

高温高圧化学工業用材料としての磷含有 クロムモリブデン鋼(1%Cr)(HCM-P)に就て

(日本鐵鋼協會第 26. 回講演大會講演 昭 16. 10)

大 倉 幸 雄*

ON THE 1% CHROMIUM-MOLYBDENUM STEEL CONTAINING PHOSPHORUS AS THE CONSTRUCTIONAL MATERIAL FOR HIGH-TEMPERATURE AND HIGH-PRESSURE CHEMICAL INDUSTRIES.

Satio Ōkura

SYNOPSIS:—The effects of 0.1~1% P upon the physical, mechanical and chemical properties were experimented. By suitable addition of P, the author observed the following remarkable advantages:

1. Increase of hardness, tensile strength and yield point at room and high temperatures without loss of static ductility.
2. Increase of creep limit at 400~600°C
3. Increase of corrosion resistance to water saturated with hydrogen sulphide.
4. Increase of resistance to hydrogen attack at 500°C under 250~300 atm. pressure.
5. Improving the tube-drawing property and weldability.

These effects were most pronounced at 0.2~0.5% P. Considering from the result, the author recommended the following composition for the constructional material for high-temperature and high-pressure chemical industries treating hydrogen such as coal and oil hydrogenation, synthesis of ammonia etc.:

C < 0.15; Si < 0.25; Mn 0.25~0.5; P 0.2~0.5; S < 0.03; Cu 0.1~0.2; Cr 0.8~1.5; Mo 0.2~0.5%.

目 次

- | | |
|---|---|
| <p>I. 緒 言</p> <p>II. 試料の調製</p> <p>III. 物理的性質
変態点, 熱膨脹係数, 電気比抵抗, 比重</p> <p>IV. 機械的性質
1. 常温に於ける機械的性質
2. 高温度に於ける機械的性質
i. 抗張的性質 ii. クリーブ限界</p> <p>V. 化学的性質
1. 耐熱性
2. 耐蝕性
3. 高温高圧水素に対する抵抗性</p> <p>VI. 加工性
1. 製管試験
2. 管の確性試験
3. 熔接性</p> <p>VII. 結 論</p> | <p>b) 高温度クリーブ限界の大なること.</p> <p>e) 高温度耐酸化性の大なること.</p> <p>d) 高温, 高圧の下にガスの透過に対する抵抗性の大なること.</p> <p>e) 反應並に生成物, 觸媒に対する耐蝕性の大なること.</p> <p>f) 製管, 屈曲, 熔接其他の加工性の良好なること.</p> <p>g) 安價で多量に得られるものなること.</p> |
|---|---|

而して現在 1~5% Cr-Mo 鋼がかかる条件に適する材料として採用せられ, 例へば 500°C に於て 150 atm 迄の水素ガスを取扱ふ處には 1% Cr-Mo 鋼を, それ以上の壓力に對しては更に Cr 含有量を 3~5% に増加せしめる如く主として Cr 量を變化せしめる事に依り適當なる材料を選定して居る. 勿論 Cr の増加に依つて上記 e, d, e の条件は充されるが其他の条件に對する効果は著しからず, f, g に對する効果は寧ろ低下する爲に Cr 含有量の増加はこの點から望ましくない. 従つて Cr 含有量を 1% 以上に高める事無く適當な元素の添加に依つて上記各条件を改良する事が出来れば極めて好都合である. 最近筆者は高温高圧化学工業用材料として 1% Cr-Mo 鋼に各種元素を添加したものに就て研究中であるが, 偶々 0.3~0.5% P を添加する

石炭の液化, アンモニアの合成, メタノールの合成其他の高温高圧化学工業に於て使用される材料は次の条件を可及的に具備する必要が有る. 即ち

- a) 高温度に於て強度, 粘性の大なること.

* 住友金屬工業株式會社鋼管製造所

事に依つて高温高壓水素に對する抵抗性を著しく高め、且其他の性質に對しても著しい効果の有る事を發見した。従來磷は粒の粗大化を起すとか、冷間脆性を起すとか、或は衝撃値を低下せしめる等の作用がある爲に普通鋼に於ては0.05%以下と規定せられて居る。然し一方磷は靜的粘性を低下せしめる事無く、硬度、抗張力及び降伏點を高めるとか、熔接性、切削性を改良するとか¹⁾、Cuと共存して大氣中に於ける耐蝕性を著しく改良するとか²⁾、Crと共存してMo、Wと同様著しくクリープ限界を高める³⁾等の効果が認められて居り、又不銹鋼に於ても11~15% Cr鋼及び18/8に對しSと同様切削性を改良するとか⁴⁾、18/8の粒間腐蝕を防止する⁵⁾等の効果が認められて居る。然し磷を高温高壓化學工業用材料の主要成分として取扱つた文獻は未だ發表せられたのを見ない。依つて筆者は茲に該材料に關する各種材質研究を行ひ、高温高壓化學工業用材料としての適應性の吟味を試みる。

II. 試料の調製

試料は50kg高周波誘導電氣爐に依り各50kgの鋼塊として調製し、厚さ20mmに高温鍛造したもの及び厚さ5mmに高温壓延し、更に厚さ2mmに常温壓延したものから夫々熱膨脹試片、アイゾット試片、抗張試験片及び腐蝕試験片を製作した。各試料の化學成分は第1表の如くである。尙クリープ限界、高温高壓水素に對する抵抗性、製管

第1表 試料成分

試料符號	C%	Si%	Mn%	P%	S%	Cu%	Cr%	Mo%
0.1P	0.14	0.08	0.21	0.127	0.053	0.06	0.97	0.49
0.3P	0.12	0.04	0.16	0.319	0.037	0.12	0.97	0.57
0.5P	0.12	0.03	0.25	0.598	0.058	0.07	1.13	0.51
0.7P	0.12	0.08	0.18	0.720	0.040	0.07	1.06	0.44
1P	0.15	0.08	0.30	1.074	0.051	0.08	1.12	0.50

性等に關しては夫々別に鋼塊を調製して實驗に供した。

III. 物理的性質

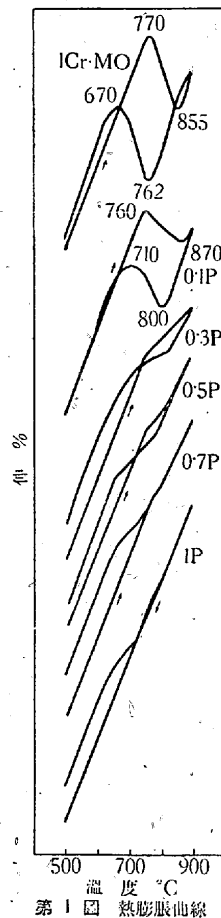
1. 變態點並に熱膨脹係數

徑4mm、長さ80mmの丸棒試験片を使用し、本多・佐

- 1) C. H. Lorig & D. E. Krause: Metals & Alloys 7 (1936) p. 9
- 2) Kendal & Taylerson: Proc., A. S. T. M., 29 (1929) Pt 2, p. 204
- 3) C. Cross & D. E. Krause: Metals & Alloys Feb 1937, p. 53
- 4) McIntosh, U. S. Patent 1,730,780 (1929)
- 5) Palmer, U. S. Patent, 1,961,777 (1934)
- 6) E. Maurer, Korrosion u. Metallschutz 15 (1939) s. 225-

第2表 熱膨脹測定用1%Cr-Mo鋼の化學成分

C%	Si%	Mn%	P%	S%	Cu%	Cr%	Mo%
0.16	0.20	0.26	0.017	0.030	0.08	1.07	0.53



第1圖 熱膨脹曲線

藤式熱膨脹測定装置に依り真空中に於て平均加熱速度 10°C/mnの割合に900°C迄溫度を上昇せしめた後、爐中冷却及び空中冷却に依つて變態點を求めた。尙比較に使用した磷含有量の低い1%Cr-Mo鋼の化學成分は第2表の如くである。第1圖は空冷に依る曲線を示すものである。即ち0.1%Pに於てはA₁、A₃變態點共に明瞭でAc₁は760°C、Ac₃は870°C、Ar₃は800°C、Ar₁は710°Cに認められ、これをPの少い1%Cr-Mo鋼と比較すればAc₁は稍低くAc₃、Ar₃共に著しく高くAr₁も高値を示す。0.3%P以上に於てはA₁及びA₃共に極めて不明瞭である。即ちPはγloopを構成する元素であるが0.3%以上の添加に依つて既にαの範圍にある

第3表 熱膨脹係數(20~600°C)

試料	1Cr-Mo	0.1P	0.3P	0.5P	0.7P	1P
熱膨脹係數(×10 ⁻⁶)	14	15	15	15	15	15

ことが分る。次に第1圖から各試料の20~600°Cに於ける熱膨脹係數を求めた結果は第3表に示す如く0.1~1%Pを含有するものは15×10⁻⁶の値を示して普通の1%Cr-Mo鋼に比して僅少乍ら大である。

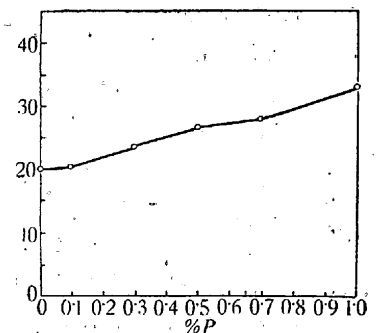
2. 電氣比抵抗

上記變態點を測定した試料を720°Cに焼鈍後、溫度平

第4表

電氣比抵抗(32°C)

試料	μΩcm
1Cr-Mo	20.32
0.1P	20.53
0.3P	23.69
0.5P	26.60
0.7P	27.91
1P	32.89



第2圖 電氣比抵抗

均30°Cに於て電氣比抵抗を求めた結果は第4表及び第2

圖に示す如く P 含有量増加と共に電気抵抗の上昇が認められる。

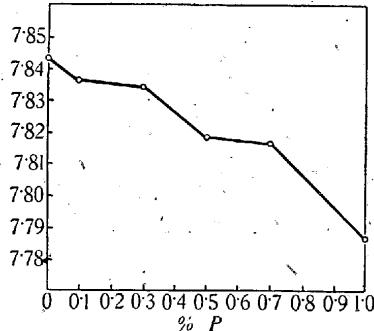
3. 比 重

寸法 50×30×2mm の試験片に依り比重を測定した結果

第 5 表 比 重

試料	1Cr-Mo	0.1P	0.3P	0.5P	0.7P	1P
比重	7.843	7.836	7.834	7.818	7.816	7.786

は第 5 表及び第 3 圖に示す如く P 含有量の増加と共に比重が徐々に低下する。尙比較の爲に使用した普通の 1% Cr-Mo 鋼の化学成分は第 6 表の如くである。



第 3 圖 比 重

第 6 表 比重測定用 1% Cr-Mo 鋼の化学成分

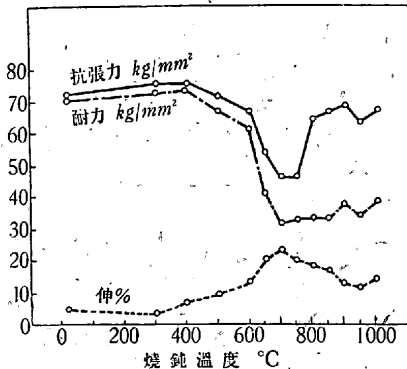
C%	Si%	Mn%	P%	S%	Cu%	Cr%	Mo%
0.18	0.17	0.40	0.029	0.014	0.08	1.22	0.50

IV. 機 械 的 性 質

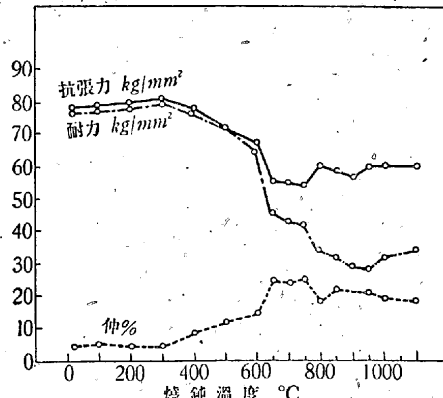
1. 常温に於ける機械的性質

1. 焼鈍温度と抗張的性質との關係 適當なる熱處理温度を求める豫備的實驗として厚さ 2mm の常温壓延板から壓延方向に標點距離 50mm, 幅 7mm, の抗張試験片を製作し, 常温より 1,100°C の間の各温度に加熱空冷した場合の抗張試験の結果は第 4~8 圖に示す如くである。即ち各試料共 700°C 附近で最軟化して居る。尙 0.5~1% P を添加したものが 800~850°C に於て 0.1~0.3% P に比して硬化して居るのは Fe_3P の析出に基くものであらう。次に 700°C 及び 850°C 焼鈍に於ける各試料の顯微鏡組織を示せば寫真 No. 1~No. 10 に示す如く 700°C 焼鈍に於ては Fe_3P と思はれる無数の粒狀物が認められ特に 1% P に於て著しい。850°C 焼鈍に於ては 0.3% P 以上から磷含有鋼に特有な帶狀が認められ且磷の増加と共に結晶粒が大になる傾向がある。

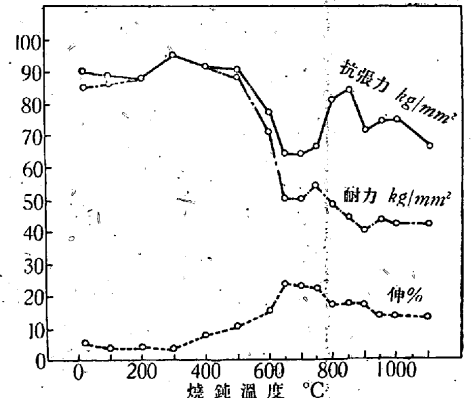
2. 最軟化焼鈍に依る機械的性質 上記實驗結果に基づき厚さ 2mm の常温壓延板から壓延方向に日標規格 5 號抗張試験片, 又厚さ 20mm の鍛造板から 10mm 角に 45° 角, 深さ 2mm の V 型溝を有するアイゾット試験片を製作し 720°C に焼鈍したもの、機械的性質を求めた結果は第 7 表及び第 9 圖に示す如くである。但比較に使用した 1% Cr-



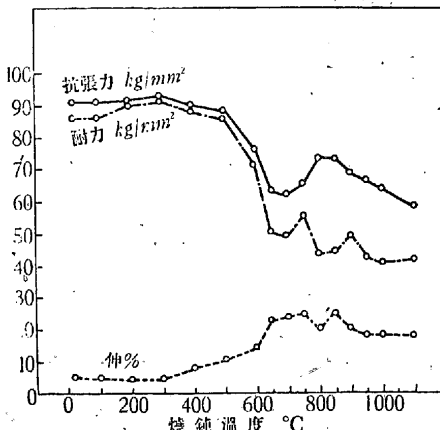
第 4 圖 0.1% P 鋼の焼鈍温度と抗張試験の結果



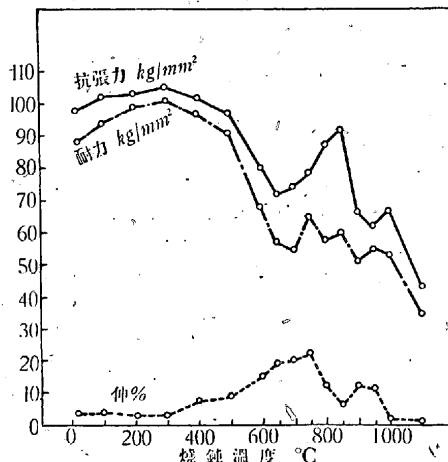
第 5 圖 0.3% P 鋼の焼鈍温度と抗張試験の結果



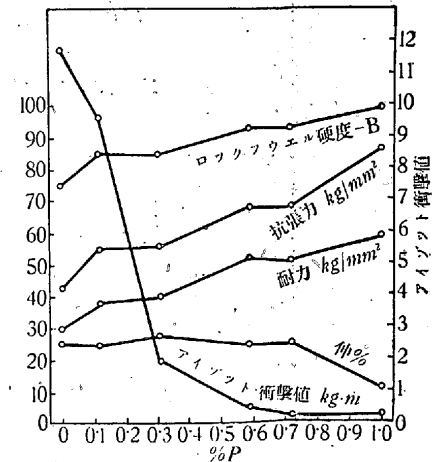
第 6 圖 0.5% P 鋼の焼鈍温度と抗張試験の結果



第 7 圖 0.7% P 鋼の焼鈍温度と抗張試験の結果



第 8 圖 1.0% P 鋼の焼鈍温度と抗張試験の結果



第 9 圖 720°C 焼鈍に依る機械的性質

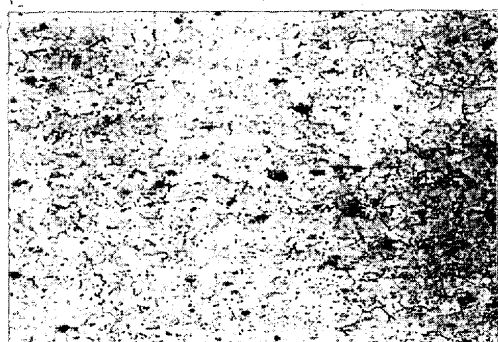
700° 燒 鈍



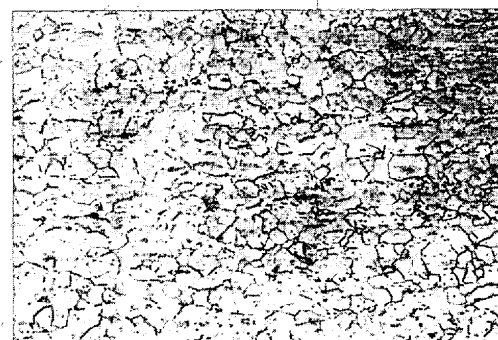
寫真 No. 1. No. 2.
0.1 P



寫真 No. 3. No. 4.
0.3 P



寫真 No. 5. No. 6.
0.5 P

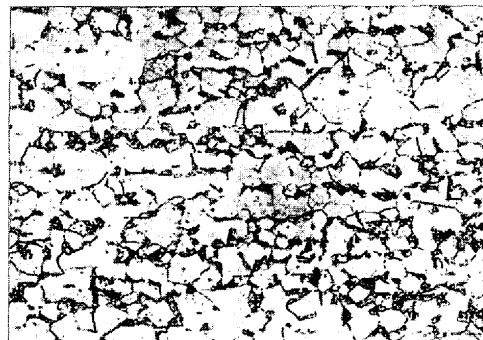
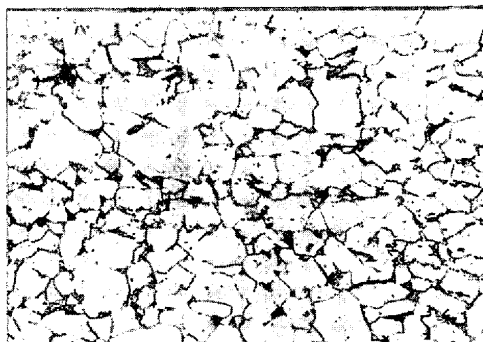
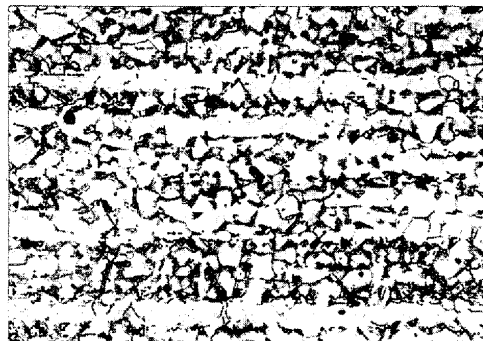


寫真 No. 7. No. 8.
0.7 P



寫真 No. 9. No. 10.
1 P

850° 燒 鈍



第7表 720°C 焼鈍に於ける機械的性質

試料	抗張力 (kg/mm ²)	耐力 (kg/mm ²)	伸(%)	ロックウ エル硬度 (B)	アイゾット 衝撃値 (kg-m)
1Cr-Mo	43.2	30.3	25.5	75	11.82
0.1P	55.3	38.4	25.0	85	9.72
0.3P	55.7	40.2	28.0	85	2.03
0.5P	68.2	51.8	25.0	93	0.50
0.7P	68.1	50.7	25.0	93	0.16
1P	86.4	58.5	16.0	99	0.25

Mo 鋼の抗張試験片及びアイゾット試験片は夫々第8表に示す化学成分のものから製作した。即ち 0.1% P の添加に依つて既に P の少い 1% Cr-Mo 鋼に比して伸大差無く硬度、抗張力及び耐力が著しく大となる。一方衝撃値は幾分低下

第8表 1% Cr-Mo 鋼の化学成分

試験片	C%	Si%	Mn%	P%	S%	Cu%	Cr%	Mo%
抗張試験片	0.10	0.28	0.12	0.016	0.014	0.08	1.00	0.26
アイゾット 試験片	0.14	0.33	0.13	0.018	0.020	0.09	1.06	0.23

する。更に 0.3% P は 0.1% P に比して耐力稍高く衝撃値が相当低い外は硬度、抗張力、伸に殆ど差異が無い。0.5% P に至ると 0.1~0.3% P に比して伸が低下する事無く硬度、抗張力、耐力が著しく高く衝撃値は更に低下する。0.7% P は 0.5% P と比較して衝撃値が更に著しく低い。硬度及び抗張的性質には殆ど差異が無い。更に 1% P に至ると趣を異にし 0.7% P 以下のものに比して硬度、抗張力及び耐力が著しく高いが一方伸は相当低下して居る。即ち 0.7% 迄の磷の添加に依つて伸を低下すること無く硬度、抗張力及び耐力を著しく上昇せしめ得る事が明瞭であるが衝撃値は磷の添加と共に急激に低下しその程度は 0.7% P 以上に於て特に著しい。更には是等の結果を参考迄に同一寸法に依つて製作せる 6% Cr-Mo 鋼の 750°C 焼鈍に於ける値(第9表)と比較すれば更に磷の効果は明瞭である。尚

第9表 6% Cr-Mo 鋼の化学成分並に 750°C 焼鈍

に於ける機械的性質

試験片	C%	Si%	Mn%	P%	S%	Cu%	Cr%	Mo%
抗張試験片	0.15	0.44	0.14	0.018	0.017	0.09	6.14	0.53
アイゾット 試験片	0.13	0.43	0.13	0.017	0.014	0.09	6.05	0.49

抗張力 (kg/mm ²)	耐力 (kg/mm ²)	伸(%)	ロックウ エル硬度(B)	アイゾット衝 撃値(kg-m)
54.3	26.8	30.5	95	13.86

磷を添加した鋼の衝撃値の低い事は既に多くの文献に依り發表せられて居る處であり是が対策としても Cr, Ni, Mo, Cu, V, Mn, Al, Ti, Zr 等の添加が有効と考へられて居る。^{1), 3), 7)} 例へば 0.48% P を含有する 1% Cr 鋼に 0.7% Cu を添加したものの 720°C 焼鈍に於ける機械的性質は第10

第10表 鋼、磷含有 1% クロム鋼の化学成分並に

720°C 焼鈍に於ける機械的性質						
C%	Si%	Mn%	P%	S%	Cu%	Cr%
0.08	0.15	0.27	0.48	0.023	0.68	1.06

抗張力 (kg/mm ²)	耐力 (kg/mm ²)	伸(%)	断面絞 (%)	アイゾット衝 撃値(kg-m)
57.1	36.4	32.5	65.0	2.1

表に示す如く Cu の含有量 0.08% の上述試料 0.5% P と比較して相当衝撃値を改良し得る事が明かである。

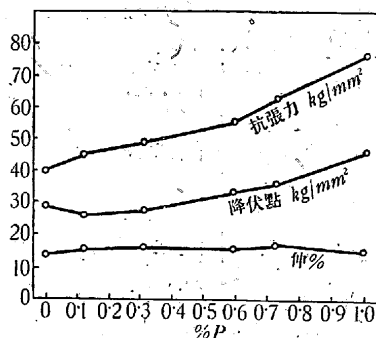
2. 高温度に於ける機械的性質

1. 高温度抗張的性質 厚さ 2mm の常温圧延板から圧延方向に標點距離 50mm, 幅 4mm の抗張試験片を製作し 720°C に焼鈍後、5 吨アムスラー抗張試験機に取付けた電気爐中に挿入し 500°C に 30min 保持した後荷重を加へ抗張的性質を求めた結果は第11表及び第10圖に示す如く

第11表 500°C に於ける抗張的性質

試料 試験項目	0.1P	0.3P	0.5P	0.7P	1P	1Cr-Mo	6Cr-Mo
抗張力 (kg/mm ²)	45.4	48.7	55.5	62.7	76.5	40.1	38.3
降伏點 (kg/mm ²)	26.0	27.5	33.5	36.0	46.5	29.0	17.5
伸(%)	15.5	16.0	15.5	17.0	15.5	14.0	15.5

である。但降伏點は荷重一伸曲線を畫き伸の急激に増加す



第10圖 500°C に於ける抗張試験の結果

る點の應力を以て表したものである。500°C なる温度は石炭の液化、アンモニアの合成等に於て最も普通使用される爲特にこの温度に於て實驗したものである。尙比較の爲に磷含有量の少い第8表及び第9表の化学成分を有する 1% Cr-Mo 鋼及び 6% Cr-Mo 鋼の値をも併記した。即ち磷含有量増加と共に抗張力及び降伏點の上昇が明瞭で而も伸には殆ど差異が無い。抗張力は 0.3% P 迄は 0.1% P に比して著しい上昇が無いが 0.5% P 以上に於ては 0.1% P 毎に約 4kg/mm² の割合で上昇する。更には是等の結果を磷の少い 1% Cr-Mo 鋼及び 6% Cr-Mo 鋼と比較すると 0.1% P の添加に依つて既に抗張力が大である。即ち高温度抗張的性質に於ては 0.1~1% P の添加は伸を低下することなく抗張力及び降伏點を上昇せしめる効果有り、而してその程度は特に 0.3% P 以上に於て著しい。

2. クリープ限界 第12表に示す如き化学成分を有する

厚さ 20mm の鍛造板から標點距離 100mm, 径 10mm

7) H. W. Gillett: Metals & Alloys 6(1935) p. 280

第12表 クリープ限界測定用試料の化學成分

試料符號	C%	Si%	Mn%	P%	S%	Cu%	Cr%	Mp%
0.1P	0.20	0.15	0.35	0.129	0.040	0.08	1.34	0.53
0.3P	0.15	0.06	0.22	0.301	0.044	0.06	1.18	0.54
0.5P	0.14	0.25	0.39	0.529	0.041	0.11	1.23	0.53
1Cr-Mo	0.19	0.22	0.36	0.031	0.005	0.11	1.30	0.29
5Cr-Mo	0.20	0.22	0.48	0.015	0.029	0.18	5.60	0.43

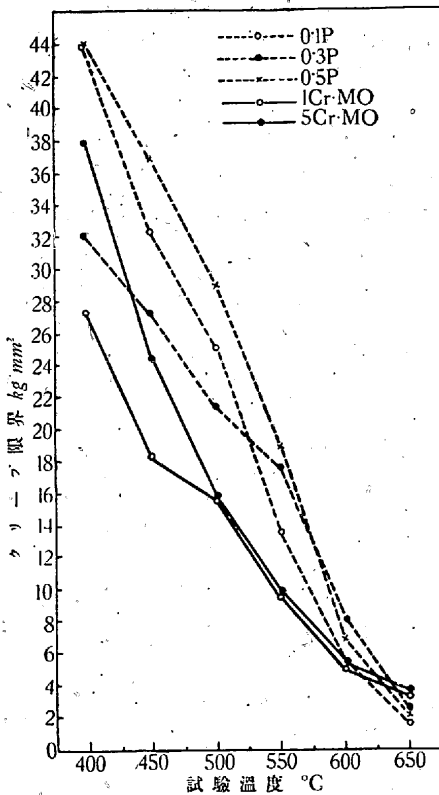
第13表 クリープ限界測定條件

1. 豫熱時間 1h
2. 豫熱中の荷重 50kg(0.64kg/mm²)
3. 試験繼續時間 6h
4. 伸速度測定時 第3~6時間目
5. クリープ限界に相當する伸速度 50×10⁻⁴%/h

第14表 高温度クリープ限界 (kg/mm²)

試料	0.1P	0.3P	0.5P	1Cr-Mo	5Cr-Mo
温度°C					
400	43.8	32.0	44.0	27.2	37.8
450	32.5	27.2	36.6	18.2	24.3
500	25.0	21.3	28.8	15.5	15.7
550	13.5	17.5	18.8	9.4	9.8
600	5.4	8.0	6.8	5.0	5.4
650	1.6	2.6	2.1	3.3	3.6

の試験片を製作し 720°C に焼鈍後、第13表に示す如き



第11圖 クリープ限界

條件の下に 400~650°C に於けるクリープ限界を測定した。その結果は第14表及び第11圖に示す如くである。尚 5% Cr-Mo 鋼は 750°C に焼鈍した。即ち 1% Cr-Mo 鋼と 5% Cr-Mo 鋼とに於ては 400~450°C に於て 5% Cr-Mo 鋼の値が大であるが 500~650°C に於ては両者は殆ど差異がない。即ち Cr を増加しても

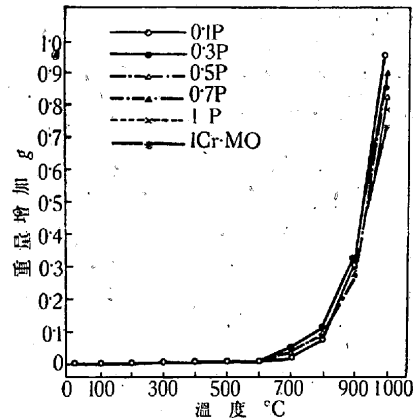
クリープ限界に對する著しい効果は認められない。而して 磷の添加は著しい効果を有する事が明瞭で 0.1% P は磷の少い 1% Cr-Mo 鋼及び 5% Cr-Mo 鋼と比較して 400~550°C に於ける値が著しく大であり、600°C に於ては差違無く 650°C に於て僅に低値を示す。0.3% P に於ては 400

~500°C の値が 0.1% P に比して稍低く 550~650°C に於て大である。0.5% P は 400~550°C に於て最も値大にして 600~650°C に於ては 0.3% P と殆ど差違が無い。石炭液化、アンモニヤの合成の如き場合には 550°C 附近の温度が使用されるがこの點に於ては略磷の増加と共にクリープ限界の上昇が認められるが最も効果的な磷の含有量は 0.3% である。即ち各温度を通じて磷の効果は磷の添加量増加に比例して上昇するものではなく 400~500°C に於ては 0.1% P にて又 550~600°C に於ては 0.3% P にて夫々最も効果大であり、650°C に於ては 1% Cr-Mo 鋼及び 5% Cr-Mo 鋼に比して磷の効果は認められない。即ち Mo は Cr 鋼に於てクリープ限界を著しく高める効果を有する元素である事は既に充分認められて居る處であるが磷も Mo と同様 Cr と結合して著しく大なる効果を示す元素である事が分る。

V. 化學的性質

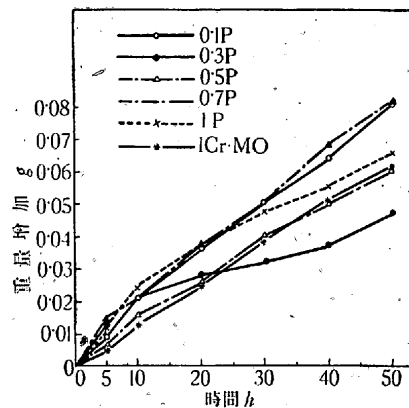
1. 耐熱性

寸法 50×30×2 mm の試験片を 720°C に焼鈍し 02 番研磨紙にて研磨仕上後、熱天秤を使用し 100~1,000°C の各温度に 20 mn 保持した場合の酸化に依る重量増加を連



第12圖 熱天秤による耐酸化性

續的に求めた。但温度の上昇は 10 mn に 100°C の割合である。その結果は第12圖に示す如く耐熱性は磷の添加に依つて殆ど影響される事は無い。次に同上試験片を白金ルツボに入れ 600°C の爐中に 5~50 h 保持した際の時間-酸化増量の關係を求めた結果は第13圖に示す如くである。即ち第6表に示す化學成分を有する 1% Cr-Mo 鋼と比較すれば



第13圖 時間-酸化増量曲線

0.1% P に於て耐熱性が劣るが 0.3% P に於て稍良好となり 0.5% P に於て 1% Cr-Mo 鋼と殆ど差異無く更に 0.7~1% P に於て稍劣る。即ち耐熱性に對する磷の影響は極めて不明瞭で結局著しい影響の無いものと考へられる。

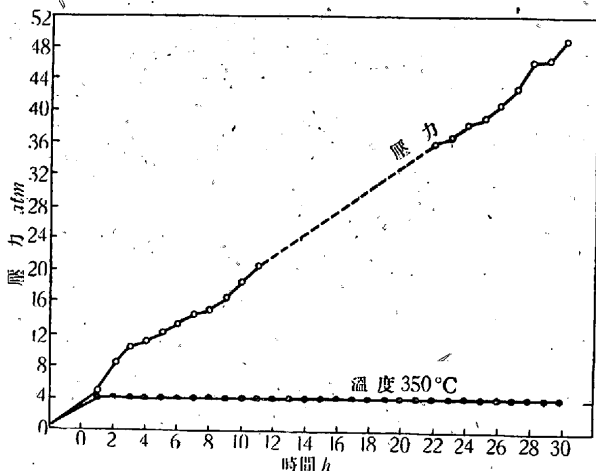
2. 耐 蝕 性

寸法 50×30×2 mm の試験片を 720°C に焼鈍後 02 番研磨紙で研磨仕上し、常溫に於て水道水、水道水隔日乾濕繰返、飽和硫化水素水、N/10 鹽化アンモン、N/10 鹽化第二鐵、3% 食鹽水に依る各 4 週間の腐蝕試験並に 50°C に

第 15 表 石炭液化油並にメキシコ原油の性状

石炭液化油		メキシコ原油	
水分	6.8%	水分	0.9%
比重	1.0203	硫黄	5.06%
蒸溜試験		比重	1.0135
110°C 以下	8.0%	蒸溜試験	
110~190°C	2.0%	初溜	42°C
190~205°C	0.5%	170°C 以下	7.0%
205~220°C	10.2%	170~215°C	2.9%
220~240°C	42.2%	215~275°C	5.9%
240~260°C	18.4%	275~320°C	17.8%
260°C 以上	18.7%	320°C 以上	66.4%

於て N/10 食鹽水、N/100 硫酸、鹽酸、硝酸、醋酸に依る各 100 h の腐蝕試験並に容量 300 cc のオートクレーブに依り石炭液化油及びメキシコ原油にて 350°C に於て 30 h 腐蝕試験を行つた。尙石炭液化油及びメキシコ原油の性状は第 15 表に示す如く、又液化油の 350°C に保持中の壓力の



變化は第 14 圖に示す如くである。メキシコ原油の場合は 1 日 10 h 宛合計 30 h 腐蝕試験を行ひ壓力は 10 h 後に 36 atm, 20 h 後に 38 atm, 30 h 後に 50 atm を示した。更に寸法 50×10×2 mm の短冊試験片に就き 500°C の硫化水素ガス氣流中に 20 h 曝露する腐蝕試験を行つた。以上の結果を一括して示すと第 16 表の如くなる。尙磷の少い 1% Cr-Mo 鋼の化學成分は第 6 表に示したものである。即

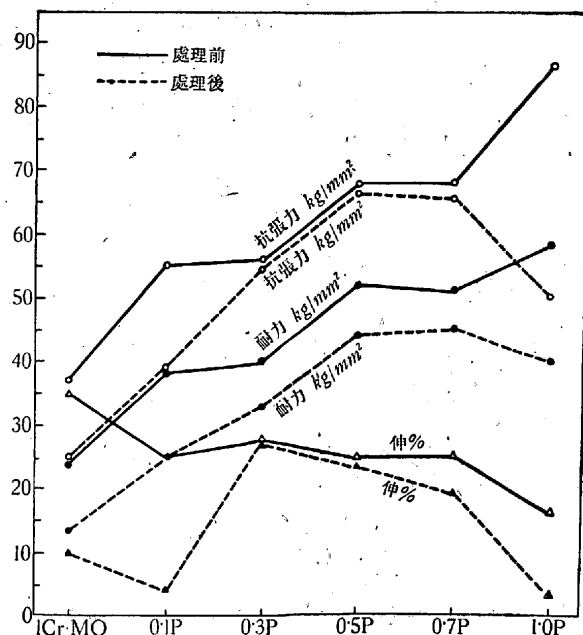
第 16 表 腐蝕試験結果 (腐蝕減量 mg/cm²)

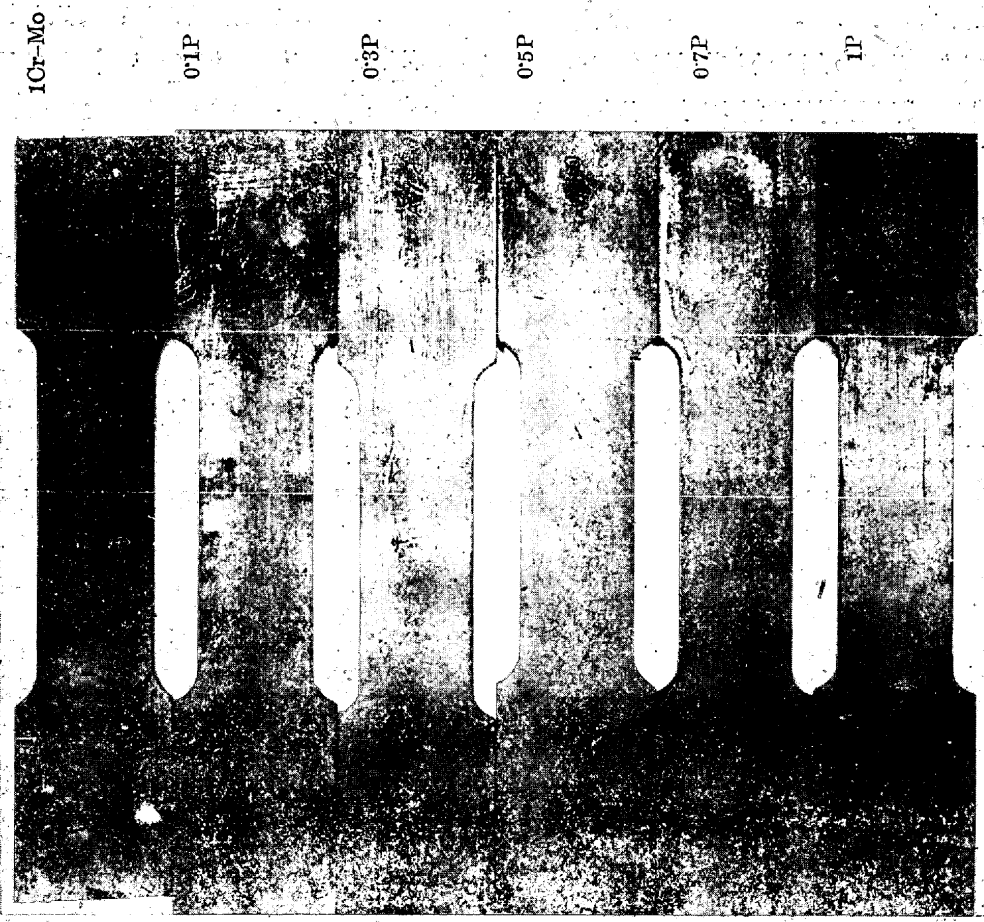
腐蝕媒介	0.1P	0.3P	0.5P	0.7P	1P	1% Cr-Mo
水道水	3.39	3.64	3.53	3.55	3.51	3.22
水道水隔日乾濕繰返	2.01	2.11	1.65	1.55	1.25	2.31
飽和硫化水素水	3.10	2.71	-0.82	-0.82	0.82	3.80
N/10 鹽化アンモン	5.31	5.85	5.78	6.09	6.56	5.29
N/10 鹽化第二鐵	22.29	25.23	25.87	25.39	26.88	23.26
3% 食鹽水	2.69	2.71	2.75	2.76	2.91	2.61
N/10 食鹽水	3.10	2.58	2.42	2.47	2.59	1.56
N/100 硫酸	4.80	5.39	4.90	5.30	5.12	5.27
N/100 鹽酸	11.51	10.56	10.84	10.37	9.97	3.74
N/100 硝酸	8.87	8.66	9.02	9.34	9.75	9.06
N/100 醋酸	15.43	16.42	14.71	14.78	16.94	16.25
石炭液化油	0.03	0.08	0.07	0.08	0.07	0.02
メキシコ原油	2.45	2.55	2.55	2.43	2.39	2.50
500°C 硫化水素	+12.83	+17.43	+20.58	+22.67	+12.79	+20.66

ち水道水乾濕繰返及び飽和硫化水素水に對しては磷含有量、増加と共に効果を示し、水道水浸漬、N/100 硫酸、硝酸、醋酸等には著しい影響無く食鹽水、鹽酸、鹽化第二鐵の如き鹽素イオンを含有する溶液に對しては耐蝕性を減ずる傾向が認められる。又液化油に於ては何れも腐蝕の量が極めて少量で従つて磷の影響は認められず原油に於ても磷の影

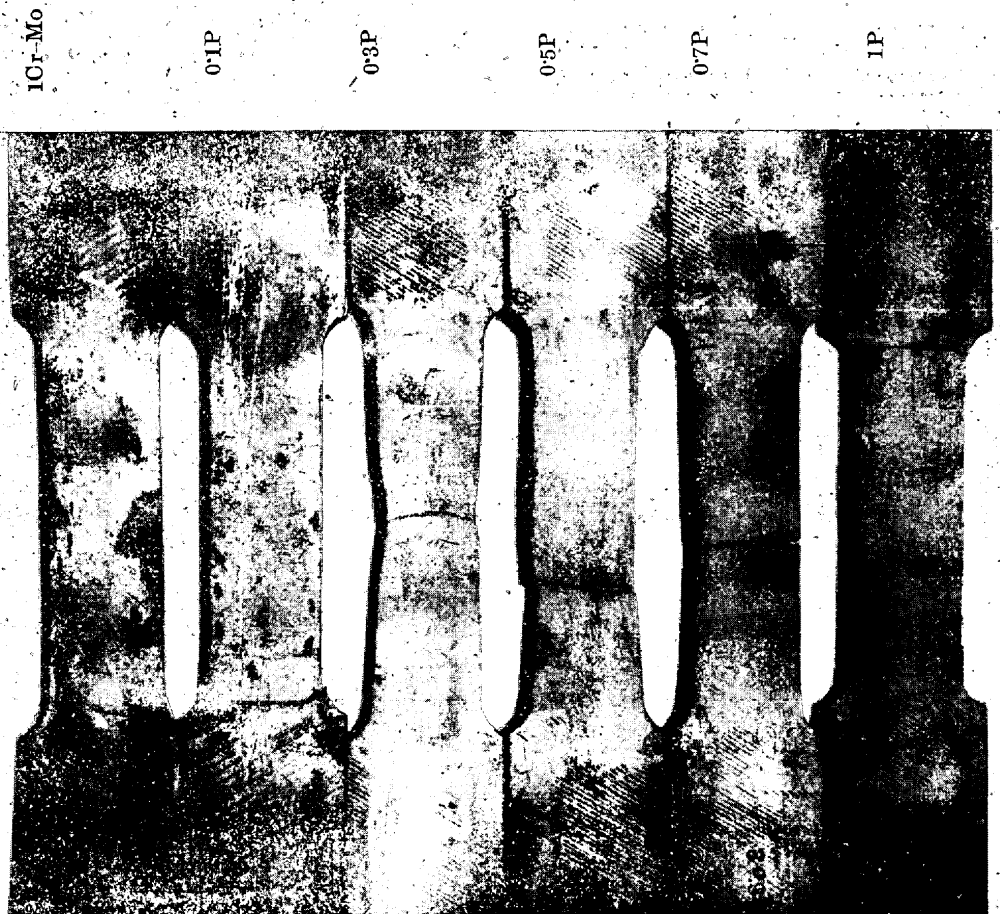
第 17 表 500°C, 250 atm の水素に對する抵抗性 200 h

試料	水素處理前			水素處理後			表面より深さ 2 mm 迄の炭素含有量
	抗張力 (kg/mm ²)	耐力 (kg/mm ²)	伸 (%)	抗張力 (kg/mm ²)	耐力 (kg/mm ²)	伸 (%)	
1Cr-Mo	37.1	24.2	35	25.0	13.4	10	0.01%
0.1P	55.3	38.4	25	39.1	25.2	4	0.01
0.3P	55.7	40.2	28	54.4	33.1	27	0.08
0.5P	68.2	51.8	25	66.3	43.9	23	0.10
0.7P	68.1	50.7	25	65.4	45.2	19	0.07
1P	86.4	58.5	16	50.1	37.9	3	0.01

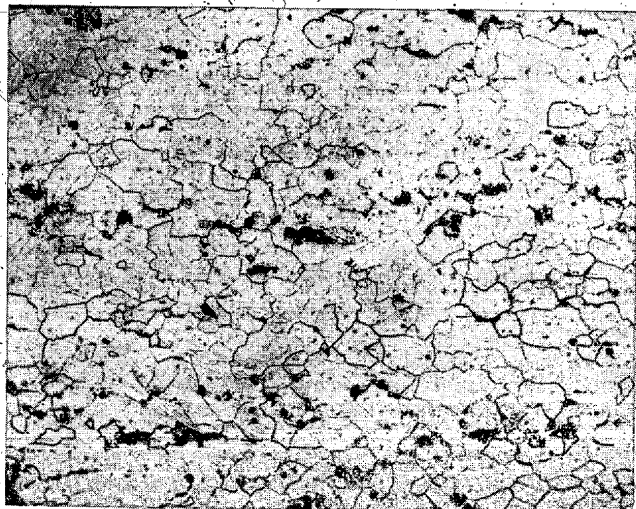




寫眞 No. 11. 水素處理後の試片狀況



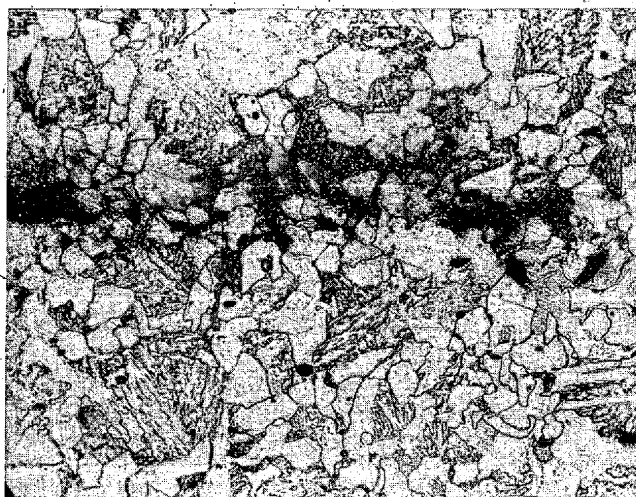
寫眞 No. 12. 抗張試験後の試片狀況



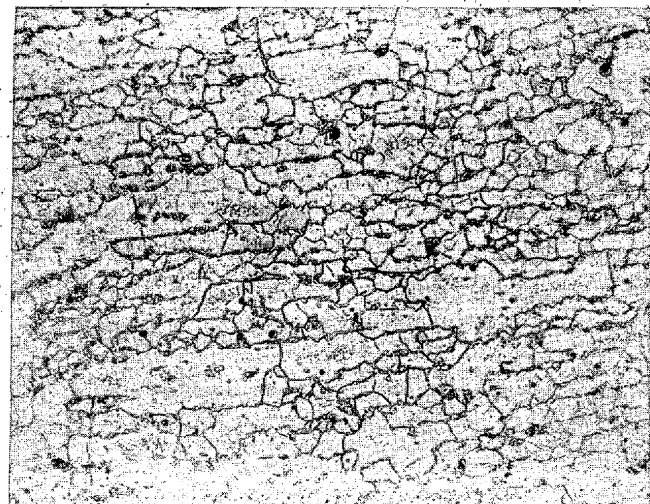
No. 13 1Cr-Mo



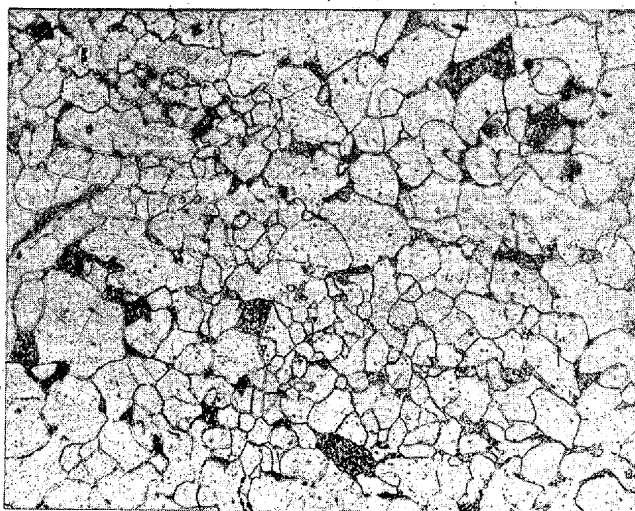
No. 16 0.5 P



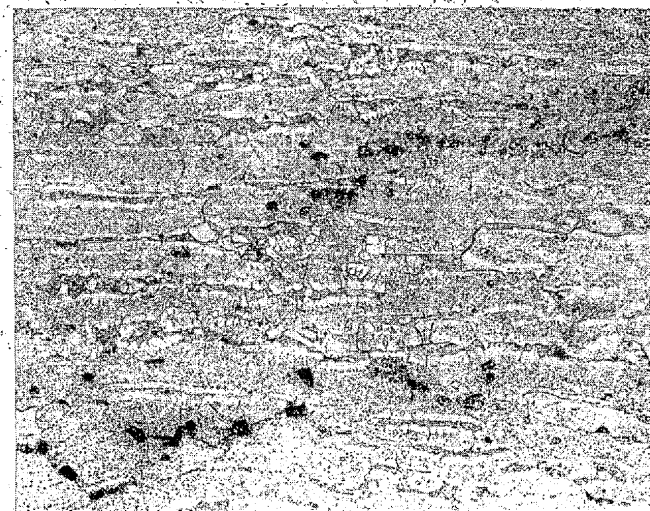
No. 14 0.1 P



No. 17 0.7 P



No. 15 0.3 P



No. 18 1 P

写真No. 13~No. 18 水素処理後の顕微鏡組織

響を認め難い。更に 500°C の硫化水素ガスに対しても各試料共略々同一程度の侵蝕を受ける。

3. 高温高圧水素に対する抵抗性

高温高圧化学工業用材料として水素に対する抵抗性如何が最も重要な問題であり、炭素鋼に対する各種元素の影響に関しては昭和 16 年 4 月日本鐵鋼協會第 25 回講演大會に於て詳細に報告した通りである。

本研究に於ては厚さ 5 mm の日標規格 5 號抗張試験片を製作し 720°C に焼鈍後、容量約 2l のオートクレーブに装入し真空ポンプに依り空気を排除後、瓶の水素を乾燥並に精製する事無く充填し、500°C、250 atm に於て 200 h 実験を行つた。但水素は 100 時間目に 1 回更新した。実験後は試料をオートクレーブ中で常温迄放冷し抗張試験値を求めた。その結果は第 17 表及び第 15 圖に示す如くである。水素処理せるものゝ抗張試験前後の試料状況は寫眞 No. 11

第 18 表 1% Cr-Mo 鋼の化學成分

C%	Si%	Mn%	P%	S%	Cu%	Cr%	Mo%
0.10	0.06	0.24	0.035	0.009	0.11	0.95	0.44

及び No. 12 に示す如くである。尙磷含有量の少い 1% Cr-Mo 鋼の化學成分は第 18 表に示す如くである。又試験後の殘材に就き表面から 2 mm の部分の炭素含有量を求めた結果は同表に示す如く更に顯微鏡組織は寫眞 No. 13~18 に示す如くである。即ちかゝる高温高壓の水素に依つては 1% Cr-Mo 鋼は著しく侵蝕せられて急激なる強度、粘性の低下、脱炭及び結晶粒界に沿う龜裂が認められる。而して磷を含有するものに於ては 0.1% P に於て尙 1% Cr-Mo 鋼と同様著しく水素の影響を受けるが 0.3~0.5% P に於て著しく良好となり更に 0.7% P に於ても影響せられる事が極めて僅少であり、1% P に至ると再び 1% Cr-Mo 鋼と同様著しく水素の影響を受けて機械的性質の劣化及び龜裂が認められる。即ち磷は 1% Cr-Mo 鋼に対して 0.3~0.7% にて効果があり特に 0.3~0.5% の添加に依つて著しく水素に対する抵抗性を高める事を知る。次に第 19 表に示す如き化學成分を有する 0.5% P 含有 1% Cr-Mo 鋼及び磷含有量の少い 1% Cr-Mo 鋼及び 5% Cr-Mo 鋼

第 20 表 500°C、300 atm の水素に対する 1% Cr-Mo、5% Cr-Mo 鋼並に 1% Cr-Mo-P 鋼の抵抗性 100h

試料	水素處理前				水素處理後				
	抗張力 (kg/mm ²)	耐力 (kg/mm ²)	伸 (%)	断面絞 (%)	抗張力 (kg/mm ²)	耐力 (kg/mm ²)	伸 (%)	断面絞 (%)	表面より深さ 2mm迄の炭素量
1% Cr-Mo-P	65.9	41.3	29	55	64.4	38.3	29	45	0.13(%)
1% Cr-Mo	44.6	28.4	34.5	71	29.5	15.3	13	12	0.05
5% Cr-Mo	66.5	50.5	26	—	66.4	51.4	26	—	0.09

第 19 表 1% Cr-Mo、5% Cr-Mo 鋼並に 1% Cr-Mo-P 鋼の化學成分

試料	C%	Si%	Mn%	P%	S%	Cu%	Cr%	Mo%
1%Cr-Mo-P	0.17	0.12	0.33	0.56	—	—	1.24	0.51
1%Cr-Mo	0.09	0.19	0.33	—	—	—	1.06	0.52
5%Cr-Mo	0.12	0.07	0.41	0.049	0.037	0.11	4.90	0.45

から標點距離 50 mm、徑 14 mm の抗張試験片を製作し、前二者は 720°C、後者は 750°C に焼鈍後 500°C、300 atm の水素に晝夜連続 100 h 曝露せしめた。その結果は第 20 表に示す如く磷含有量の少い 1% Cr-Mo 鋼は著しく水素の影響を受けて強度、粘性の低下並に脱炭を生ずるが、0.5% P 含有 1% Cr-Mo 鋼は 5% Cr-Mo 鋼と略々等しい抵抗性を示す事を知る。尙磷がかくの如く高温高圧水素に対して良好なる効果を示す事は極めて興味深い現象であり、その機構に就ては目下研究中で別の機会に述べる積りであるが磷單獨では効果が無い事は第 25 回講演大會に於て述べた處であり、結局 Cr 又は Cr、Mo と結合して著しい抵抗性を示すに至るのであらう。

VI 加工性

製管試験及び管の確性試験並に熔接性に就て研究した。

1. 製管試験

第 21 表に示す如き化學成分を有する 50 kg 鋼塊を高周

第 21 表 製管用試料の化學成分

C%	Si%	Mn%	P%	S%	Cu%	Cr%	Mo%
0.15	0.21	0.38	0.266	0.048	0.21	1.06	0.42

波誘導電気爐で調製し、徑 85 mm の丸棒に鍛造してマンネスマン式壓延機に依り 1,150°C に於て穿孔し、第 22 表に示す如き行程に依つて常温引抜した。但各回の軟化温度

第 22 表 抽伸行程

行程	外徑(mm)	内徑(mm)	厚(mm)	抽伸率(%)
ロール仕上	66	56	5.0	0
第一回抽伸	63	54	4.5	13.6
第二回抽伸	59.3	52	3.7	34.2
第三回抽伸	56.5	50.5	3.0	52.6
仕上	55	50	2.5	56.9

は 700~750°C である。その結果は磷の少い 1% Cr-Mo 鋼と同様極めて容易に製管し得た。

2. 管の確性試験

管の抽伸方向に厚さ 2.5 mm の日標規格 5 号抗張試験片を製作し、700°C に焼鈍したもの、抗張的性質並に日標規格一般用継目無鋼管第 1~4 種に規定せられた擴大試験、縦圧試験、扁平試験及び押擴試験を行つた結果は第 23 表に示す如くである。縦圧試験に於ては壓着する迄壓縮して

第 23 表 管の確性試験結果 (700°C 焼鈍)

試験項目	供試鋼管	日本標準規格一般用 継目無鋼管第 1~4 種
抗張的性質	抗張力 (kg/mm ²)	64.5
	耐力 (kg/mm ²)	50.6
	伸 (%)	21.5
擴大試験	外徑の 1.12 倍	外徑の 1.10 倍
縦圧試験	壓着迄疵無し	長さの 0.5 倍
扁平試験(内側半徑)	厚の 2.4 倍	厚の 1.0 倍
押擴試験	外徑の 1.30 倍	—

も裂疵を認めない。擴大試験に於ては外徑の 1.12 倍に達した時に龜裂を生じ、又扁平試験に於ては屈曲部の内側半徑が肉厚の 2.4 倍に達した時に裂疵を生じた。更に押擴試験に於ては外徑の 1.30 倍迄押擴げた時に裂疵を生じた。

以上の如く一般用継目無鋼管第 1~4 種の規格に充分合格する事が出来る。

3. 熔接性

第 24 表に示す厚さ 2 mm の常溫壓延板を 900°C から空冷後 700°C に空冷焼戻して板狀試験片を製作し、熔接

第 24 表 熔接用試料の化學成分

C%	Si%	Mn%	P%	S%	Cu%	Cr%	Mo%
0.11	0.12	0.33	0.56	—	—	1.24	0.51

棒は上記鋼板から幅 3~4 mm に切斷して製作し酸素-アセチレンガス熔接を行つたが何等支障無く比較的粘性に富む流動性を有し且酸化物の排除が極めて容易である。

1. 熔接接手屈曲試験 屈曲試験片は熔接部が中央になる如く幅 20 mm、長さ 80 mm に仕上げ熔接の儘、700°C 焼鈍、900°C 焼準後 700°C 焼鈍の 3 種類の状態にてホルセン屈曲試験機を使用し、屈曲半徑を 10 mm として屈曲試験を行つた。その結果は熔接の儘では約 90° 弱で熔接部に割れが入るが 700°C 焼鈍及び 900°C 焼準後 700°C 焼鈍せるものは 180° 屈曲するも龜裂を認めない。

2. 熔接接手抗張試験 熔接部を中央として幅 12 mm、厚さ 2 mm、標點距離 50 mm の抗張試験片を製作し、熔接の儘のもの、600~900°C に焼鈍せるもの及び 900°C 焼準後 700°C に焼鈍せるものに對する抗張試験結果は第 25 表に示す如くである。熔接の儘のものには 2 本共熔接部外で切斷した。これは普通磷の少ない 1% Cr-Mo 鋼に於て見ら

第 25 表 熔接後の抗張的性質

熱処理方法	抗張力 (kg/mm ²)	耐力 (kg/mm ²)	伸 (%)	破斷状況
熔接の儘	69.2	52.0	4	熔接部外切斷 同上
	63.9	43.7	10	
600°C 焼鈍	53.4	47.7	2	氣泡有り粒子粗大 粒子粗大
	66.0	45.5	5	
700°C 焼鈍	63.9	48.8	8	粒子微及粗 熔接部外切斷
	64.7	45.8	12	
800°C 焼鈍	70.4	39.6	4	粒子粗及微
900°C 焼鈍	51.3	42.0	2	粒子粗 酸化物有り
	48.7	37.2	3	
900°C 焼準 700°C 焼鈍	57.9	35.5	10	粒子極めて微細 粒子微細
	58.4	38.8	9	

れる結果と同様であるが 1% Cr-Mo 鋼に比して強度は幾分高い。即ち磷を添加した爲に 1% Cr-Mo 鋼は熔接困難となることはなく、磷の添加に依つて熔接手の抗張力が大となる。但熔接の儘のものは粗大な結晶粒を有して粘性が小なる爲、熔接後 700°C 附近で焼鈍するか或は 900°C で焼準後、700°C 附近に再焼鈍することが適當である。

VII. 結 論

a) 磷含有 1% Cr-Mo 鋼の各種材質研究を行ひ高温高圧化学工業用材料としての適性を吟味した。

b) 物理的性質に關しては
變態點は 0.3% P 以上の添加に依つて消失し完全な α 領域に入る。又熱膨脹係數は 15×10^{-6} の値を示して普通の 1% Cr-Mo 鋼に比して稍高く、電氣比抵抗は磷含有量増加と共に上昇し比重は磷含有量の増加と共に低下する。

c) 機械的性質に關しては
常溫に於ける機械的性質は 0.7% 迄磷の添加量増加と共に伸を低下せしめる事無く硬度、抗張力、耐力を著しく上昇せしめる効果有り 1% P に至つて硬度、抗張力、耐力は更に上昇するが伸は低下する。又衝擊値は磷の添加と共に著しく低下するが急激な低下は 0.7% 以上である。尚衝擊値の低下は 0.7% 程度の銅の添加に依つて著しく改良することが出来る。即ち常溫の機械的性質に對する磷の効果は伸並に衝擊値を考慮して 0.5% 附近に於て最も大である。高温度抗張的性質に就ては 1% P 迄磷の添加量増加と共に伸を低下することなく抗張力及び降伏點を上昇せしめる効果が有りその程度は特に 0.3% P 以上に於て著しい。更にクリープ限度に就ては 400~600°C に於ける磷の効果は著しく大で且磷の添加量に比例する上昇は認められないが 400~500°C に於ては 0.1% P にて、又 550~600°C に於ては 0.3% P にて夫々最も効果大で 1% Cr-Mo 鋼及び

5% Cr-Mo 鋼に比して著しく大である。

d) 化學的性質に関しては

耐熱性は磷の添加に依つて殆ど影響される事がない。一般耐蝕性に就ては水道水乾濕繰返、飽和硫化水素水に對して良好な耐蝕性を示し、水道水浸漬、N/100 硫酸、硝酸、醋酸等に對しては著しい影響無く、食鹽水、鹽化第二鐵、鹽酸の如き鹽素イオンを含有する溶液に對しては耐蝕性を減ずる作用がある。又石炭液化油、メキシコ原油及び高温度硫化水素ガスに對しても著しい磷の影響は認められない。

高温高壓水素に對する磷の影響は注目すべきであり 0.3~0.7% P に於て効果を示しその程度は特に 0.3~0.5% に於て著しく 500°C, 300 atm に於て 5% Cr-Mo 鋼と略々同一の抵抗性がある。

e) 加工性に関しては

磷含有量の少い 1% Cr-Mo 鋼と同様熱間並に冷間共極めて製管が容易であり、且管の縦壓、扁平、押擴等の試験結果は何れも日本標準規格一般用繼目無鋼管第 1~4 種に充分合格する。又熔接性に就ては熔接が極めて容易であり熔接接手の強度が大である。

要するに 1% Cr-Mo 鋼に磷を添加する事に依り

イ. 伸を低下せしめる事無く常温及び高温度の抗張力及び降伏點を高める。

ロ. クリーブ限界を高める。

ハ. 高温高壓水素に對する抵抗性を高める。

ニ. 硫化水素水に對する耐蝕性を増す。

ホ. 製管、熔接が容易である。

ヘ. 而も磷は安價で多量に得られる元素である。

等の効果を示し、これを緒言に於て述べた條件と對照して磷含有 1% Cr-Mo 鋼は高温高壓化學工業用材料として特に水素ガスを取扱ふ處に極めて適切な事が明かであり、筆者は次の如き配合を HCM-P なる名稱で提案する次第である。

C%	Si%	Mn%	P%	S%	Cu%	Cr%	Mo%
<0.15	<0.25	0.25-0.5	0.2-0.5	≤0.03	0.1-0.2	0.8-1.5	0.2-0.5

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會社鋼管製造所の幹部並に御指導を賜つた絹川博士に深甚の謝意を表す。

中空鋼の製作とオーステナイト鋼の熱膨脹

(日本鐵鋼協會第 24 回講演大會講演 昭 15. 10)

井上克巳*

THERMAL EXPANSION OF AUSTENITIC STEELS WITH REFERENCE TO THE MANUFACTURE OF HOLLOW DRILL STEEL

Katumi Inoue, Kōgakuha-kūsi

SYNOPSIS:— A great thermal expansion coefficient is the first requirement in the material for the metallic core in the manufacture of hollow drill steels. The author measured the thermal expansion coefficient of some austenitic steels at temperatures between the room temperature to 1000°C and studied on the results comparatively.

I. 緒言

本稿は鑿岩用中空鋼の製造に當り使用せらるゝコア材がオーステナイト鋼にして然もその熱膨脹の大なるを必要とする見地より各種のオーステナイト鋼を熔製しその各に就て熱膨脹率を測定せる結果を報告せるものである。

元來鑿岩用中空鋼は事變に溯ること數年前より本邦に於ても數ヶ所の工場に於てその製造が試みられたが本論文に説述せる如き理由により何れも遺憾ながら不成功に終つた

のである。漸く茲數年前より東京鋼材會社に於て工業的にその製造を開始され引續き大同製鋼會社及び他の二三の諸工場に於ても國産中空鋼を製造するに至つて居る。但之等各工場の製品が鑿岩用中空鋼としての性質に於て外國品と競争し得るや否や又製産能力の點より本邦に於ける需要高〇〇〇〇t を満す程度に立至つて居るや否やは疑問とする處である。

中空鋼の實際鑿岩用として使用さるゝに際しては双尖、基部及び柄部の 3 部分より構成せられて活動する譯であるが双尖部に於ては硬度高くして磨耗に耐へ切斷力の強大

* 九州帝國大學