

高 壓 筒 材 料 の 研 究 (I)

(實用材料の經年變化に就いて)

(昭和 25 年 4 月本會講演大會にて講演)

阿部 富美夫*・谷口 豊吉*・齋藤 利生*

STUDY ON STEELS FOR HIGH PRESSURE VESSELS (I)

(On the Change of Materials Actually used for Different years)

Fumio Abe, Toyokichi Taniguchi and Toshio Saito

Synopsis: The fundamental problems of steels for high pressure vessel used in ammonia synthesis can be divided as follows:

- 1) Mechanical strength at high pressure and temperature
- 2) Chemical attack by high pressure and temperature gases

In high pressure vessels and covers, 1) is the most important, while in internal parts, catalyst tubes, heat-exchange tubes etc., 2) is the most important problem.

As one way of studying about the chemical vessels, we tested the changes of the high pressure vessels, made at the Muroran plant of Japan Steel Works, Ltd., and used for about twenty years. The authors took specimens from these materials and tested the changes of their chemical composition, micro structure, mechanical properties and gas adsorption.

As results of the tests, it was found that the high pressure vessels, made from Ni-Cr steel and used for about twenty years, could stand the use of longer period. Nevertheless, the upper cover used for the same period and under the same condition was attacked by gases under high pressure and at high temperatures.

I. 緒 言

アンモニア合成工業の如く H, N 等を高温高圧の下に合成する化学工業に於ては高圧筒の材質として當面する問題は

イ) 高温高圧に於ける機械的強度の問題

ロ) 高温高圧ガスに依る化学的腐蝕の問題

の二つに大別し得る。直接高圧のかゝる外筒上下蓋等はイ)に對する顧慮を第1とし觸媒管其の他の内部材料はロ)が最も重要な課題となる。就中 H 又は N に依る化学的腐蝕は極めて重要な問題で多くの研究が行われているが此の工業が比較的近年に發達した爲か實用材料に對する實地試験の結果は極めて斷片的に行われているに過ぎない。

著者等の工場に於ては古くより高圧筒メーカーとして斯る方面の調査を續けて來たが先年昭和電工の爆發事故に際し高圧筒材料に對する關心が再び高まつて來たので著者等も高圧筒材料研究の手始として先づ最近調査し

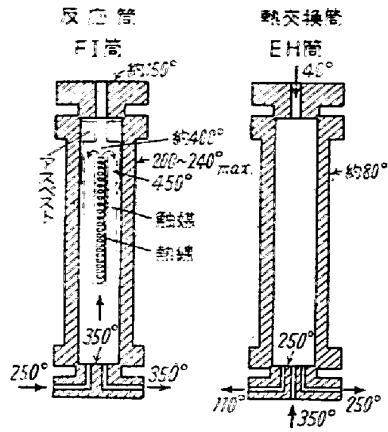
た結果について報告する次第である。實用材料は装置の改修機會を利用したもの及び廢品となつた材料を送付して貰つたもの等で約 10 數年連続使用している。

II. 經年變化僅少なる事例

長年月連続使用して經年變化が殆んどない例として昭和電工の外筒を舉げる。供試外筒は何れも昭和 5 年酸性平爐製の Ni-Cr 鋼で反應筒(FI 筒)熱交換筒(EH 筒)各 3 本である。昭和電工の Plant は東京工業試験所法で参考の爲その構造及各部温度の概要を示すと第 1 圖の如くである。

各筒は 4 本を上部 2 本は中央部をコアードリルで穿孔し壁厚より 20mmφ×170mm のコアーを採つて試験材料とした。従つて丸棒の長さ 170mm が筒の肉厚に相當する譯である。試料は先づ軸方向に平削してマクロエッチしたが脱炭は見られなかつた。爾後組織變化を検

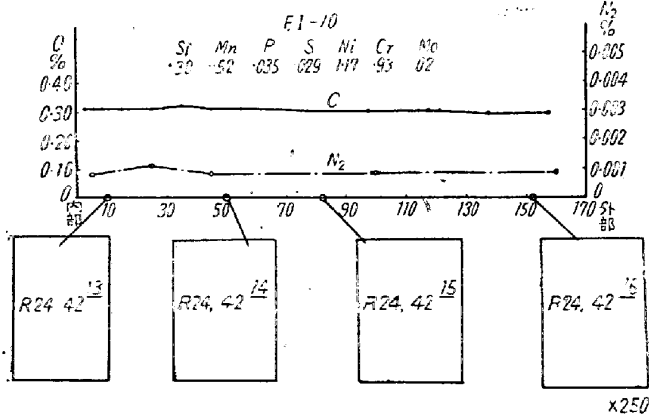
* 株式会社日本製鋼所室蘭製作所, 研究部



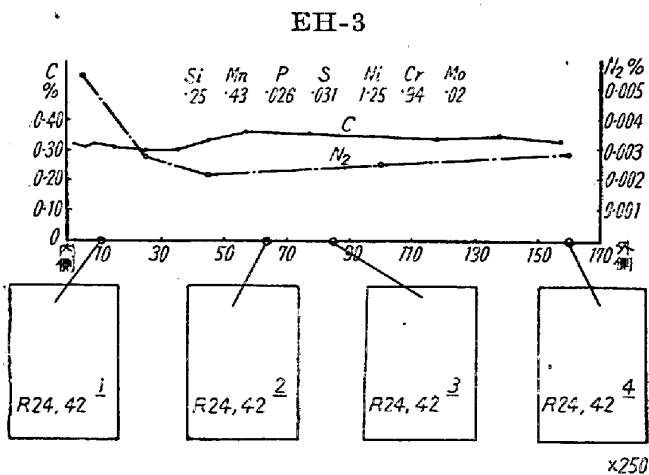
第1図 東.工. 試法合成筒の概要

鏡後、内壁部より端面を削って分析試料を採取した。

FI-筒及 EH 筒の上部及中央部の試験結果を示すと第2図及第3図の如くである。



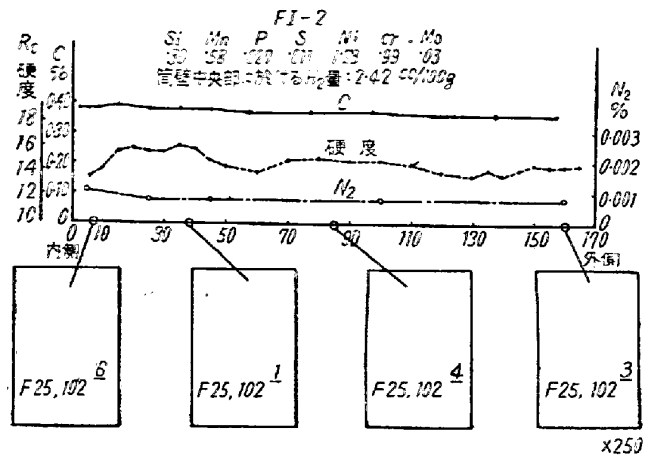
第2図 外筒上部の試験結果 其の1



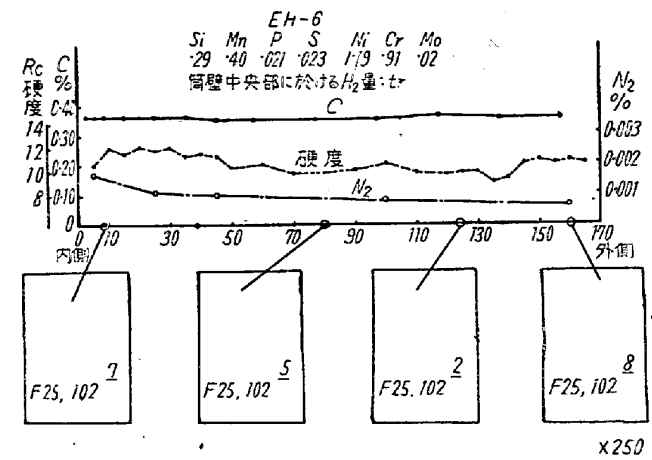
第2図 外筒上部の試験結果 其の2

i) 脱炭 C 分析の結果に依れば筒上部より試料を採取したものは極く軽微な脱炭を示しているものもあつたが全然脱炭はないと云つても差支えない程度である。

ii) 瓦斯吸収 EH 筒は上部、中央部共内壁部で N₂



第3図 外筒中央部の試験結果 其の1



第3図 外筒中央部の試験結果 其の2

吸収量が少々増加しているのが見られるが FI 筒では壁厚を通じて変化はない。筒中央部より採取した試料の中央部即ち壁厚の中央部から H₂ 分析試料を採取して分析した結果は FI 筒は少々多くの H₂ 吸収をしていることが判つた。

iii) 硬度変化 中央部より試料を採つた2本は壁厚の硬度分布を測定したが極く僅か硬度の低下があるだけである。筒本体の内外面を縦方向約 1m 毎に硬度測定した結果は第1表の如くで内外面共硬度の差はなく筒全體に亘つて変化は殆んどないことが判る。

第1表 筒本体硬度測定結果 (Hs)

名稱	位置	上部より約 1m 毎→						下部
FH-6	外面	27	27	27	28	27	27	28
	内面	28	28	28	28	28	28	27
FI-10	外面	27	27	27	27	27	27	26
	内面	26	28	27	26	27	28	27

iv) 顯微鏡組織 筒壁各位置に於ける顯微鏡組織は多少の差異はあるが何れも内側及外側部は焼戻ソルバイ

ト組織、内部は焼鈍様の焼戻組織である。疵等は勿論なく製造時の調質組織その儘で使用中的変化は全然ない。

v) 寸法変化 各筒の寸法を精確に測定し製造時の圖面寸法と比較したが何れもその差は0で長時間使用に依る膨脹収縮は認められなかつた。

以上の各試験結果に依ると各筒共 18~19 年間の連続使用に依る相當な劣化を期待していたに拘らず極めて輕微な影響しか受けていないことが明らかとなつた。外筒は最高 300°C 位には達するがアスベストを以つて被覆してあり内部ガスに直接觸れない爲かと思われる。〔第 2 圖第 3 圖に附隨する顯微鏡寫眞 16 枚(寫眞第 I は)紙面の都合により省略す〕

III. 經年變化著るしき事例

次に經年變化の著るしかつた例を擧げるが便宜上 H₂ の影響著るしい例と H₂, N₂ 兩者の影響著るしい例とに分けて説明する。

1. 水素の影響著るしい例

經年變化殆んどない例として昭和電工の外筒を擧げたが、此の外筒と同様に使用して來た上部蓋は水素の影響著るしい例として擧げ得る。本品は昭電にて使用中龜裂を生じて廢却した反應筒上部蓋を送付して來たもので前述外筒と略同期間連続使用している。成分も外筒と同じ酸性平爐製 Ni-Cr 鋼で次の如き成分である。

5281 4/4 BC×

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
·33	·16	·52	·028	·021	1·17	·99

脱炭著るしい部分

·14	·21	·42	·017	·016	1·09	·95
-----	-----	-----	------	------	------	-----

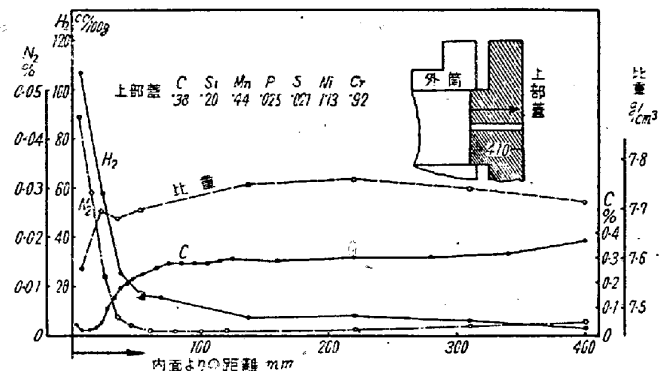
上部蓋の温度の概要は第 1 圖の如くで内面及び中央孔が内部ガスに直接觸れて居り、温度も最高 300°C 位に昇るものと推察される。

i) 瓦斯吸収に依る諸性質の變化

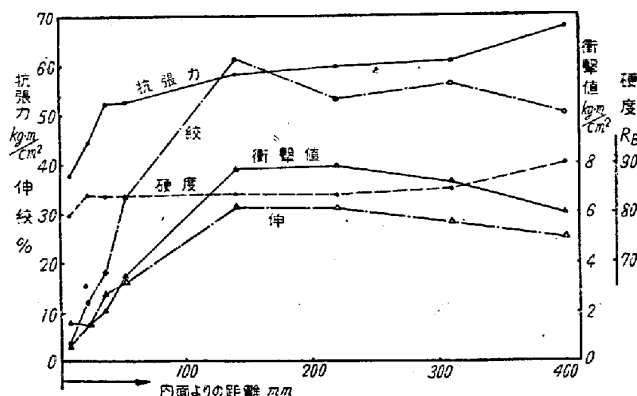
先づ常時瓦斯に接觸している内面からのガス吸収程度及之に依つて諸性質が如何に變化しているかを調べてみた。第 4 圖矢印の箇處を通じて分析試験を行つた結果は圖に示した如く、内面より 30mm 迄は H₂ 及 N₂ の吸収著るしく之の範圍は一面に肉眼でも認められる微細な龜裂を生じている。H₂ は内面より深さ 100mm 程度迄は多く之に應じて C% も 100mm 迄脱炭しており特に内面約 20mm 迄は C が殆どなくなつて居る。N₂ は深さ 50mm 以上では常態に復して居り擴散は H₂ より少なく H₂ の影響は瓦斯に接觸する表面近くだけに止まることが判る。

比重測定の結果は C 分析結果と並行して居り、多量の H₂ の侵入に依り生ずる CH₄、其の他の爲微細な空洞を造る結果比重が減少していることが明瞭である。

同じ位置から試験片を切り出して材力試験を行つた結果は第 5 圖の如くで龜裂を生じている範圍は特に各材力の低下が著しい。龜裂は生じていないが H₂ 吸収量の多い處では所謂水素脆性を呈して居り伸、絞の低下が著しく現われている。



第 4 圖 内面よりの瓦斯吸収

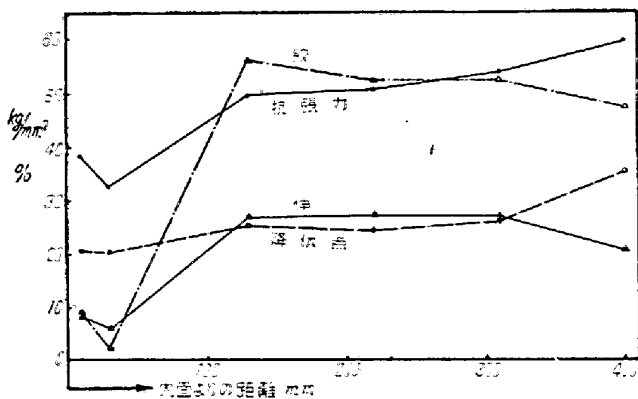


第 5 圖 常温材力試験結果

反應筒上部蓋の内面は約 300°C の温度に曝されているので此の使用温度に於ける材力を調べる爲 300°C で抗張試験を行つた。試験結果は第 6 圖の如くである。即ち常温の抗張試験に於けると全く同様に吸収 H₂ の影響が現われている。之は後述する H₂ 放出試験に於て確めた如く 300°C では吸収 H₂ は全然放出されない爲常温に於けると同じく水素脆性を示しているものである。

檢鏡に依り本試料の龜裂部位を確めた結果は寫眞第 1 (省略) の如くで結晶粒界が H₂ に犯されて多孔質組織を呈している。之より稍々内部ではパーライトの濃い部分と薄い部分とが有り、よく見ると淡い部分には中央に割れが有る。即ち龜裂の周圍から脱炭が擴がつて行く模様がよく判る。組織は寫眞第 2 の如く内面近くは、ソルバイト組織、内部は焼鈍様の焼戻組織で製造時の調質効果が現はれて居り内面附近の龜裂と脱炭以外に組織の變

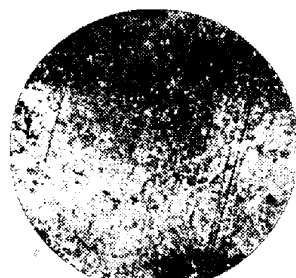
化は見られない。



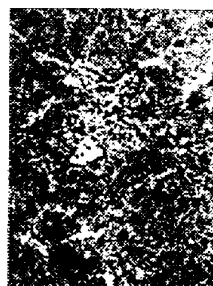
第6圖 高温抗張試験結果 (300°C×20')



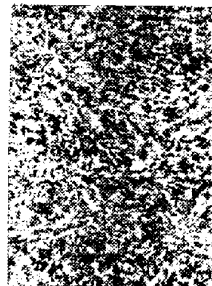
H₂ に依る龜裂
腐蝕せず ×40



H₂ に依る脱炭の進行
×75



表面部組織
×250



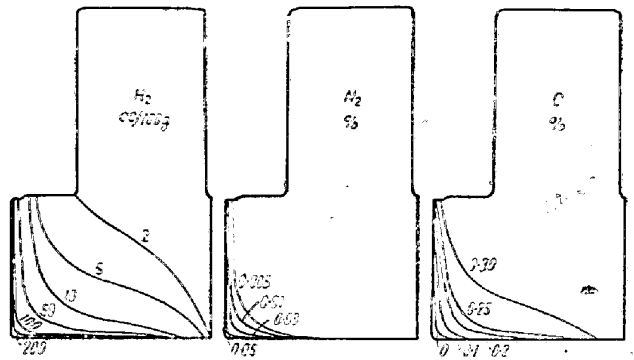
内部組織
×250

寫 眞 第 2

ii) 瓦斯吸収並に放出

第1圖に見る如く上部蓋は内面と中央孔との両面に於てガスに接觸している爲兩方面からガスが侵入してくる。之の吸収程度を確める爲断面の各位置より分析試料を採取して H₂, N₂ 吸収量及び脱炭程度を測定した。測定結果より等量線を引いた結果は第7圖の如くである。

第7圖に依ると H₂ の侵入は相當深く迄及んでいる。前述した試験結果と H₂ 分布との關係を確めると H₂ 量約 80cc/100g 以上吸収している處は一面に龜裂を生じているが、それ以下では龜裂は見られない。H₂ 量約 10cc/100g 以上では水素脆性が現われるがその他には何等變化はない。H₂ 10cc/100g 以下では先づ全體的に常態と見て差支へない。従つて Vanick¹⁾ や Inglis 及



第7圖 上部蓋断面に於ける瓦斯吸収量及び脱炭深度

Andrews²⁾ 等の云う處に従つて鋼に對する H₂ の影響を定量的に分けると第2表の如くなる。

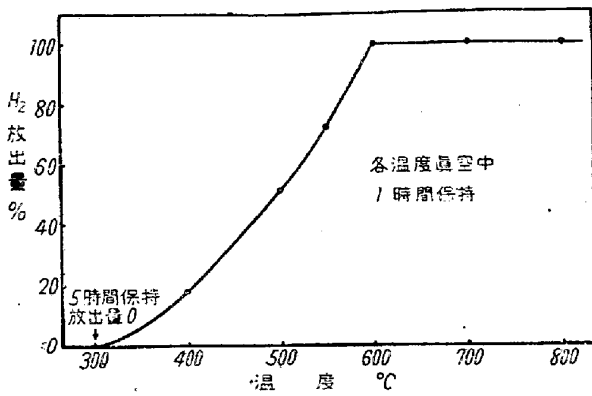
第2表 鋼に及ぼす水素の影響

段階	影響程度	H ₂ 吸収量
第一段階	殆んど影響なし。	約 10cc/100g 以下
第二段階	水素脆性が現われる。加熱に依り容易に原の狀態に戻り得る。	10~80cc/100g
第三段階	粒間龜裂を生じ多孔質組織となる。	約 80cc/100g 以上

脱炭深度と H 分布とを比較すると H 量 100cc/100g 以上では殆んど C がなくなり、50cc/100g で約 0.2% に脱炭し約 10cc 以下では全然脱炭にないと見てよい。N の分布は先きにも述べた如くガスに觸れる表面のみで H に比べると極く浅い表面のみに限られている様である。又最大吸収量も組織に窒化鐵を生ずる程には至らず先づ此の上部蓋の場合は H₂ の影響のみを顧慮すればよいことが判つた。

ガスの影響は内面からの方が著るしく中央孔は端部に塞栓が有る爲ガス吸収は此の部分で止つている。外筒に接する部分は H₂ の吸収量は相當多かつたが脱炭は著るしくなく稍内部では全然脱炭していなかつた。従つてガス吸収は内部の熱線に依り加熱された高温ガスが觸れる處で著るしく上部蓋自身の操業間の温度分布に依ることが明らかである。

次に吸収 H₂ の性狀を確める爲、H₂ の放出試験を行つた。H₂ を多量に吸収している内面近くより試片を採り、300~800°C の各温度に1時間真空加熱して放出した H₂ を定量し、爾後 850°C に昇熱して殘存 H 量を測定した。各温度に於ける放出 H₂ 量を % で現わすと第8圖の如くである。即ち真空中1時間保持では 600°C 以上では全 H 量が放出され又 300°C 以下では全然放



第 8 圖 水素放出試験結果

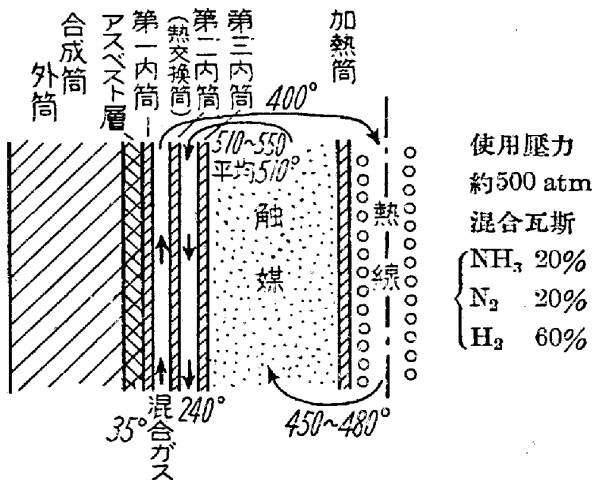
出されない。300°C で5時間加熱しても放出量は0であつた。

銅中に侵入した H₂ は原子状態で固溶しているもの、空隙に集つて分子状 H₂ となつているもの及び銅中の元素と結合して CH₄ 其の他の化合物を形成しているものがある。第8圖の結果では 300°C 以下では全然放出量なく、従來の水素擴散に關する小林博士³⁾や芥川氏⁴⁾ 其の他の人々の實驗結果と異つて居るが、之は著者等の實驗材料が操業中止後既に1年以上を経て居り、原子状 H 及分子状 H₂ は全部逸脱してしまつて CH₄ 其の他の安定な化合物を形成しているものだけが残留しているものと思われる。

2. 水素窒素兩者の影響著るしき例

i) Ni-Cr 鋼熱交換筒

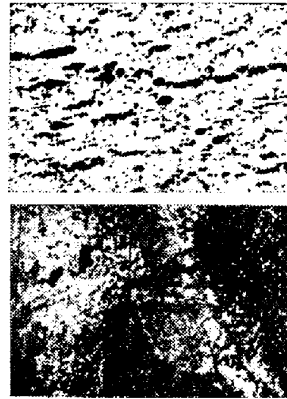
本品は Casale Plant の某工場に納入した熱交換筒で凡そ1ヶ年の使用に依りヒビ割れを生じて廢品となつたものである。Casale 反應筒の構造及温度の概要は第9圖の如くで熱交換筒は混合ガスに直接觸する苛酷な状態下にある。



第 9 圖 Casale 合成筒概要

第 3 表 熱交換筒成分變化

8116 1/1	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
使用前	0.27	0.20	0.47	0.023	0.018	3.20	0.78
使用後	0.09	0.23	0.39	0.027	0.013	3.13	0.77



H₂ に依る粒間腐蝕
試料中央部
腐蝕せず ×40

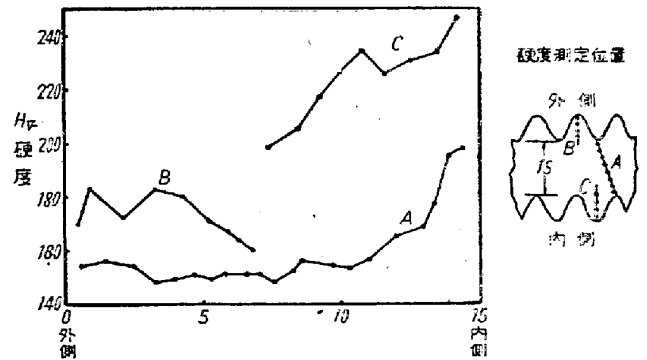
混合ガスに依る
内面の窒化
×250

寫 眞 第 3

使用前後の成分變化は第3表の如く脱炭が著るしく内面には肉眼で認められる無数の小龜裂がある。斷面を檢鏡の結果は寫眞第3の如く全斷面に亘り高温高壓の混合ガスの爲、結晶粒界がすっかり犯されていた。又内側部は窒化して居り白色針狀の窒化鐵が認められた。試みに吸収ガスを測定した結果は第4表の如くである。試料の斷面の硬度分布を測定した結果は第10圖の如く内側部

第 4 表 瓦 斯 吸 收 量

位 置	H cc/100g	N %
内側部		0.21724
中央部	196.0	0.04384
外側部		0.02688



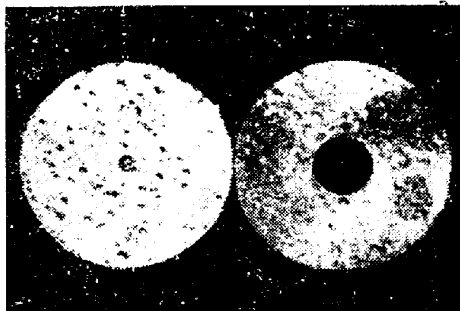
第 10 圖 熱交換筒硬度分布

は窒化の爲硬化しているのが明瞭である。従つて内側部に認められる微小龜裂は混合ガスに依る窒化に基くものと考えられる。

試料の縦、横よりシャルピー衝撃試験片各2本を切出して衝撃値を測定した結果は第5表の如くである。即ち試料の脆化の著るしいことは想像以上で約12mm厚の筒壁を通じて粒界は悉く犯されて多孔質となり、試験片切削に際しても切粉に全然粘性がなく恰も鑄鐵の如き切削状態を呈していた。

第5表 衝撃試験結果

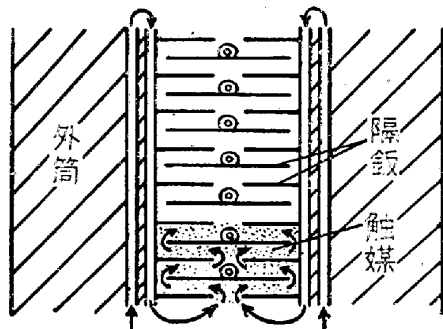
縦	横
0.40 kg-m/cm ²	0.40 "
0.36	0.36



写真第4
隔板表面のフクレ 約 1/10

ii) 軟鋼觸媒管隔板

Claude plant の某工場で使用した觸媒管隔板で写真第4に見る如く表面に多くのフクレを生じている。使用条件は第11圖の如くでアンモニア合成 plant の中では最も苛酷な状態のものである。



第11圖 Claude 合成筒概要

使用前の成分は不明であるが使用後の分析結果からみると普通軟鋼板の脱炭したものと思われる。

フクレの部分の断面は写真第5の如くで縦に裂けた様な具合である。検鏡の結果はパーライトは殆んど見えず圧延組織に従つて綿状に腐蝕された汚い組織で全面に窒化鐵の結晶が見られる。N ガス分析の結果は 0.8288% と云う甚だしく多量の N₂ を吸収していた。

フクレの部分水中で穿孔して内部ガスを捕集し、組



写真第5
フクレの断面 ×3



隔板内部顯微鏡組織 パーライトはなく
り窒化鐵の針状結晶が見える。 × 250

成分分析を行つて見たが多孔質組織に変化している爲内部ガスは既に逸脱して、置換された空氣のみしか得られなかつた。此のフクレは軟鋼板の壓延組織中に H₂ が侵入して、層状をなしているパーライトの C と結合して CH₄ となり、CH₄ は H₂ と異つて擴散し難い爲に壓力が高くなつて弱化した部分を押し上げるに至るものと思われる。

IV. 試験結果より高圧筒材料に対する批判

凡そ高圧筒材料は高温高壓に對する充分な強度と高温高壓混合ガスに依る脱炭及窒化に對し抵抗大なることが要求される。然し今迄行つた調査の結果からして何れを重視すべきかは高圧筒の使用条件に依つて定まる。即ち本報告に於ける外筒の如く高筒高壓ガスに直接接觸しない場合には高温強度のみを主とした構造用鋼で充分間に合う。従つて試験を行つた Ni-Cr 鋼も此の場合は適材と云えるのである。然し上部蓋の如く直接ガスに觸れる場合は高温強度と混合ガスに對する抵抗との兩者を考慮しなければならぬ。更に内筒、熱交換筒其他の内部材料となると内壓に依る應力は生じないから、高温強度は第2として高温高壓混合ガスに對する抵抗を主とした材料を選定すべきである。而して内部材料では H₂ ガスに依る脱炭及龜裂が著るしい外、窒化に依る硬化及龜裂も發生し得る。従つて使用条件をよく考へて何れの影響が大きいかをよく考慮して材質を選ぶべきである。

V. 結 言

高圧筒材料研究の一手段として先づ著者等の工場で製造した材料の實際使用に依る變化程度を調査した。

約 10 數年連続使用した Ni-Cr 鋼製外筒は脱炭、ガス吸収等殆んどなく尙引續き使用出来ることが判つたが之と同様に使用した上部蓋は混合ガスの侵蝕著るしく H₂ 吸収量も驚く程であつた。又内部部品では H₂ の影響の外に N₂ の影響も相當著るしい。従つて材料の選定に當つては使用條件をよく考慮して適材を選ぶべきである。

終りに本研究の發表を許可された日本製鋼所室蘭製作所長小林佐三郎博士に厚く謝意を表すると共に御指導を賜つた萩原巖博士、試験に協力された竹崎伸二君に厚く御禮申上げる。(昭和 25 年 7 月寄稿)

文 献

- 1) J. S. Vanick: Trans. A. S. S. T. 12 1927 167
- 2) N. P. Inglis & W. Andrews: J. Iron & Steel Inst. 128 1933. II. 383
- 3) 小林佐三郎: 鐵と鋼, 25 年 9 號, 745
- 4) 芥川 武: 日立評論, 24 卷 7 號, 27

特殊鑄鋼の研究 (VI)

(擴散焼鈍に依る機械的性質の變化に就て)

(昭和 25 年 4 月本會講演大會にて講演)

三ヶ島 秀 雄*

RESEARCHES ON THE SPECIAL CAST STEEL (VI)

CHANGE OF MECHANICAL PROPERTIES BY DIFFUSING ANNEALING TREATMENT

Hideo Mikashima Dr. Eng.

Synopsis:

The author studied on the change of mechanical properties on the diffusion of dendritic segregation by means of high temperature normalizing treatment; and also studied on the repeated normalizing test that were applied to the various specimens, including Cr-Mo cast steels (1% Cr, 0.25~0.35%Mo) added with Si, Ni and Mn.

Whether simple or repeated normalizing was applied, the mechanical properties, especially impact resistance, increased as the dendritic segregation were diffused.

I. 緒 言

著者は第 5 報に於て Cr-Mo 強靱特殊鑄鋼に Si, Ni Mn 等を添加した場合擴散焼鈍のマクロ組織に及ぼす影響に就て述べたが、今回はこの Cr-Mo-Si, Cr-Mo-Mn Ni-Cr-Mo-Mn 鑄鋼等に單一焼準、繰返焼準を施した場合機械的性質が如何に變化するかを試験した結果に就て報告する。

II. 實 験 方 法

試料の焼準方法は第 5 報に述べたと全く同様である。機械試験には成分の類似した試料を一は最適温度で焼準處理を施した後、焼入、焼戻操作を行い、他は之を施さ

ず直接焼入、焼戻處理をなし、焼準處理の有無が強靱性に如何なる影響を及ぼすかを試験した。又強靱性の優劣を判定するため縦軸に衝撃値を横軸に硬度を採つて硬度—衝撃値關係曲線を求め強靱性の比較検討をなした。又繰返焼準試料は鐵粉中で 950°C で 2 時間焼準し、之を衝撃試験片に仕上げ調質處理後同様に硬度及び衝撃抗力をを試験した。

III. 實 験 結 果

(1) 單一焼鈍の機械的性質に及ぼす影響

焼準處理を施せば温度上昇と共に樹晶が擴散せられる

* 九州工業大學金屬工學教室 工學博士