

## 高 圧 筒 材 料 の 研 究 (II)

クロード合成筒觸媒管用材料に就いて

齋 藤 利 生\*

## STUDY ON HIGH PRESSURE VESSEL STEELS (II)

(On Catalyst Container Tube Steel for Claude Plant)

Toshio Saito

## Synopsis:

Nitrogen and Hydrogen mixtures in ammonia synthesis industry attack steel at high pressures and moderate temperatures. Since a Claude plant applies the pressure and temperature higher than in other ammonia synthesis plants, and therefore catalyst container tubes used at Claude process is attacked specially by mixture of gases, sometimes serious failures may occur.

To obtain the low cost resistant steel for mixture of gases, the authors studied on the effect of hydrogen and nitrogen at pressure 800 atm and temperature 600°C on various kinds of steel. the authors inserted the various kinds of steel in catalyst bed for 258 hours and exposed them to high pressure and temperatures. After exposure, the authors tested steel by various methods. From these tests, the authors could find the effect of mixture gases on steel as follows:-

- 1) In a Claude catalyst container tube, attacks of nitrogen were more severe than attacks of hydrogen for steel.
- 2) According as the position rises in tubes, nitrogen absorption of steel increases with concentration of synthetic ammonia
- 3) Chromium containing steel always cracked by mixture attacks of gas mixtures and this tendency increased with chromium percentage in steel.
- 4) Nickel was the usefull alloy element because of its crack-proof properties and others.
- 5) In every steel, low C content was desirable.
- 6) Titanium gave the resistance for decarburization in steel.

In tungsten steel no cracks occurred, moreover the absorption of both hydrogen and nitrogen gases decreased. For Claude plant steel, both elements were usefull.

## I. 緒 言

アンモニア合成に於ける實用材料の經年變化の甚だし  
いことは第1報にその1例を紹介した<sup>1)</sup>が、之に續いて  
高温高壓ガスに對する耐蝕性大なる鋼種を見出す爲、各  
合成プラントの特徴を明らかにし、その特性に應じて適  
當な鋼種を選定することにした。本報告では先づアンモ  
ニア合成法中最も苛酷な條件のクロード合成筒について  
試験した結果を述べる。

従來の研究では實驗用オートクレイブに依つたものが  
多いが、本實驗では試験片を合成筒觸媒層内に挿入して  
一定期間高温高壓混合ガスに曝す方法によつた。此の方  
法によれば操業條件そのままに試験出來、且つプラント

の特性を知る爲には甚だ好都合である。

斯る高壓の實驗結果としては Maxwell が 1000 atm  
500°C で試験し、普通鋼は混混合ガスにより著るしく物  
理的性質を低下するが V, Mo, W は安定な炭化物の  
形で混合ガスに對し著るしい抵抗があるとした<sup>2)</sup>。又最  
近 Ibrig は約 100 atm, 200~600°C で各種鋼材を試  
験し、オーステナイト 18-8 Cr-Ni 鋼が最もよいとし<sup>3)</sup>  
桑原氏はクロード及カザレー觸媒管中に試験片を曝した  
結果 18-8 鋼が最もよく、之に次いで Ni 鋼がよい成績を  
示したことを報告している<sup>4)</sup>。

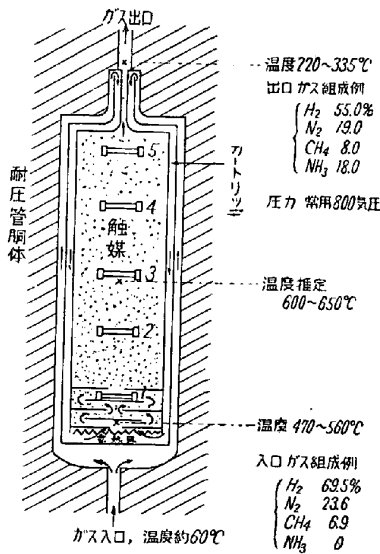
之等の高壓實驗結果だけでも矛盾する結果が得られて

\* 日本製鋼所室蘭製作所研究部

居り、耐蝕鋼を選ぶ場合その選擇に苦しむのである。又合金量の多い 18-8 鋼や B. T. G. メタル等は耐蝕性のよいことは知られているが之等はコストが高い爲、更に高温高圧混合ガスの腐蝕機構を明かにして、コスト低廉な耐蝕性合金鋼を目標として實驗を進めた。

### II. 實驗方法

試験片を挿入したクロード合成筒の概要は第1圖に示した。クロードの壓力は常用 800 atm、筒内溫度は各位置によつて異なり、觸媒反應の最も盛んに行われる筒中央部に於て最も高く 600~650°C と推定される。觸媒管は薄肉の鋼管で内部に隔板が段に重なり此の間を觸媒が充填されている。混合ガスは熱交換の後下部から觸媒層に入り隔板の間隙を縫つて進み、此の間に NH<sub>3</sub> を合成する。試験片は此の合成筒の觸媒内に埋めて一定期間操業後取出したものである。長時間挿入したものは觸媒交換の後再び挿入を繰返し各操業時間を加算したものである。



第一表 第一次試験 Cr-Mo 鋼

成分	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
	.11	.25	.51	.014	.024	.37	.30	.36
熱処理	焼入 850°C 油		焼戻 650°C 油					
材力	E %mm <sup>2</sup>	R %mm <sup>2</sup>	A %	C %	F			
	49.4	61.0	32.0	72.8	C <sup>b</sup>			
	47.3	60.9	28.0	74.0	C <sup>c</sup>			

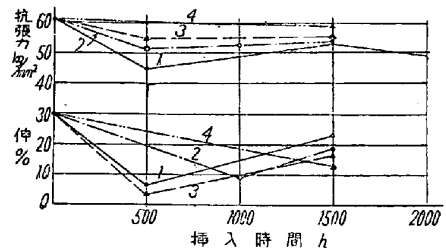
第1圖 クロード合成筒の概要

### III. 實驗第1: クロード合成筒の特性試験

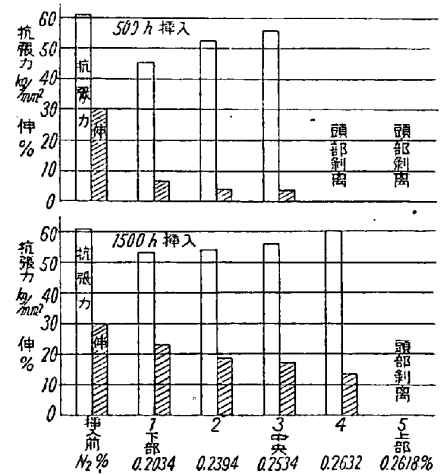
内部ガス組成の變化並びに觸媒反應による筒内溫度が各位置で異なる爲、鋼材に及ぼすガスの影響も異なることが考えられるので、第1圖に示した如く筒内5ヶ處に500~2000 時間試験片を挿入して、その影響を調べた。挿入試験片は第1表に示した Cr-Mo 鋼で徑 14mm

の J. E. S. 4 號抗張試験片に仕上げて挿入した。

1. 試験結果 試験片は挿入後 130 時間にして既に相當の龜裂が認められた由であるが全試片に著るしい縦割れを生じていた。脆化の結果頭部が剝離して測定不能のものも相當有つたが、採用し得る値について筒内挿入時間の影響及筒内挿入位置の影響を調べた結果は第2、3圖の如くである。筒内挿入時間の影響は明瞭に現われていない。即ち或る期間で最悪の状態に達して、それ以後は長時間経過しても餘り變化はないものとする。之に反して第3圖の筒内位置による材力の變化は明瞭に現われている。500 時間、1500 時間何れも同一傾向を示し挿入位置が上方ほど抗張力は漸次上昇し逆に伸は低下している。



第2圖 材力に及ぶ筒内挿入時間の影響



第3圖 材力に及ぶ筒内挿入位置の影響

試験片の断面について硬度分布を測定した結果は、筒内位置最下部で最も硬度は低く上部に行くに従つて硬度は上昇し、且つ筒上部では著るしい外周部の硬化が見られる。各試片共すべて中心迄完全に脱炭して居り、又表面を削つて N<sub>2</sub> 分析を行つた結果は第3圖に記した如く筒の上部位置ほど N<sub>2</sub> 吸収量が多くなつて居り、外周部の硬化と相俟つて、觸媒反應の進行により筒上部ほど NH<sub>3</sub> ガスによる窒化の影響が著るしく現われていることが判つた。

2. クロード合成筒の特性 以上の試験結果からクロ

ード法では混合ガスの侵蝕は著るしく且つガスの組成によつて影響も著るしく異なることが判る。即ち當初は  $H_2$  の影響が大きく脱炭及粒間龜裂等を生じ、爾後之に  $NH_3$  の影響が加わり、 $NH_3$  濃度の異なる筒の上部程室化が著るしく現われる。試片の断面を磨いて硝酸で腐蝕すると外周部に黒く腐蝕される層が現われ  $N_2$  を吸収していることが判る。又試料の學振法による  $H_2$  分析に際して、加熱により著るしく多量の不燃性ガスを放出し  $H_2$  の定量は出来なかつたが試験の結果このガスは  $N_2$  であることが判つた\*。

試験片の龜裂の程度は筒中央が最も著しく下部が之に次ぎ、上部は最も軽い。之は主として筒内の温度によるもので温度の高い程  $H_2$  の害が著るしく、脱炭及微細龜裂を生じた處に  $NH_3$  からの  $N_2$  を吸収して更に脆化が著るしく割れを生ずるに至るものであろう。

従來は  $H_2$  の影響のみを重要視して鋼材の選定も主として  $H_2$  だけを對稱として考へている觀があるが、クロード法では  $H_2$  の影響も勿論大きく、更に之に  $NH_3$  からの  $N_2$  の影響が加わり鋼材に重大な影響を興へていることが判明した。

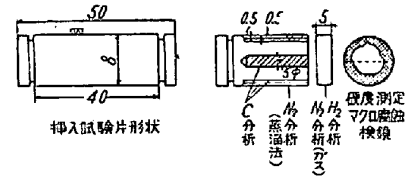
#### IV. 實驗第 2: クロード合成筒用材料の適性試験

豫備試験的第 1 實驗によりクロード合成筒の特性の概要を知り得たので、次に各種の試験片を挿入して混合ガスに對する耐力を調べることにした。

1. 試験材料及實驗方法: 試験鋼種は第 2 表に示した如くで、L~W は低炭素鋼に各元素を單獨に添加、C1~C4 は Cr-Mo 鋼の C% を變化、Y3~Y5 は Cr% を、M4~M9 は Mo% を變化、X1~X5 は Cr-Mo 鋼に Ni を添加したものである。又 CY は現在實用されている 5% Cr-Mo 鋼の C% を高くしたもので大型鋼材製造の現場的要求から加へた。S~TS は 18-8 不銹鋼に Mo, Ti 添加の影響を調べたものである。以上はすべて實驗爐で小鋼塊を熔製したが、現場熔解鋼とを比較して實驗結果を直ちに現場に適用出来る如くする爲、C1 と同一成分規格の鹽基性平爐鋼製品餘材から採つた試料 197 を加へ、合計 23 ケの試料を觸媒筒中央部に 258 時間挿入した。

試料は調質後第 4 圖の如き特殊の形狀に仕上げて挿入した。焼入温度は各成分に従つて選定したが焼戻温度は

すべて  $630^\circ C$  とした。之は筒内の試料挿入位置が  $600$   $650^\circ C$  に達する爲大體その温度に一定したものである。この爲鋼種によつては變態にかゝつたものもあるがそのまま實驗を進めた。



第 4 圖 試験片及試験方法

試験片は挿入前 Zeiss 萬能測定器により溝間隔及徑を各 2 ケ處精密に測定し、又重量を精密に測定した。

挿入後は先づ外觀を調べて表面の龜裂、脹れ等を仔細に觀察した後挿入前と同一ケ處を寸法測定並に重量測定を行う。爾後第 4 圖の如く切斷して先づ断面をマクロ腐蝕により内部龜裂の有無及外周層の状態等を確め、ヴィツカーズ硬度計により断面の硬度分布を測定した後鏡鏡し組織の變化を調べた。又一方の試片は表面を 0.5mm 宛 2 回削取り、中心部を穿孔して削粉を取り C 分析して脱炭を測定した外、断面の  $H_2$ ,  $N_2$  吸収量及表面の  $N_2$  吸収量を測定した。此等の測定は何れも現在高壓筒材料として問題になつている事項で之等の諸測定に便なる様に試験片の形狀を選定したのである。

2. 外觀、變形及重量變化: 挿入後の試料の外觀は寫眞第 1 に示した。低炭素鋼に單獨に元素を添加したものは外貌の變化は少なく微細な龜裂及小フクレが有るだけであるが Cr を含有する鋼種は必ず割れて居り Cr 量の多い程著るしい。又 C の多い程割れは著るしくなつて居る。龜裂はすべて試験片の軸方向に入つて居るが、龜裂の甚だしいものは端面が環狀に割れているものもあつた。Cr-Mo 鋼はすべての試片に割れが入つて居るが Ni を添加すると割れを減少する効果があり 5% Ni では全然割れはなくなつて居る。18-8 鋼の外觀はすべて全然變化はない。

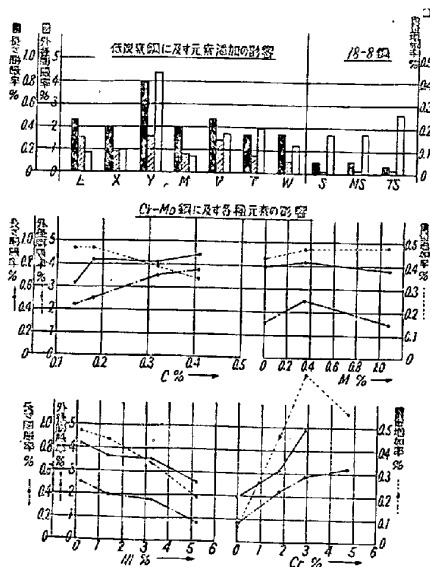
寸法並に重量變化の測定結果は第 5 圖に示した。寸法變化は全試料が膨脹して居り、膨脹割合は試験片の軸方向よりも徑方向が大きい。低炭素鋼に Ni, Mo, Ti, W 等を添加したものは變化が少なく、Cr は反對に變化を大きくする。Cr-Mo 鋼では C 及 Cr の増す程變化は甚だしく、Ni は變化を減少する効果がある。18-8 鋼は何れも寸法變化は少なく特に Ti 添加 18-8 がよい。

重量變化では全試料が増加を示している。 $H_2$  氣中だけならば脱炭による重量減が現われる筈であるから、重

\* 實驗第 2 に於ては  $H_2$  分析方法を改良して  $H_2$  及  $N_2$  兩ガス量を定量出来た。

第2表 試 験 材 成 分

試 験 項 目	符 號	化 學 成 分								熱 處 理		硬 度 H <sub>v</sub>	
		C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	焼入	焼戻		
合金元素添加の影響 低炭素鋼に對する	L	.19	.31	.42	.006	.024	—	—	—	°C	°C	211	
	X	.11	.26	.36	.009	.014	2.02	—	—	870	630	206	
	Y	.17	.32	.39	.008	.015	—	1.73	—	850	〃	232	
	M	.16	.24	.38	.009	.020	—	—	.34	870	〃	213	
	V	.16	.32	.37	.010	.015	—	—	.31	900	〃	232	
	T	.14	.44	.44	.010	.003	—	—	.575	870	〃	218	
	W	.11	.20	.36	.019	.005	—	—	2.04	950	〃	267	
平爐鋼との比較	197	.12	.22	.45	.030	.028	—	1.63	.29	870	〃	262	
の影響 低炭素Cr—Mo鋼に對する合金元素	Cの影響	C 1	.14	.33	.36	.009	.006	—	1.85	.35	870	〃	258
		C 2	.18	.31	.32	.007	.005	—	1.79	.35	860	〃	265
		C 3	.32	.31	.38	.006	.007	—	1.80	.36	850	〃	302
		C 4	.41	.33	.42	.007	.008	—	1.87	.35	840	〃	322
	Niの影響	X 1	.15	.32	.38	.007	.008	1.37	1.77	.34	850	〃	285
		X 3	.16	.30	.38	.006	.005	3.33	1.69	.31	840	〃	294
		X 5	.18	.36	.36	.007	.006	5.24	1.81	.34	830	〃	328
	Crの影響	Y 3	.15	.27	.34	.014	.012	—	2.90	.33	840	〃	263
		Y 5	.14	.26	.32	.015	.008	—	4.68	.33	830	〃	293
		CY	.34	.34	.38	.013	.011	—	4.61	.28	820	〃	316
	Moの影響	M 4	.33	.33	.38	.011	.009	—	1.80	.42	880	〃	322
		M 9	.17	.32	.38	.009	.007	—	1.72	1.07	900	〃	328
18—8鋼に對する元素添加の影響	S	.08	.54	.34	.006	.011	9.25	18.29	—	1100WQ	〃	210	
	MS	.22	.48	.44	.019	.007	7.99	16.56	2.12	1100WQ	〃	356	
	TS	.08	.52	.34	.008	.010	9.20	18.32	.501	1100WQ	〃	212	



第5圖 寸法及重量變化試験結果

量増加は N<sub>2</sub> 吸収によるものであろう。茲でも Cr は著るしく大きな増加を示して居り反對に C, Ni を増すと増加は少なくなる。18-8 鋼は寸法變化は著るしく少な

いに拘らず重量増加は割に多い。然し Cr-Mo 鋼に比べると相當低値を示している。

3. 断面の觀察: 試験片の断面を 10% 硝酸アルコール溶液で腐蝕してマクロクラック並びに腐蝕層の状態を觀察した。寫眞第2に示した如く外周腐蝕層は環狀に黒く現われ龜裂部から鋼材中にガスが侵入して腐蝕され易い層をなしている模様がよく現われている。寫眞では鍛造纖維に直角方向に侵入したガスの影響が現われているのであるが、ガスの擴散は試験片の端面から鍛造方向にも平行し且つ鍛造纖維方向の方が擴散速度が速いのではないかと云う懸念\* から、ガスの侵入の多い一試片を縦に切斷して腐蝕してみた。寫眞第3の如くガスの侵入は鍛造方向の方が直角方向より深いが、かゝる試験方法で

\* 水素の擴散では明瞭な差が認められている。例えば C.A. Zapffe and C.E. Sims: Metals and Alloys, May 1940. J.H. Andrew and H. Lee: Iron and Steel, Nov. 28 1950 438.

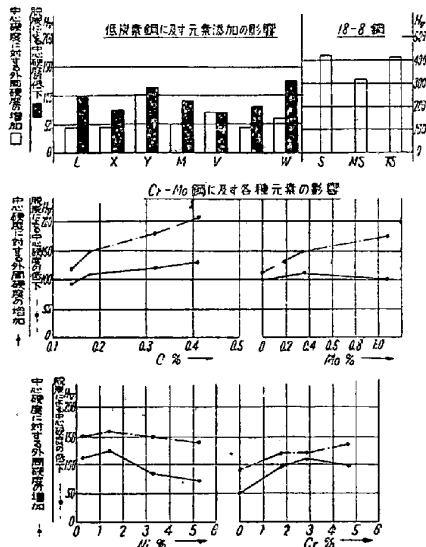


ない試料でも明瞭な外周部の硬化を示している。又中心部は脱炭その他の爲挿入前の硬度より著るしく低下している。鋼中の H<sub>2</sub> と N<sub>2</sub> の擴散を比較すると H<sub>2</sub> は N<sub>2</sub> に比べて遙かに擴散恒数が大きいから、H<sub>2</sub> の侵入は著るしく早く脱炭その他の弊害を引起した處に擴散の遅い N<sub>2</sub> が侵入して窒化するのであろう。

18-8 鋼は他と様相が異り内部の硬度低下はないが外周部薄層は他の試料とは段違いの著るしい硬化を示している。内部は挿入前硬度より僅か増加しているが、之は 18-8 鋼を 600°C 附近に長時間保持すると結晶粒間に炭化物を析出する爲であらう。

硬度測定結果から硬度變化に及ぼす元素の影響を調べると第 7 圖の如くである。中心硬度の低下は Cr, W は稍多く、Ni, Mo, V, Ti 等は少ない。Cr-Mo 鋼では C, Mo, Cr の増加に従い硬度低下は多く、Ni は僅かに低下を少くする。又外周の硬化は低炭素鋼及 Ni, Mo, Ti W 鋼は少く Cr 鋼は稍多い。Cr-Mo 鋼では C, Cr の増す程硬化は著るしく、Ni の増す程減少する。

Cr は窒化鋼にも用いられる如く N<sub>2</sub> を吸収し易い爲 Cr を増すに従い硬化層は薄くなるが硬化は著るしくなり、18-8 鋼になると 0.1mm 程度の薄層でも切削不能の程の硬化を呈するに至る。



第 7 圖 硬度變化に及ぶ各種元素の影響

5. 脱炭及瓦斯吸収量の測定: 第 4 圖の要領で表面 2 層及中心部の C% を測定した結果は第 3 表の如くである。大半の試料が H<sub>2</sub> に犯されて中心迄脱炭しているが 5% Cr 含有の Y 5, Ti 鋼及 18-8 鋼には C の殘存が見られる。脱炭に對し特に有効な効果を認めたのは Ti

第 3 表 試料脱炭測定結果 C%

材番	挿入前	挿入後		
		表面第 1 層 0.5mm	表面第 2 層 0.5mm	中心部 5mmφ穿孔
L	0.19	.03	.02	.02
X	.11	.03	.03	.03
Y	.17	.03	.03	.03
M	.16	.03	.03	.02
V	.16	.03	.03	.03
T	.14	.13	.13	.13
W	.11	.03	.02	.02
197	.12	.03	.02	.02
C 1	.14	.03	.03	.03
C 2	.18	.03	.03	.03
C 3	.32	.03	.03	.02
C 4	.41	.03	.03	.04
X 1	.15	.03	.03	.03
X 3	.16	.03	.03	.03
X 5	.18	.03	.03	.03
Y 3	.15	.03	.03	.02
Y 5	.14	.03	.03	.15
CY	.34	.03	.03	.03
M 4	.32	.03	.03	.02
M 9	.17	.03	.03	.02
S	.08	.07	.08	.08
MS	.22	.22	.22	.21
TS	.08	.08	.08	.08

第 4 表 吸収瓦斯量測定結果

材番	N <sub>2</sub> % (蒸溜法)		N <sub>2</sub> cc/100g (ガス分析)	H <sub>2</sub> cc/100g
	挿入前	挿入後表面 0.5mm 層		
L	.01590	.2674	8.59	16.41
X	.00364	.2450		29.33
Y	.00780	.2604	183.22	23.70
M	.01960	.2492	10.00	5.59
V	.00140	.2436	15.66	14.78
T	.05712	.3514	17.78	27.65
W	.01756	.1778		1.64
197	.00259	.2324	54.71	18.86
C 1	.00420	.2338		18.44
C 2	.00448	.1960	275.43	27.23
C 3	.00410	.2460	213.89	28.00
C 4	.00420	.2492	231.51	29.54
X 1	.00280	.2520	160.00	23.53
X 3	.00228	.2576	140.25	32.59
X 5	.00392	.3626		28.80
Y 3	.00504	.2254	342.11	17.10
Y 5	.03892	.2212		94.39
CY	.00420	.2240	40.14	52.22
M 4	.00332	.2534	107.00	24.25
M 9	.00420	.2576		17.14
S		.0532		54.66
MS	.00084	.0896	9.95	66.62
TS		.0994	24.98	32.10

で、Ti 鋼は表面から中心迄全然脱炭は見られない\*。又 18-8 鋼はすべて脱炭は全くなかつた。従つて脱炭に對して有効な元素として Ti 及 Cr を擧げ得る。

吸収ガスの定量結果は第 4 表に示した。蒸溜法による N<sub>2</sub> の定量は挿入前及挿入後の表面 0.5mm を削取つて

\* Ti 鋼の分析は三度繰返し行つたが同一結果を得た。

分析した。H<sub>2</sub> の定量は真空加熱法によつたが此の際多量の N<sub>2</sub> を放出したので H<sub>2</sub> 及 N<sub>2</sub> の兩者を測定した。

表面 N<sub>2</sub>% は Ti 鋼は稍多く、W 鋼は少ない。又ガス状 N<sub>2</sub> は Cr 鋼が特に著るしく多い。Cr-Mo 鋼では表面 N<sub>2</sub> は C, Ni の増加に従つて多くなり Cr の増加と共に減少するが、ガス状 N<sub>2</sub> は逆に C, Ni の増加により減少し Cr が増すと著るしく多くなる。一般に Cr 鋼や Cr-Mo 鋼はガス状 N<sub>2</sub> 量が著るしく多い處からみて、之は Cr の含有に伴う現象と考えられる。18-8 鋼では表面 N<sub>2</sub>%, ガス状 N<sub>2</sub> 共に他より著るしく少ない。

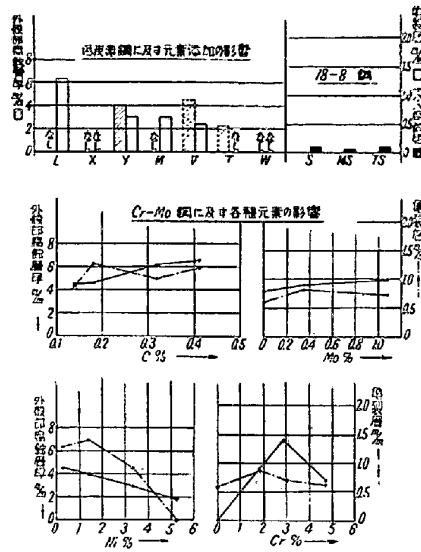
H<sub>2</sub> 吸収量は Ni, Cr, Ti の添加は稍々多くなり、Mo W は吸収量を著るしく減ずる。Cr-Mo 鋼では C, Ni, Cr の増加により H<sub>2</sub> 吸収量は多くなり、Mo の増加と共に減少する。18-8 鋼は著るしく多量の H<sub>2</sub> を吸収して居り特に Mo 入は C が高い爲か最も多い。Ti 入は著るしく H<sub>2</sub> 量を減ずる効果が認められるが低炭素鋼に添加した場合とは逆である。

ガス吸収測定の結果は此の吸収されたガスが鋼材に及ぼす影響程度が問題となるので、18-8鋼の如く多量の H<sub>2</sub> を吸収しても龜裂等を全然生じないものは相當程度 H<sub>2</sub> を吸収していても差支えないが、低合金鋼では劣化が著るしいから出来るだけ吸収量は低く押えねばならぬ。

6. 組織變化: 試料の断面を研磨して組織變化並に顯微鏡的龜裂の有無を調べた。外観に現われている割れは全部軸方向に入つているが、顯微鏡的龜裂は断面の圆周切線方向に同心に入つて居り試料の外周部だけに限られている。試料表面から切線方向の龜裂がなくなる迄の深さを測定して龜裂層の深さとした。龜裂の外孔狀の饅頭孔と思われる粒狀の黒點が現われているものもある。低炭素鋼の龜裂層は厚く、Cr, Mo, V 鋼等にも外周龜裂は現われているが、Ni, Ti, W 鋼には龜裂は見られず微粒の黒點が見える。Cr-Mo 鋼では殆んど皆龜裂が現われてその程度も甚しいが Ni を添加すると龜裂を減少する効果が有り、5% Ni では龜裂はなく小粒黒點だけとなつている。18-8 鋼は明瞭な窒化層が現われるだけで龜裂は全然ないが、内部は結晶粒界が太く明瞭になつている。之は觸媒層の温度が 18-8 鋼の炭化物析出温度に相當する爲、長時間の保持により炭化物が粒界に析出して耐蝕性を低下する爲と考える。

外周部の腐蝕層厚並びに龜裂層の厚さに及ぼす元素の影響は第 8 圖に示した。之によると Ni, Ti, W 等が有効である。Cr-Mo 鋼では龜裂層と腐蝕層の厚さとは大體同一傾向にあり、C の増加は兩層共に深くし、Ni は反對に薄くする。又 Cr は 2~3% で層厚の極大を示

し之以上になると兩層を薄くする効果が現われる。



第 8 圖 外周部層厚に及ぶ各種元素の影響

7. 實驗溶解鋼と平爐鋼との比較: 最後に以上の諸試験について實驗溶解鋼と平爐鋼とを比較し、實驗結果を現場に適用する可否を検討した。試験結果は兩鋼種は略同等の成績を示していることが判つた。

### V. 實驗結果の總括及考察

以上行つた實驗結果から各種元素の影響を總括すると第 5 表の如くなる。低炭素鋼に對する單獨元素の添加は Ni は脱炭は大であるがその他の結果は良く、又 Cr は特有の傾向を示して殆どすべての結果に悪い成績を示した。Mo, V は大體同じ結果で著るしい特徴はない。Ti は他の試験片が殆ど全部脱炭を示しているのに Ti 鋼だけは殆んど脱炭をみない。又 W はガス吸収少なく龜裂のない點で特色がある。各試験の重要度から考えると、第 1 に龜裂を起さぬこと、次に H<sub>2</sub> による脱炭及顯微鏡的龜裂を生じないものがよい。即ちガス吸収量は少ない方がよいが多くてもその影響が少ないものがよい。之等相互關連性を顧慮して混合ガスに對し有効と考えられる元素は Ni, Ti, W である。

Cr-Mo 鋼では C 及 Cr は低い程よく、Ni は多い方がよい。現場上の要求から 5% Cr-Mo 鋼の C% の高い CY は Y5 と同一結果で Cr の悪影響の爲論議の餘地はない。Mo は著るしい影響は見られなかつた。

以上の結果は多く研究者の結論と一致している點も有るが概ね反對の結論を得たものが多い。然し最近筆者と同一方法で實驗した Ihrig<sup>3)</sup> や桑原氏<sup>4)</sup> の結果とは概ね一致している。此の相異は主として合成プラントの特徴によるもので、クロード合成筒では H<sub>2</sub> の影響以外に

$N_2$  の影響も著るしい事が根本的な原因ではないかと考える。

筆者の結果で最も問題となるのは Cr の害である。Cr は耐  $H_2$  性を増す元素として Cr-Mo 鋼がアンモニア合成用材料として推奨されて来たが、筆者の実験結果では Cr を含有する鋼種はすべて大なり小なり割れて居り、Cr は全くないことが望ましい\*。然も耐蝕性の劣る低炭素鋼に於てさえ外観は割れはなく Cr-Mo 鋼に優る處からみて、外観に現われている縦割れは窒化によるものであり、水素による龜裂は断面の切線方向の顯微鏡的龜裂として現われると考える。此の觀點から觸媒筒頸に割れが出た場合、割れの状態から  $H_2$  によるものか、 $N_2$  によるものかは或程度判定出来るであらう。

Ni の有効なことは Cr の害が窒化によるものとすれば、Ni は Cr と全然逆で耐窒素性の大きい元素であることから肯定出来る。特に Ni は前述の縦割れを防ぐ効果が著るしく Cr を含有しても或る量の Ni を加えれば割れを防ぐことが出来る。従来 Ni は効果有りとする人と効果なしとする人と種々であつたが、要するにその混合ガスに於て  $NH_3$  の影響が大きいか否かによるものである。従つて特に窒化の影響の著るしいクロード合成筒では Ni は必要缺くべからざる元素であると云つて差支えあるまい。

Ti 及 W の効果については従來の実験結果にも述べられて居り、耐水素性を増加する元素として知られている。只筆者の結果では  $NH_3$  による悪影響が少ないと云う點でクロード合成筒材料として利用出来ると考えるのである。

## VI. 結 言

クロード合成筒觸媒管用材料として高温高圧混合ガスに對する抗力大にして且コスト低廉なる鋼種を探求する爲、合成筒觸媒内に各種試験片を挿入して混合ガスに一定期間曝した後各種測定により混合ガスの鋼材に及ぼす影響を確めた。その結果次の事が明らかとなつた。

1. クロード合成筒では水素の影響も著るしいが窒素

の影響の方が一層大で、従來の耐水素性を第一とした鋼種は使用出来ない。

2. 鋼材の窒素吸収量は合成筒上部程多くなり、合成された  $NH_3$  の濃度に比例している。

3. 5% 以下の Cr を含有する鋼材は必ず縦割れを生ずる。

4. Ni は割れを防止する他各種の試験によい結果を示しクロード合成筒材料として缺くべからざる元素である。Cr 含有鋼の縦割れも Ni の添加により防ぐことが出来る。

5. C 量はなるべく低い方が望ましい。

6. Ti は水素による脱炭に對し微量にして著るしい効果があり、又 W は龜裂を生ぜず水素、窒素の吸収量共に少なくクロード合成筒用材料として有効である。

最後に本研究の實施に當り御指導を頂いた株式會社日本製鋼所常務取締役小林佐三郎博士並に北海道工業試験場萩原巖博士に厚く御禮申上げる。又実験の遂行に御便宜を頂いた日本製鋼所室蘭製作所阿部研究部長並に第三課長前川博士に感謝すると共に試験片の挿入その他について特別の御配慮を頂いた東洋高圧北海道工業所佐伯合成課長並びに合成課久保氏に御禮申上げる。尙實驗に熱心に協力された研究部竹崎伸二君、安藤重友君の御協力を厚く感謝する。(昭和 26 年 9 月寄稿)

## 文 献

- 1) 阿部, 谷口, 齋藤: 昭和 25 年春期日本鐵鋼協會講演會講演
- 2) H. L. Maxwell: Trans. Am. Soc. Metals, 23 (1936) 213
- 3) H. K. Ihrig: Industrial and Engineering Chemistry, Nov 41 No. 11. Nov (1949) 2516
- 4) 桑原春樹: 扶桑金屬, 1 No. 3 Oct., (1949) 120

\* 本實驗は Cr 5% 以下であるから之の範圍での論議で、Cr が或る量以上になると効果が現われてくるのではないかと考える。