth and increase of diameter.

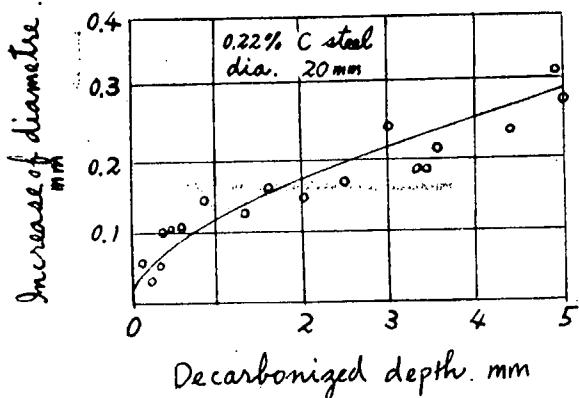
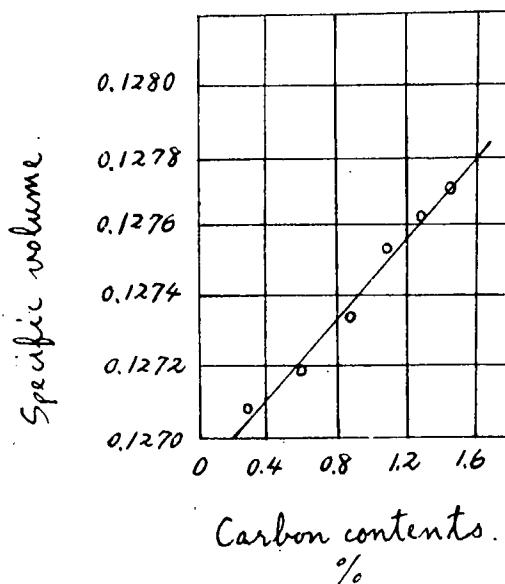


Fig. 3. Relation between carbon content and specific volume.



(註) 930°Cに30分間加熱後炉冷したもの
此の試料はheaterを切った後、少量の水素を通じて約36 hr 炉冷した後取出した。此の間徐々に水素ガスが鋼材内部で析出し表面に向つて拡散し、脱炭によつて弱くなつてゐる表面の抵抗の少ないところを押し上げ、泡状になつたものであらう。試料M₄の場合は冷却が急務であつた以外に、鋼材内に欠陥が多かつた為に、破裂を生じたものと推測される。抗張力及び絞りは、素材に比し夫々4.2.5%及び4.6.5%低下した。

包蔵ガスはM₄の場合、水素8.84 cc/100 gに及びメタンも0.76 cc/100 g含まれ鋼材内部に侵入した水素による脱炭も起つたことを示してゐる。第1表に示したM₁のガス分析の結果は、低い値を持つが、これは試験後約2日間デシケーター中に放置した後、分析したので、その間に逃出した為であらう。鑄鋼の場合、水素含量も高く、機械的性質の相当の低下が起つているにも拘らず脱炭していないのは蒸気による試験で、透過ガスの挙動が、鍛鋼と鑄鋼で可成り異つた事と考へ合せて両者の本質的な相違を示すものと思ふ。

3. 結果に対する考察

(1) 脱炭と体積変化

本研究を行う動機となつたF. K. Naumann⁽¹⁾の実験による水素で脱炭した炭素鋼の脱素鋼の、脱炭深さと、直徑増加との関係を第2図に示した。

これから、脱炭深さ3.5 mmのときの直徑増加は0.225 mmとなり、増加率は1.13%となる。我々の実験で、例へばM₁の場合同じ脱炭深さで直徑増加率0.73%となり、やゝ低い。然しNaumannの実験値のバラツキを考へると大差ないと云へよう。彼は此の現象を脱炭による結晶粒間の結合の弛緩に因るものと説明したが最近の文献と考へ合せると、これも一因には違ひないが、もつと、根本的な原因が存在する様に思はれる。先づ鋼材中に侵入した水素の影響を無視し含炭量の変化による体積の変化を考へる。Gmelin⁽²⁾のハンドブックから引用した第3図より明かな様に、含炭量が減少すれば体積は却つて減少する。従つてこれは理由とならない。

C. R. Cupp⁽³⁾の最近の論文 "Gases in Metals" 中に紹介された文献中に "Lattice Expansion" に関するものが多数あり、原本が当地で手に入らぬので詳細は不明であるが、それに依ればCr, Mn, Ni等の電析金属は水素ガスを溶解してより格子常数の増大とX線散乱像の拡散を起す事実がある。格子常数の増大はCrの場合0.3~0.4%, Mnでは水素溶解量100 g当たり1ccに付き0.0003%, 又Niでは格子欠陥の発生により局部的には1%

%にも達すると報告されている。此の際、硬度の増加、伸びの減少、電気伝導度の低下等を伴い時には "micro fissure" が生成される。

此の変化を恢復させるには、cold bombardment による脱ガスでは不充分で、Crの場合 500~1000°C, Mnでは 300~500°C に加熱する必要があるという。即ち、変化を起した金属は、ガスを除去しただけでは歪んだ状態から恢復せず、あたかも冷間加工による結果に似ている。

Armco Fe 及び Al についても同様の事柄が報告されてゐる。

以上の現象に関し、Snavely⁽⁴⁾ は Cr について次の様に説明した。Cr は水素と介入型の Cr hydride を生成折出し、これは常温では不安定なので急速に分解して原子状の水素と体心立方 Cr を生成する。此の反応に伴う大きな体積変化(約 15%) は此の型の電析物の硬度脆性及び割れ特性に關係する。

体積変化の間に、micro fissure が生成され、水素は Cr 格子に対し小さな溶解度しか持たぬ為め、fissure 中に occlude される。この fissure が X 線散乱像の broadening の原因である。

Vozouzhensky は Ni の場合 systematic な格子欠陥が起り、これが原因であると説明した。之等のメカニズムについての説明の当否は別として兎に角、脱炭を伴はない単なる水素の溶解に依つても金属の結晶組織に相当の変化を与えることは事実であり、Fe も水素と介入型固溶体を作ることは知られてゐるから、鋼材の場合も脱炭を伴はない水素の單純溶解によつて比体積の増加を来すことは、疑ふ餘地がない。

我々の実験で包蔵ガス中にメタンが含まれてゐる事実は鋼材に溶解した水素が更に内部で脱炭反応を起したことを示すものであるが、メタンは水素より遙かに大きな分子であるから表面に拡散逃出することは極めて困難でこれが粒界に蓄積して大きな内圧を呈し、遂には粒界を押し開いて micro fissure を残して逃出すると考へられ上述の水素のみによる作用と相俟つて比体積の増加を起したと結論づけられよう。従つて表面脱炭は必ずしも必要ではない。この比体積の増加は試料 M₁ の場合で 1.8% であった。

(2) 脱炭と試験条件との関係

第1表に示した如く脱炭の生起は極めて at random で水素の圧力温度及び試験時間と直接の関係がないものの様である。例へば M₂ は M₁ に比し、条件は severe と考えられるのに、全然脱炭せず、後者には激しい脱炭が起つてゐる。両者とも同一の丸棒から製作したもので、焼鈍も同時に行はれた。水素の漏洩が止まらなかつた為めに、C₃ 以外は一定圧に保てなかつた事と

- (1) F.K. Naumann, Stahl und Eisen P889 ~ 899 (1937)
- (2) Gmelin, Handbuch der anorganischen Chemie, Eisen-Teil A-Lieferung 8 P1637 (1936)
- (3) C.R. Cupp, Progress in metal physics 5 (Volume 4) P126~133 (1953)
- (4) Snavely, Trans. Electrochemical Society 92 (1947) P537

実験回数が少いことから結論はし難いが Naumann (1) の報告に依れば第4.5図に示した様に、我々の行つた試験条件は脱炭の生起に対し、極めて critical なところにあり、従つて材料及び試験条件に於ける微妙な差異がその成否を支配したものと思はれる。

Naumann は、鋳鋼に就いては実験しなかつたが我々の実験で鋳鋼は鍛鋼に比し脱炭し難かつたので、これについても第4図の様な限界値を求めたなら面白い結果が得られるであろう。

Fig 4. Relation between hydrogen pressure and temperature needed to cause decarbonization.

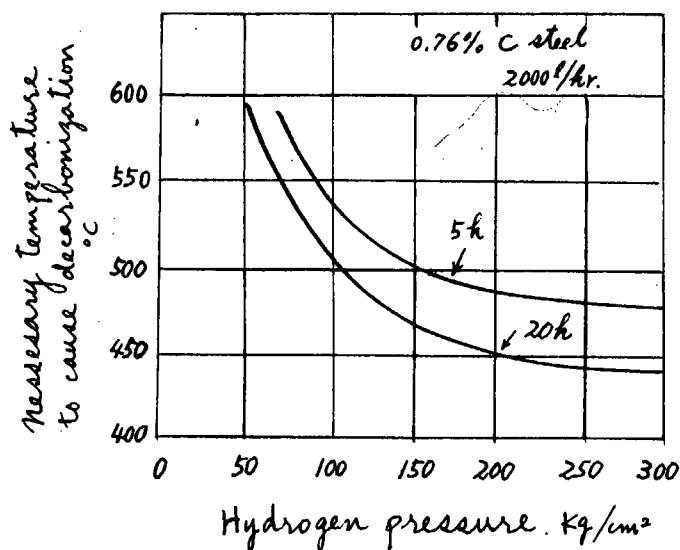
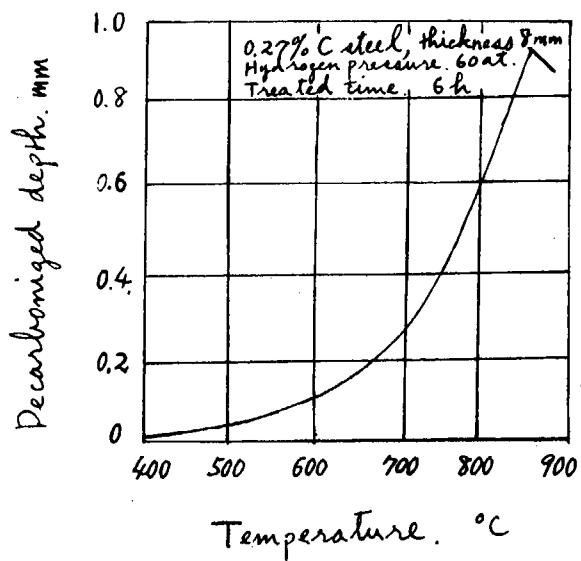


Fig 5. Relation between temperature and decarbonized depth.



4. 結 論

高温高圧蒸気の作用を受けた鋼材の脆化に蒸気の分解で生成した水素が大きな役割を果すと考えるので、純水素で試験を行つた結果

- (1) (水素に晒された鋼材は) 体積が膨脹する。これは水素の溶解による結晶格子の歪みと鋼材内部に於ける脱炭反応の生成したメタンによる結晶粒界の弛緩によつて起ると推定される。
- (2) 体積の膨脹は表面脱炭が行はれなくても起り、膨脹したものは何れも機械的性質が相当低下していく。
- (3) 脱炭の激しい場合は内部割れ、表面の泡出等を起すがこの現象の現れ方は水素処理後の試料に於けるガスの析出速度に依存するらしい。
等が明かとなり、水素脆性の激しさを再確認した。

日本造船研究協会報告

昭和30年8月1日

編輯兼発行人 出 淵 異

発行所 社団法人 日本造船研究協会
東京都中央区京橋一丁目二番地(セントラルビル)
電話(28)1409番

印刷所 信和工業株式会社
東京都中央区日本橋小網町二丁目十二番地
電話(67)3637番