

技 術 資 料

大型高圧筒材料の製造に就いて

阿 部 富 美 夫*

I. 緒 言

戦後我國の合成化学工業、就中アムモニヤ合成工業は當時の窮迫せる食糧事情解決の鍵たる化学肥料の増産に應じて急激に勃興し今尙設備の増設、改修、或は構成材料の新舊取換など隆盛の一路を辿っている現状である。一方合成用反応筒の構成材料、例へば外筒、内筒、端蓋等は非常に大型の高級鋼が使用されて居り、その製造法は極めて至難な製鋼作業に属している。従つて是等の大型高圧筒材料の製造に當つては、凡ゆる製鋼作業の面に亘つて細心の注意を拂い斯界の要望に應へ得る優秀な材料を製造すべく懸命の努力を注いで居るのである。又高温高圧に極めて長時間曝されるので必然的に(1)高温高圧下に於ける材料の強度が問題となる外、(2)水素或は窒素に依る化学的腐蝕の問題が検討解決を要する重要課題となつて來た。後者の化学的腐蝕の問題はアムモニヤ合成プラントの様式に依り夫々異なるもので、従來我國に於いては餘り研究對照とならなかつたが、戦後注目され研究の進むにつれて材料の撰擇に或程度の光明を見出しつつある。斯様に製造者側としては合成プラントの各様式に應じて夫々適切なる材料を撰擇し耐久度の高い優秀なる材料を供給する使命を帯びている。

以下記述することは斯様な觀點から高温高圧材料として各種の苛酷な使用条件を満足する大型構成材料の最近の趨勢とこれが製造に際し特に留意すべき製鋼上の諸問題を外筒、内筒、端蓋等大型品を中心に概述したものであるが、蓋し後者の製鋼上最も考慮すべき諸點は一般大型特殊鋼製造上共通の諸問題であらう。

是等は何れも低合金鋼にして特殊の高温に使用する小型反応筒又は特別の部分に使用する高合金鋼には觸れないことにする。

II. 材料の撰定

既に述べたように材料の撰定は高圧筒の壽命を決定し従つて作業の能率、或は成果を左右する最も重要な問題であるが、之が撰定には考慮すべき問題が極めて多い。参考のためにアムモニヤ合成觸媒筒内部の壓力と温度の數例を示すと第1表の如し。

第1表 各プラントに於ける反應温度と壓力

型 式	作業所	反應温度 °C	壓 力 kg/mm ²
Casale Process	A	450~550	500~700
	B	550~700	850~950
	C	550~750	950~1050
Fauser Process	D	500~530	190~260
	E	470~520	160~300
	F	450~550	150~270
Uhde Process	G	480~600	200~300
	H	470~550	200~280
	I	430~480	100~150
Haber Bosch Process	J	600~660	270~300
	K	500~580	280~300
	L	440~520	285~330
N.E.C. Process 東.工. 試法	M	450~525	300~330
	N	480~580	300

我國に於ける合成作業所は拾指を屈するが上記の何れかの方式を採用している。この様に高圧筒材料は高温高圧に曝されるので必然的に高温の強度及び化学的腐蝕の問題が考慮されるべきことは前述の通りである。

(1) 高温強度

この場合高温抗張力は匍匐強度に比して遙かに高いのでこれを設計の基礎とする時は安全率を大きくとらねばならぬので匍匐強度を求めてそれを設計の基礎とすることもある。匍匐の強さに對しては普通の抗張試験の場合と同様に、匍匐強度は抗張力に相當し、匍匐限は弾性限に相當する。普通、匍匐強度を知れば實用上差支ないのであるが、その測定法は誠に多種多様で、従つてその方式に依り値も變動する。中庸を得たものとしては30~

* 日本製鋼所室蘭製作所研究部長

50hr の測定に於いて匍匐速度が $10^{-4}\%$ /hr となる應力を採っている。

本文で対象としている大型高圧筒材料は凡て資源的にも経済的にも低合金材料を使用するのが至當であつて、即ちこれ等の合金元素を有効に組合せて匍匐強度の高い材料を研究せねばならない。一般に C に結合して炭化物を作る元素、Mo, V 及び W 等は匍匐強度を増し、鐵に固溶し易い元素 Ni, Cr, Si, Mn, Cu 等は匍匐強度を減ずる。但し Mn, Cu の影響は餘り顯著でない。Mo は著しく匍匐強度を上昇せしめる。その一例を第 2 表に示す。

第 2 表

鋼種	C	Si	Mo	匍匐強度 (550°C)
炭素鋼	0.15	0.23	—	4.04 kg/mm ²
Mo 鋼	0.16	0.23	0.42	11.50 kg/mm ²

(匍匐速度 $0.1\%/1000\text{hr}$)

大型外筒の材料になるべき低 Ni-Cr-Mo 鋼及び Cr-Mo 鋼と 3.5% Ni-Cr 鋼とを比較したものを次の第 3 表に示す。Mo の影響が著しく表われている。

第 3 表

	鋼種	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	匍匐強度 kg/mm ²		
								450°C	500°C	550°C
1	Ni-Cr-Mo	0.30	0.19	0.48	1.76	1.04	0.40	45.0	28.0	12.2
2	Cr-Mo	0.30	0.22	0.64	0.11	0.95	0.28	38.3	29.3	18.9
3	Ni-Cr	0.26	0.23	0.50	3.49	0.30	—	7.7	3.7	—

(30~50hr に於ける匍匐速度 $10^{-4}\%$ /hr)

C の影響に就いては種々の説があるが、吾々の実験に依ると低 Ni-Cr-Mo 鋼に對する影響として第 4 表に示す

第 4 表

鋼種	匍匐強度 kg/mm ²	
	450°C	550°C
1 C 0.37 低 Ni-Cr-Mo 鋼	68.9	26.7
2 C 0.16 低 Ni-Cr-Mo 鋼	56.1	33.0

(3~6hr に於ける匍匐速度 $50 \times 10^{-4}\%$ /hr)

如く 500°C 附近に匍匐強度の變向點があることが判る。即ち C の量は 500°C 以上の高温に於いては 0.2% 以下に低下せしめた方がよい。従つて匍匐強度から言うならば C, Si, Ni 等を低くし Mo を添加する方が理想的

である。

(2) 化學的腐蝕

アムモニヤ合成の化學反應に於いては材料は $\text{H}_2, \text{N}_2, \text{NH}_3$ 等の瓦斯に依る侵蝕を受ける。今対象としている大型高圧筒材料、特に内筒、觸媒管等はこの化學的腐蝕の問題が耐久度を決定する、即ち壽命を左右する最大要素であると思う。吾々は戦後大型の外筒、端蓋、内筒その他に就いて、是等の瓦斯に依る腐蝕状態を調査する機会を得、興味ある成果を収めた。

調査された材料は東京工業試験所法使用の外筒、端蓋カザレー法使用の内筒(熱交換筒)その他である。

(イ) 經年變化のない例

外筒: 第 1 圖は東工試法の構造及各部温度の略圖である。低 Ni-Cr 鋼製で 10 數年間使用したもので、反應筒、熱交換筒の外筒各 2 本肉厚をコアドリルで穿孔して試料を採り、これに就いて脱炭程度、瓦斯吸收量硬度變化、顯微鏡組織變化、寸法變化等を調査したのであるが、その中 C, N, H の分析結果を第 2~5 圖に示した。

この様に肉厚の内側から外側に至る迄變化を示してい

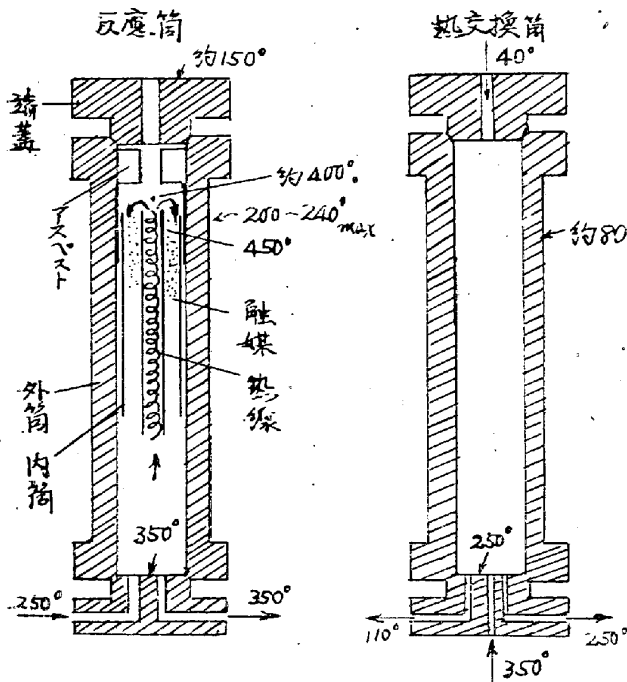
ない。その他の硬度、組織、寸法も不變であつた。即ち外筒は經年變化を示さず専ら高温強度を考察すれば宜しいのである。

(ロ) 經年變化著しき例

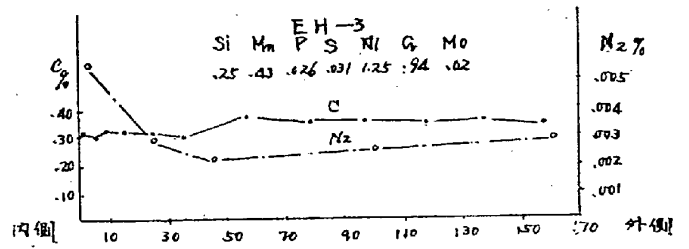
この場合は H_2 の影響著しき例と、 H_2 と N_2 の兩者の影響の顯著な場合を挙げ得る。

(i) H_2 の影響

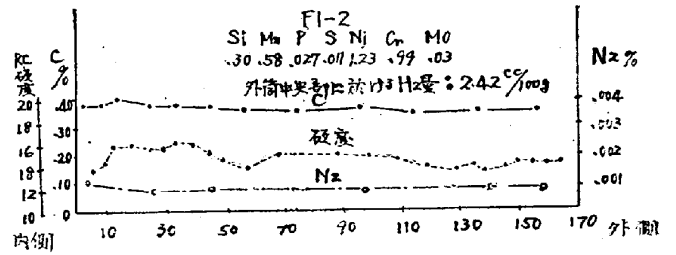
上部端蓋: 酸性平爐製低 Ni-Cr 鋼で、外筒同様 10 數年使用しものに就いての調査である。この上部端蓋は第 1 圖の如く内面及び中央孔は直接内部ガスに觸れて居り約 300°C 位の温度となるのである。内面から第 4 圖の矢印の方向に試料を採り脱炭、瓦斯吸收、材力變化等を調査した。第 4 圖に C, H, N 等の分析結果を示したが C は内面より約 20mm 位迄は著しく脱炭し殆んどその



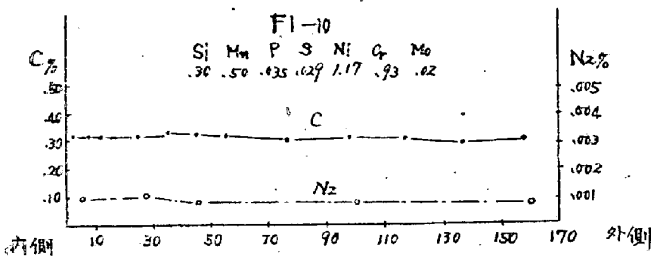
第1圖 東工試法合成筒の概要



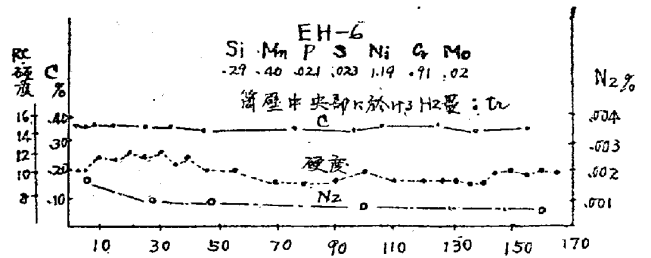
第2圖 外筒上部の試験結果 (其の2)



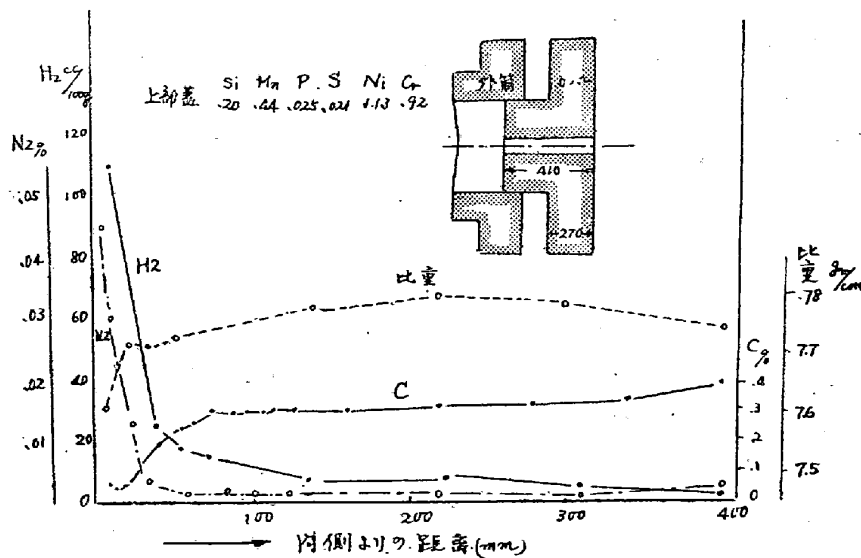
第3圖 外筒中央部の試験結果 (其の1)



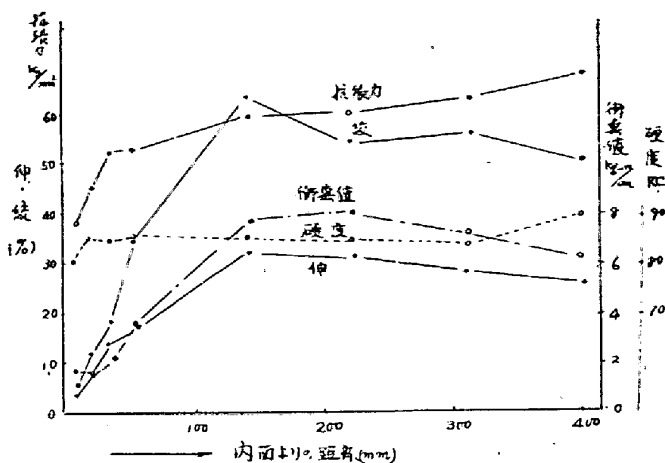
第2圖 外筒上部の試験結果 (其の1)



第3圖 外筒中央部の試験結果 (其の2)



第4圖 内面よりの瓦斯吸収



第5圖 常温材力試験結果

この水素侵入に依り肉眼でも微細な龜裂が一面に認められ、検鏡の結果この部分は空隙を作り、依つて比重も減少している。この結果を C, H, N の分布に於いて圖示したものが第7圖である。以上の結果は當然材力にも影響を及ぼすことが想像されるので各位置より試片を採取して試験した結果は第5圖に示す通りである。これと第4圖とを比較すると、微細な龜裂を生じた内面に近い部分、 H_2 侵入に依る脆化の様相が明瞭に示されている。この端蓋の内面は約 $300^{\circ}C$ に曝されるので使用温度に於ける高温材力試験をして見た第6圖がその結果であるが $300^{\circ}C$ では水素は放出されないので依然として常温の場合と同様な脆性を示す。

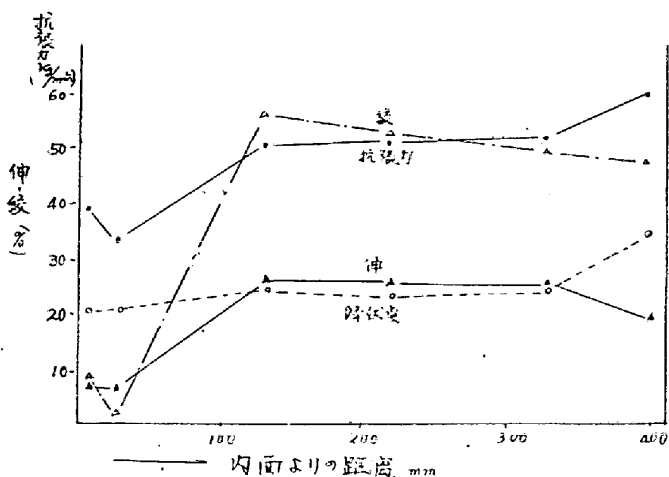
(ii) H_2 と N_2 兩者の影響

(a) Ni-Cr 鋼熱交換筒: カザレープラントに使用した内筒が割れを生じて調査したものであるが次表(第5表)の如くこの部分は肉眼で認められる小龜裂があり、

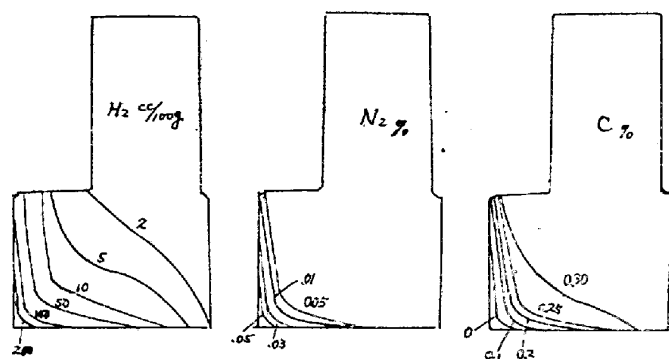
第5表

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
使用前	0.27	0.20	0.47	0.028	0.018	3.20	0.78
使用后	0.09	0.23	0.39	0.027	0.013	3.13	0.77

顕微鏡の結果では寫眞第1に示すように結晶粒間が H_2 の侵入に依り空隙を生じている。又内部は窒化して居り白色針狀の窒化鐵が認められた。瓦斯分析の結果は第6表の如くである。

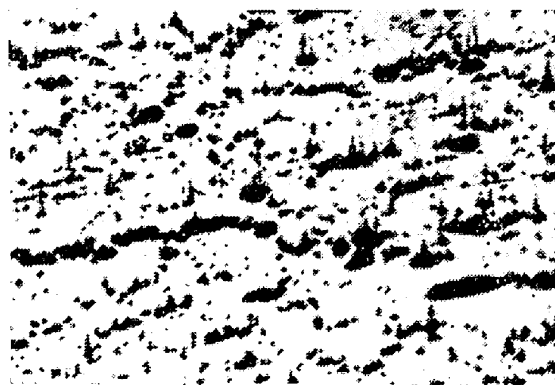


第6圖 高温抗張試験結果 ($300^{\circ}C \times 20'$)



第7圖 断面に於ける瓦斯吸収量及び脱炭

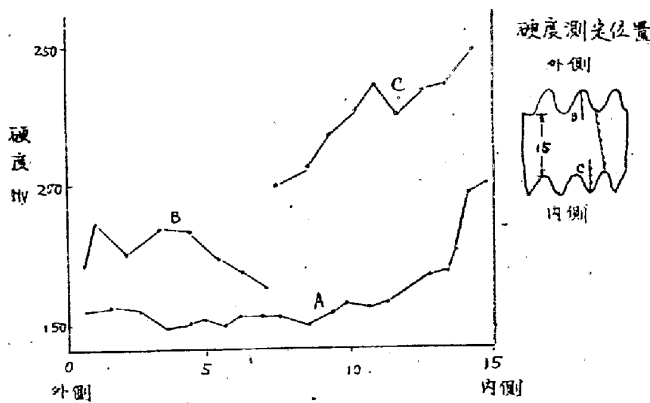
存在を示さない。分析及び検鏡の結果は約 100mm 位迄脱炭が進行している。H, N 等は 30mm 位迄は著しく多く、内面に於いては實に H は 110cc/100g, N は 0.045% に達し想像外多量に吸収している。N は 50mm 以上では常態に復し、H は C の脱炭状態と同様 100mm 位で常態となつている、即ち水素の侵入に依る脱炭現象で特に内面より 30mm 程度の脱炭著しき範囲は



寫眞第一 $\times 40$
 H_2 に依る粒間腐蝕試料中央部 腐蝕せず

第6表

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



第8圖 熱交換筒硬度分布

第8圖は硬度分布を示したもので内面の硬度上昇は窒化されて居ることを示すものである。このように H_2 , N_2 侵入による脆化は豫想外に大きく衝撃値はシャルピー 0.4kgm/cm^2 前後に低下していた。

(b) 軟鋼觸媒管隔板: クロードプラントに使用した觸媒隔板のフクレを寫真第2に示したがこのフクレは水素の侵入に依るものであり、且つこの隔板は $N\ 0.8288\%$ の多量を含み窒化鐵の結晶がみられた。

(3) 大型高圧筒材料の撰定

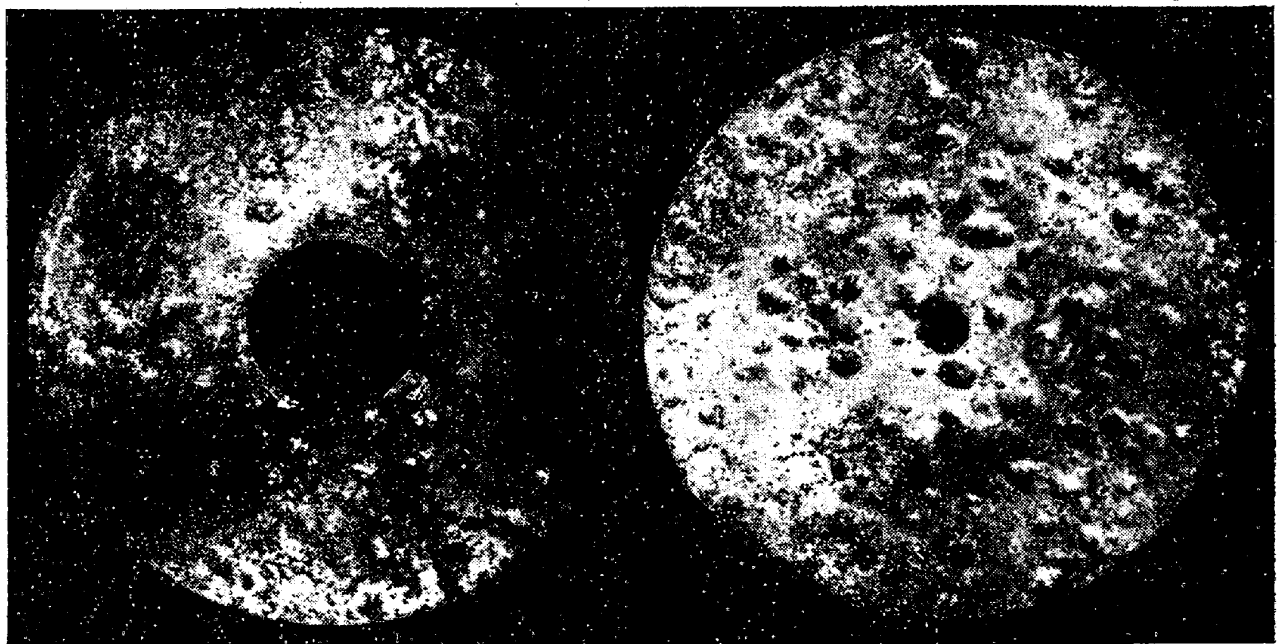
以上各種の調査で明らかになつたように使用材料の撰

定はアムモニヤ合成の方式に依り異なり同一のプラントでも高温強度を主とするものと、化學腐蝕を主とするもの、中でも H_2 を主として對照とするものと H_2 と N_2 を同時に考慮すべきものとに別れるが、現在大型高圧筒材料としては下記の成分(第7表)を夫々上述の方式に應じて使い分けをして居る。

即ち1は脱炭耐蝕性を考慮した低炭素鋼で内圧もかかるが然も交換の容易な内部装置に用いられる。2,3は内筒、熱交換筒に良い。之は内圧は受けないので高温強度は第二とし高温高圧ガスに對する抵抗を第一とすべく且つ N_2 の影響程度に依り2又は3を使用する。 N_2 の影響更に大なるものに対しては Ni 量を更に多くせねばならない。4,5は炭素量稍高く耐蝕性は若干劣るが強度を主としたもので、直接ガスに觸れない外筒に適している。6,7は高圧筒用としての特種な材料ではないが、 300°C 以下でガスと直接接觸しない部分にはこれで充分である。

III. 大型高圧筒材料の製造

既に述べた様に大型高圧筒材料は高温、高圧に於ける強度及び腐蝕の問題から撰定され上記の特種鋼が適當となるが10t以上の大型のものになると種々製造上の至



寫真第2 隔板表面のフクレ約 1/10

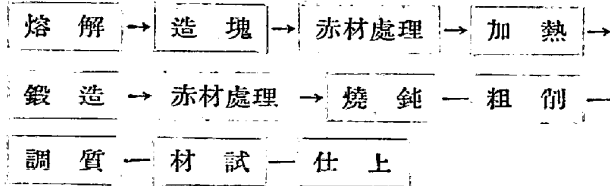
第7表 大型高圧筒材料 (室蘭製作所の例)

番 號	材 質	化 學 成 分 %								材力 kg/mm ²	
		C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	降伏點	抗張力
1	低炭素鋼	<0.12	<0.10	<0.50	<0.040	<0.040	—	—	—	>18	>34
2	低炭素・クロム ・モリブデン鋼	<0.15	0.2~0.3	0.3~0.5	<0.035	<0.035	—	1.5~2.0	0.2~0.4	>30	>50
3	低炭素・ニッケル ・クロム・モ リブデン鋼	<0.15	〃	〃	〃	〃	1.0~1.5	〃	〃	>40	>60
4	クロム・モリブ デン鋼	0.25 ~0.3	〃	0.3~0.6	〃	〃	—	〃	〃	>50	>70
5	ニッケル・クロ ム・モリブデン 鋼	〃	〃	〃	〃	〃	1.0~1.5	〃	〃	>60	>80
6	炭素鋼	0.32 ~0.36	〃	0.3~0.5	<0.040	<0.040	—	—	—	>30	>50
7	ニッケル・クロ ム鋼	0.28 ~0.32	〃	〃	<0.035	<0.035	1.5~2.0	0.5~0.9	—	>40	>60

難な冶金問題を解決して初めて製造可能となる。外筒、内筒、端蓋等は何れもこれに属する大型品で、これが製造上留意すべき冶金上の諸問題に就いて以下概述する。

一例として大型外筒の製造工程を示すと第9圖の如くである。

第 9 圖



この様に多岐にわたる製造工程を経るのであるが、大鋼塊の健全なるものは何と言つても良い原料を使用する酸性平爐製が有害ガス量少なく材力も優れ又白點等に対する感受性も小さいとされて居り、是等の大型高圧筒材料も酸性平爐製とする方がよい。一言にして言へば疵のない優秀な製品を造らねばならぬのであるが廣義の意味の地疵とは、熔解、鍛造、熱處理等の各過程中作業に缺陷のある場合に生ずるのであるから、是等の製造工程中留意すべき要點を記述することとする。

(1) 幽 痕

所謂、偏析の一種で最も問題となるのは輪狀幽痕であり鋼塊が大型になる程大きく、炭素鋼と特殊鋼とを比較する場合は、前者が比較的表面近くに存在するに反し、後者の中で Ni 及び Ni-Cr 鋼は疎らにして中心近くに存在し、Ni-Cr-Mo 鋼は一般に小さく濃度も淡い。即ち特殊鋼の輪狀幽痕は炭素鋼に比較して小さい。

大型鋼塊に於ける幽痕の存在は免かれ得ぬものであるが、これが軽減策としては第一義的には極力清浄な不純

物の少い鋼湯を熔解することではあるが、これが對策を造塊上に求めた研究が當つて吾々の研究部に於いてなされた。それに依ると各種回轉鑄造法中、正逆（一分間の周期で正方向と逆方向に回轉する）、及び斷續回轉（同様の周期で一旦停止した後再び同じ方向に回轉する）に依ると輪狀幽痕は底部に於いては相違を示さないが、頂部に於いては極めて輪狀幽痕圈が縮小し、幽痕が軽減されることを認め、材力に於いても固定したものに比し絞及衝撃値が優秀であつた。一般に幽痕部は健全部に比して伸、絞少く特に繰返應力が小さいとされて居り、製品に出現せる場合は常に問題視されるがその採否の判定が一定せず困難である。材力の劣ることに關しても幽痕の程度に依り、普通の幽痕部は健全部の 80% 以内である。

例へば普通検査で幽痕のため廢却となつた推進軸に就いて幽痕部と健全部の材力を比較せるに抗張力、伸、絞、衝撃値、反覆屈曲何れも差異がなかつた。幽痕の採否は一般に削屑が連續せずに切れるものは不合格とされる場合が多いが之もさしたる根據のあるものではない。龜裂を伴うものは勿論廢却となるが、最近ゴーストクラックは切削條件に依つて生起すると云う外國文献もある。その他角隅幽痕、V 狀幽痕があるが前者は餘り問題にならず、後者は顯著な場合は鍛練の適否に應じて製品の内部龜裂の原因となるが極く稀である。又特殊な場合として孔擴げ鍛練をしたものゝ内部に“雨ふり”と稱されている幽痕をみることもあるが、これは輪狀幽痕の残留したもので殆んど無害であり又“雲模様”と稱する白く曇のはつたような模様を残すものもあるがこれも何等有害なものではない。

このように幽痕は實際に使用して案外心配のないもの

第8表 鋼中の非金属介在物の分類

区分	組成	顕微鏡的観察	
組成に依る分類	(I) 酸化介在物 (脱酸生成物)	イ) 酸化マンガン—酸化鐵 ロ) 酸化鐵—珪砂 (珪酸第1鐵) ハ) 酸化マンガン—珪砂 (珪酸マンガン) ニ) ジルコニウム—珪酸第1鐵 ホ) 複珪酸鹽 ヘ) アルミナ及アルミナ鹽 ト) 酸化クロム—酸化鐵 チ) 珪酸クロム	非結晶の暗灰色 鑄造状態では半硝子状基地中の cristobalite 半硝子光澤から硝子光澤の基地中に象嵌され純珪酸を含む 異状に大きく顕微鏡寫眞にはその一端が見えるのみである。 複雑にして三相を呈する珪酸含有量が最も多い。珪酸第1鐵で同じ屈折率を有す。 半透明である。 正方形の断面を有する。即ち等方晶のクロマイト (FeO, Cr ₂ O ₃) である。 暗堇色
	(II) 硫化介在物	イ) 硫化マンガン—硫化鐵 ロ) 硫化アルミニウム—硫化鐵 ハ) 硫化クロム—硫化鐵 ニ) 硫化チタニウム ホ) 硫化ジルコニウム ヘ) 硫化鐵介在物	黄褐色及灰色 第1鐵介在物と間違い易い非常に類似の厚みのある細胞模様を形成する。 灰色、組成は硫化クロムを含み黄褐色の組成は硫化第1鐵を含む。 灰色、針状介在物の連続 高倍率にて黄褐色から灰色迄の種々の色を呈するが大多数は黄褐色である。 連続細目又は細胞模様。
	(III) 硫化物— 酸化物の混合せる 介在物	イ) 酸化物—硫化物 ロ) 酸化マンガン—硫化物 ハ) 酸化アルミニウム—硫化物 ニ) 酸化クロム—硫化物 ホ) 酸化ジルコニウム—硫化物 ヘ) 酸化チタニウム—硫化物	高倍率では灰色及び斑色の複雑な組織、灰色部は FeO, 斑部は FeO-FeS。 単一硫化マンガン介在物と類似の不規則な配列 低倍率では硫化第1鐵に似るが形状は斑に近い 灰色部黄褐色及び共晶よりなる。 結晶質にして明灰色。 純硫化物に似ている典型的集團。
成因に依る分類	(1) 混入サンド (2) 熔鋼中のサンド (3) 凝固時に出来るサンド	機械的に混入するもの (耐火材料, 鋼滓等) 脱酸生成物として懸濁するもの (珪酸鹽, アルミナ鹽等) 温度降下で急に脱酸したもの。	註: 介在物中粘性變形するものは硫化物及珪酸鹽系にして鋼質に對しては後者が特に悪影響を及ぼすものと考えられる。

であるが、最近この痕痕の採否程度を全国的に統一しようとする機運のあることは當を得たことであると思う。

(2) 砂 疵

これは白點と共に鋼中の二大缺點と稱される非金属介在物を含む地疵である。砂疵の一原因は爐床、取鍋、懸堰等の耐火物或はスラッグ等の機械的混入に依る場合もあるが、主原因としては熔鋼中に溶解している酸化物による場合が多い。鋼中非金属介在物の分類例を第8表に示した。

砂疵軽減法としては普通は熔解中 Mn 及び Si を加えて MnO, SiO₂ として浮び上がらせるようにする。總じて熔解作業中に於ける非金属介在物の除去法としては

(1) 一般的減少法

- (i) 爐床、取鍋、懸堰等を堅固に構築する。
- (ii) 迅速なる湯熱の上昇。

- (iii) 仕上期の鋼滓を可及的不活性にする。
- (iv) Si を稍多くして強制脱酸を行う。
- (v) 出鋼並造塊作業に於いて空氣に依る酸化及び耐火物の混入防止。

この外に各製鋼法に依り採るべき主なる方策は

- (ロ) 酸性平爐の場合
 - (i) 調節 Mn 法の實施。即ち石灰期の末期に少量の Fe-Mn を投入する。
(従來の石灰法: 0.011%)
調節 Mn 法 : 0.008%)
 - (ii) Si が 0.1% 位還元する如き熔解を行う。
 - (ハ) 鹽基性平爐の場合
 - (i) 爐内脱酸を軽度にする。
 - (ii) 取鍋脱酸を強行する。
 - (ニ) 電弧爐の場合 (鹽基性エルー電氣爐)
 - (i) 脱炭速度, 0.003%C/min 程度。

(ii) 酸化末期の C, 0.15% 以上:

(iii) 還元初期に Si の投入 (Si 0.1% 含有せしむ)

以上の如き種々の軽減法が実施されるが、これは所謂軽減策で浮上らせて除去してもその一部は必ず残つて顕微鏡的或は肉眼的の砂疵となる。C が餘り低過ぎる場合は MnO, SiO₂ 等が多量に生成されてその一部が残存して砂疵を生じ易い。特に大型高圧筒材料は前述のように低炭素なる故熔解中これらの點に留意すべきである。

こゝでも又砂疵に依る製品の採否が問題となるが、大粒の砂疵が集團的に出現せるものは廢却とせねばならぬが、小粒のものは材力的にも何等有害なものではない。

その材力例を第9表に示す。

第9表

採取位置		降伏點 kg/mm ²	抗張力 kg/mm ²	伸 %	絞 %
砂疵なき部	1	21.4	46.1	38.2	58.6
	2	21.6	46.6	37.0	56.8
破疵ある部	1	22.3	48.1	37.0	56.8
	2	22.5	47.3	36.0	56.0

殆んど材力的には無害であるが唯用途に依つては小粒の砂疵と雖も重視される。例へば耐摩耗性を要求する面、ボールベアリング及びレース、高硬度のロール面等である。

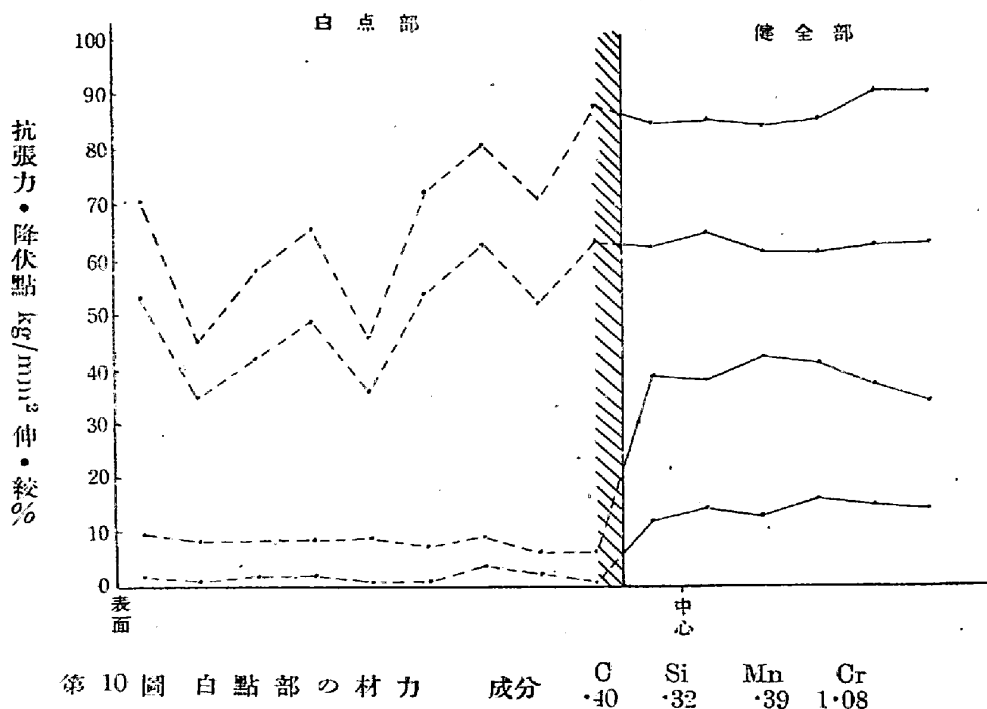
(3) 白點

白點は特殊鋼製造上最も考慮を要する缺陷である。龜

裂である故材力が問題なく劣化し廢却にせねばならない。第10圖は C 0.40%, Cr 1.08%, のCr鋼の大鋼材が白點のため廢却となつたものゝ断面につき材力試験を行つた結果である。外周部に白點が存在し極めて劣悪な材力を示している。

白點の成因については熱應力、變態應力及び鋼中のガス特に水素ガスの温度降下による析出壓力に起因するものと考えられているが、然しこれ等が單獨に夫々原因となるものとするよりは夫々の合成によると考える方が妥當であるとされている。戦争末期頃より更に吸収水素が鋼材の残留應力によつて局部的に移動集中しその結果白點、龜裂を生ずるのではないかと言う考え方より残留應力と水素の擴散に関する研究が始まり、現在この方向から白點問題が考究されている。事實大型品の残留應力により、折損した破面に白點の點在する例を見ることがあるが、かゝる例に於て熱處理後割れ發生迄の期間等を考えると上記の白點生成の考え方によらねばならない場合がある。残留應力に関する研究は戦後急激に各方面で實施され可成りの成果を得たのであるが、今後は鋼中水素の擴散と残留應力との關係を考究することにより白點發生の機構を一層明かにし得るものと思ふ。

白點防止には先づ鋼中の水素を減少せしめ且つ熱應力變態應力、残留應力を減殺せしめることが要決である。水素含有量を少くすべき熔解法についてはこゝでは詳しく觸れないが、高圧筒材料の如き重要な大型特殊鋼の場合には(1)酸性平爐製とし(2)装入原料を嚴選し(3)



第10圖 白點部の材力

湯熱の上昇を充分に行い沸騰精錬を行い(4)差物及附加材料は充分に豫熱し鋼中ガスの増加及び湯熱の降下を防ぐ、等の対策を必ず採らねばならない。以上の如く熔解法に綿密な注意を拂つても鋼塊には 3cc/100gr 程度の水素を含有するので、これはその後の鍛錬及び熱錬等を経て逸出減少せしめられる。尙、高圧筒材料の如き重要大型特殊鋼製品は焼鈍終了後に水素量を測定し、1.0 cc/100gr 以上の水素が含有している場合は焼鈍を繰返して水素を逸出減少せしめると言う冶金管理を実施し白點防止上有効なる実績を収めることが出来た。應力關係については熱處理上の問題として別に記述する。然し高圧筒材料の如き自硬性の大なる特殊鋼を鍛造後急冷する場合は殆んど白點を發生する故、熱的取扱は徐冷を堅持し慎重を期さねばならない。

(4) 鍛錬上の問題

鍛錬加熱の際の酸化、脱炭、焼過ぎ等による事故は勿論防止されねばならないが、こゝでは鋼塊の加熱割れ防止について記すことにする。熱傳導の低い大型特殊鋼或は冬季鋼材の温度の非常に低下している場合にこれを急

加熱すると音響を發して加熱割れを往々生ずることがある。

冷鋼塊は意外に大きな残留應力を有するものである。吾々の研究部で曾つて測定した徐冷鋼塊の例を下表に示す。

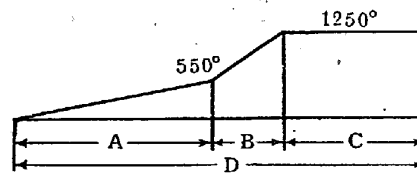
このように 12/kgmm² にも及ぶ應力を既に残留している鋼塊を加熱する場合には、加熱における内外の温度差による發生應力が更に加算して結局加熱中の鋼塊に生ずる應力の許容量は可成り小さいものになる。スタンプフィールド式は普通加熱中の許容應力を 32kg/mm² としたが上記の残留應力を考慮して 20kg/mm² とするのが安全とされている。一般粘性化温度 550°C 附近迄の加熱速度が最も注意すべきものでこれ迄は充分安全をとらねばならない。日本鐵鋼協會特殊鋼部會においては今回「鋼の熱處理と作業標準」を制定されたが、これによる鋼塊の加熱標準は第 11 表の如くにしてある。

これはスタンプフィールドの算式を前記の如くに加熱の許容應力を 20kg/mm² として計算し且つ現場作業を勘案して修正した下記算式によるものである。

第 10 表 徐冷鋼塊の残留應力

符 號	No. 1		No. 2		No. 3		No. 4	
鋼塊重量 (t)	40		60		60		60	
鋼 種	炭 素 鋼		炭 素 鋼		Ni-Cr 鋼		Ni-Cr 鋼	
600°C における冷却速度 (°C/hr)	20		15		15		5	
測 定 部	頂 部	底 部	頂 部	底 部	頂 部	底 部	頂 部	底 部
平均直径 (m)	1.37	1.24	1.48		1.48	1.33	1.50	1.35
残留應力 (kg/mm ²)	11.8	11.07	12.8		6.8	9.1	2.4	3.0

第 11 表 鋼塊の加熱標準



鋼塊の最大直径 mm. () 内in.	A 常温~550°	B 550°~1250°	C 1250°保持時間	D 全加熱時間	赤材の加熱時間 B+C+1
560 (22)	3.0	2.5	2.0	7.5	5.5
760 (30)	5.5	3.5	3.0	12.0	7.5
960 (38)	8.5	5.0	5.0	18.5	11.0
1,160 (45)	12.5	5.5	7.5	25.5	13.0
1,260 (50)	14.5	6.0	8.0	29.0	15.5
1,340 (54)	17.0	6.5	10.0	33.5	17.5
1,460 (58)	19.5	7.0	11.5	38.0	19.5
1,560 (61)	22.5	7.5	13.0	43.0	21.5
1,760 (69)	28.5	8.5	17.0	54.0	26.5

$$\frac{d^2}{169} + \frac{d}{8} + \frac{d^2}{285} = T$$

但し T: 加熱時間

d: 鋼塊直径

第一項 $d^2/169$550°C迄の加熱時間

第二項 $d/8$550°Cより1250°C迄の加熱時間

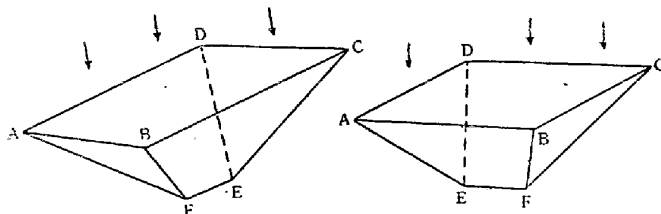
第三項 $d^2/285$1250°Cに保持する時間

(ロ) 鍛錬効果

鋼塊そのものは極めて粗悪な組織であり且つ気泡や微細な空隙を内在する。鍛錬はこれらの組織を破壊し微細な組織となし、空隙等を壓著せしめ、鋼質を均一にし材質を向上せしむるのが主眼である。即ちこれがためには十分に鍛錬効果を与えるような作業をせねばならない。又大型品になると鋼塊内部の粗悪部を表面に露出せしめず且つ鋼質のフローを形状に添はしめるために特殊な工夫を要することは言う迄もない。

(i) 金敷

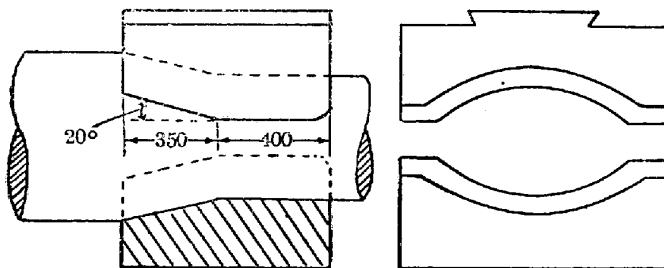
鋼材内部の變形量は金敷の幅によつて著しく變化するが押込量一定の場合は幅の広い金敷を用いることにより鍛錬効果を内層に與えることが出来る。これを立體的に考えると第11圖の様になる。



第11圖 鍛錬による内層の變形

(a) $AB < BC$
 $AB \perp EF$

(b) $AB > BC$
 $AB \parallel EF$



第12圖 木履形金敷

即ち鍛錬の影響を著しく受ける部分は第11圖のA BCDEFであるが鍛錬効果の深度は $AB < BC$ の場合は $AB \perp EF$ となる故に AB により定まり、 $AB > BC$ の場合は $AB \parallel EF$ になるから BC によつて定まる。従つて内層深く鍛錬効果あらしめるには AB, BC 共に大

きくせねばならない。一樣に 20% 以上の變形をさせるには金敷の幅を鋼塊の太さの 40% 以上にせねばならないとされている。金敷の直下の三角形の部分は鍛錬効果がないので鍛錬中金敷を極く僅かづつ移動しないと鍛錬されない部分が残ることになる。吾々の研究部においては第12圖の如き木履形金敷を考案してこの弊を救つたことがある。即ち第12圖の如き金敷の幅を半分づつ横に移動させれば水平部分直下の三角形の部分は消失して均等な鍛錬効果を與えることが出来るわけである。

(ii) 鍛造比

合金鋼は鍛錬を行つても一般にデンドライトが崩れ難いが、炭素鋼は比較的容易にデンドライトを消滅して一樣な纖維狀組織となる。例へば合金鋼の場合鍛造比4では内外部共に未だデンドライトを残し完全に内外部共に消滅するのは鍛造比8以上であるに對し炭素鋼では鍛造比5で既に内外部一樣な纖維狀組織になるという實驗例がある。

鍛造比と材力との關係については一般に鍛造比を増すに従い材力は向上するが、或る程度以上になると却つて横方向の材力を低下せしめると言はれている。吾々の研究部でなされた實驗では鍛造比3程度迄は抗張力、降伏點は漸次に、伸、絞、衝撃値は急に増加し、且つ縦方向材力は切線、放射何れの方の材力よりもよい。然し鍛造比を更に増すに従い縦方向では強さは變化ないが伸、絞、衝撃値を増しているに反し、切線及び放射方向では共に伸絞、衝撃値を低下していることが判明した。

以上記した如く製品の用途に應じて鍛造比を適度に撰定しないと却つて悪結果を來することもある。

(ハ) 水壓機の力量

大型鋼材の鍛錬の場合、内部迄十分に鍛錬効果あらしめるには水壓機の力量が問題となる。これを種々の場合について 4000 噸水壓機と 10000 噸水壓機の場合を比較して参考資料とする。据込を行う場合について計算すると今假りに加熱鋼の變形抵抗を 3kg/mm^2 とすると 4000 噸水壓機にて變形し得る鋼塊と金敷の面積は、 $4000000\text{kg}/3\text{kg} = 1333333\text{mm}^2$ 即ち直径 1,300mm となる。即ち鋼塊の全斷面に金敷をあて、内部迄變形せしめ得る最大鋼塊は 45 噸 (直径 1300mm) であり、少くとも 50 噸以上は 10000 噸水壓機が必要である。

鋼塊の孔明には普通二つの方法があり、一つは一旦冷却してトレパンする方法、他は熱間のコアポッチを行う方法である。大型鋼塊を一旦冷却する場合に起り易い疵發生の危険防止又時に作業能率の點より熱間コアポッチが望ましい。この場合は所謂水壓機の「フトコロ」

の関係で 10000 噸水壓機でなければ出来ない。10000 噸水壓機は 300mm 迄のコアポンチが可能である。

次に壓力鍛錬の問題がある。鋼質を改善するには高い壓力が望ましい。これは白點等の内部割れの壓着の點からも必要であるが、型鍛錬を行つたものは普通鍛錬したものよりも材力が向上する事實よりこれは鋼質が高壓で締付けられる爲でそれには、使用水壓機の力量は大なるほどよい。一般水壓機力量の比較例として第 12 表に掲げたものは 4000 噸水壓機と 10000 噸水壓機を使用する場合、單位力量を比較した計算であるが、例へば直径 1m597 の鋼材を全断面で接觸する金敷を用いて鍛錬する場合 4000 噸水壓機では最大 2kg/mm² の壓力を與え得るに過ぎないが、10000 噸水壓機では最大 5kg/mm² の壓力を與え得るといふことになる。

第 12 表 水 壓 機 の 力 量

4000 噸水壓機		10000 噸水壓機		單位力量 kg/mm ²
金敷面積の最大 (mm ²)	材料直径 (mm)	金敷面積の最大 (mm ²)	材料直径 (mm)	
2,000,000	1,597	5,000,000	2,522	2
1,333,333	1,303	3,338,839	2,060	3
1,000,000	1,128	2,500,000	1,785	4
800,000	1,009	2,000,000	1,596	5
571,429	854	1,425,571	1,335	7
400,000	774	1,000,000	1,128	10
280,000	576	666,000	922	15
200,000	505	500,000	798	20
133,333	412	333,333	652	30
100,000	357	250,000	564	40
80,000	319	200,000	505	50
57,143	270	142,857	422	70
40,000	226	100,000	357	100

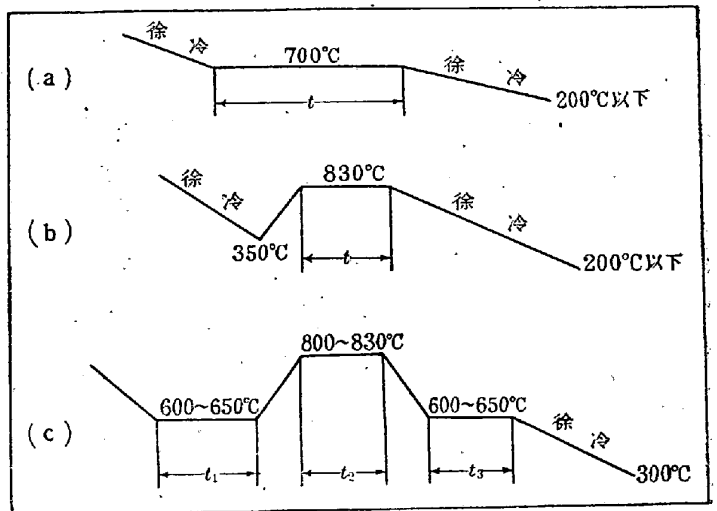
(5) 熱處理上の問題

大型高圧筒の熱處理所謂焼鈍、焼入、焼戻等の作業には觸れず、主として大型特殊鋼製造上の地疵等鋼材の缺陷、事故防止のため特に注意すべき點に就いて述べる。

高圧筒材料の如く Mo 系の自硬性強い材料では各種の缺陷を生じ易いので、以下述べることに萬全を期せねばならない。前記高圧筒製造工程中鋼塊及び鍛造後の赤材處理、焼鈍等に適用すべき問題である。

(イ) 熱的取扱

特殊鋼に於いて、鋼塊或は鍛造後の冷却を早くする場合は白點等の割疵を發生する危険ある故徐冷するを鐵則としているのであるが、大型特殊鋼になると鍛錬の度合等に依り組織に粗密の相異があり、單なる徐冷のみでは尙且つ白點の生ずる場合がある。以下筆者の工場に於ける赤材の熱的取扱の變遷を記して参考とする。第 13 圖はその冷却線圖である。



第 13 圖 冷 却 線 圖

(a) は變態域を徐冷する方法であるが、鍛造時の粗大なる組織は改善されず依然として脆弱であり白點を完全に防止することは出来なかつた。

(b) は一旦變態を完了せしめて、引續き組織の改善を行い熱應力、變態應力、水素壓或は殘留應力に耐えしめようとするものである。この方法は白點防止に有効であつたが唯現場作業上 350°C 再點火の時期が大型品になるとそこ迄の冷却速度の相違のために確實に變態完了をつかむことが困難であつた。この點が完全に行われなない場合は (a) と同様な結果となり、完全とは云えなかつた。

(c) は等溫變態を利用した冷却法で前段の保持で完全に變態を完了せしめ、引續いて等溫焼鈍を施して組織の改善を計るのであるが、この焼鈍法に依る時は軟化が充分なる外に水素の擴散の大きい利點があるので白點防止には非常に有効な冷却法であり、専らこの方法を採用することになつた。この場合と雖も大型品中心部迄の變態完了のため前段の溫度及び保持時間を誤る事なき様注意すべきである。又等溫焼鈍後の冷却は後段の保持に依り變態完了すればその後は餘り緩冷せずに作業時間の節約を計る利點が強調されたが、大型特殊鋼になると殘留應力の見地より可成低温迄(大體外部 300°C 程度即ち中心部迄完全に彈性化する迄)は徐冷する方が安全である。

(ロ) 殘留應力

特殊鋼の大型鋼塊或は荒押鋼材等は冷却して常溫に至ると音響を發して割れることがあり又肉厚大型特殊鋼鋼材を油焼入したもの或は高硬度の要求に應じて特に油或は水の強烈な焼入れを施した製品が、軸方向に直角に見事に一刀兩斷された如く折損することがある。これは燒

入直後或は可成の日數を経てから音響を發して置割れしたり、又數ヶ月後或は數年後使用中に折損するのであるがこの様な折損は凡て焼入に依つて生じた残留應力に依るものである。大型高圧筒材料、特に外筒等は時に 70t 以上の大鋼塊を取扱うものであり残留應力を常に考慮に入れた取扱いを要するのである。調質に依る残留應力に就いては高圧筒材料の如き形状のものは餘り考慮の要はないが一般大型品の場合として記述し参考に供した。

残留應力は冷却に際し鋼が塑性より弾性體に變る場合の鋼材内外の溫度差に依つて生ずるのであるが常溫に達して内外の溫度差のなくなつた時に最大となり、中心部に引張力、外部に壓縮力を残留することになる。この理由に基き種々對策がなされるのであるが、その主なる事項を挙げれば、先づ (1) 鋼質を強靱にしてこれに耐えしめなければならない。大型品の焼鈍、調質等この見地から特に入念にすべきである。(2) 残留應力の形狀に注意して適切な處置を採るべきこと、即ち急加熱をすると外部の壓縮力が益々増大し従つて内部には一層引張力を増して加熱割れの原因となる。又水焼入等の強烈な焼入をする場合は残留オーステナイトを残さぬような焼入法をせねばならない。この理由も残留應力に依つてオーステナイトがマルテンサイト化して膨脹し、急加熱の場合と同様な現象を招來するに依る。(3) 残留應力を可及的残さぬ様にする方法が最も重要でありこの要訣は弾性化する時の内外の溫度差を小にすることにある。又應力は冷却速度と半径の二乗に比例して大となるから、大型品の冷却に際して特に徐冷を勵行するのもこの理由に依る。

500°C 附近は冷却速度を特別遅くするを要し少くとも 10°C/br 以下が安全である。米國に於いて行われている焼鈍終了後の冷却法として加熱冷却を繰返す。ブランドクーリングも此の理由で又大きな意味があると言えよう。又焼入のまま放置して置くことは避けねばならぬし焼戻後の冷却も出来る限り徐冷する方が望ましい。この場合焼戻脆性は成分によつて解決すればよい。(4) 一旦残つた應力を除去するには加熱する方法と、一部を削り取る方法があるが何れも製品に依つては行われ得ない場合が多いので上記の應力を残さぬ方法を研究すべきである。

IV. 結 言

以上大型高圧筒材料の製造に關し先づ強度及び化學腐蝕の問題より適當なる材料の撰定に就いて論じ、これ等の要求を満す優秀なる材料を製造するに當り製鋼上留意すべき諸問題に言及、概述したのであるが、今後益々アムモニヤ合成工業の盛になるに従い材料の面にも更に新たな種々の要求がなされるものと思ふ。

言う迄もなく高圧筒材料に關しては未だ未知の分野が多く幾多解決を要する問題が多いので各方面からの研究が要望されている。蓋し大型高圧筒材料の製造は優れた設備と製鋼技術に依つて初めてなし得るものであり、日常の努力研鑽が最も大切である。

本文が高圧筒材料の製造上何等かの参考となれば幸甚である。
(昭和 26 年 4 月寄稿)