

高圧筒材料の研究(III)

(カザレー合成筒に於ける試験結果に就て)

(昭和26年10月本會講演大會にて講演)

齋藤利生*

STUDY ON THE HIGH PRESSURE VESSEL STEEL (III)

(On the Result of Insert Test in a Casale Plant)

Toshio Saito

Synopsis:

To obtain the low cost and high resistant steel for mixture gases in ammonia synthesis, the author studied on the effect of hydrogen and nitrogen at pressure 650 atm and temperature 550°C on the same kinds of steel as in the 2nd report. (Lect. Meet. Iron & St. Inst. Japan, Apr. 1951) The author inserted the specimens in catalyst bed for 491 hours, and exposed them to high pressure and temperature mixtures. After exposure, the author tested them by the same method as in the former report. The main results obtained were summarized as follows:

- 1) In the Casale Plant, attacks of nitrogen were very important as the same degree as in the Claude Plant.
- 2) Chromium containing steel always had cracks by mixture attacks, but in case chromium content increased as much as 5 percent, the availability of chromium in steel was recognized for the first time.
- 3) Nickel was the useful alloy element because of its crack-proof properties just like in the previous report.

I. 緒言

第2報に於いてはアムモニヤ合成法中操業壓力及び溫度の最も高いクロード合成筒に於ける試験結果について報告¹⁾、主要な結論として Ni の効果と少量の Cr の害について説明した。本報に於いては、操業條件はクロードより輕微であるが他の合成法に比すれば苛酷な部に属するカザレー合成筒に於ける試験結果について報告する。カザレー合成筒に關する従來の實驗結果としては桑原氏²⁾の結果以外には見られない様である。

II. 試験條件

カザレー合成筒は操業壓力平均 650 atm., 溫度は觸媒層上部で約 550°C に達する。筒の構造概要は第1圖の如くで、H₂, N₂ 混合ガスは下部カバーから筒内に入り、熱交換筒の外側を通つて中央の熱線から下り觸媒層に入る。上方に移動する間に觸媒反應により NH₃ が合成され出口に於いては NH₃ 濃度は約 20% 程度となる。

試料は觸媒層上部に 23ヶ同時に挿入し、普通操業状

態で 491 hr 混合ガスに曝した後取出した。

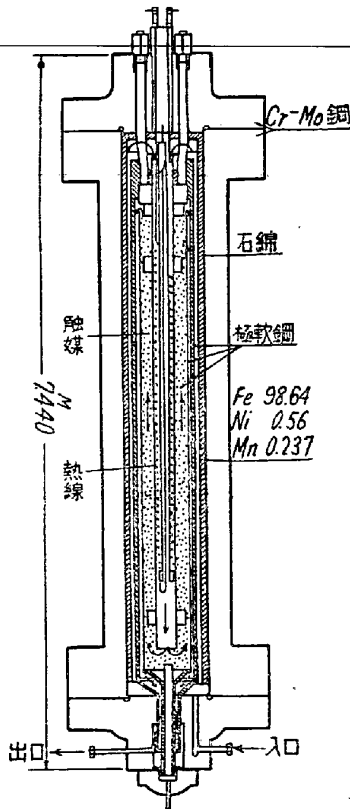
挿入した試験片の種類は第2報に報告したクロード合成筒の試験片と同一成分である。成分及び試験方法については前報¹⁾を参照され度い。

III. 試験結果

(1) 外觀、變形及重量變化 挿入後の各試料の外觀は寫眞第1に示した。一般に低炭素鋼に元素を添加したものが外觀の變化は少く、若干の微細な龜裂及び脹れを生じたに過ぎないが、Cr-Mo 鋼では C の増す程龜裂が著るしくなり、反對に Ni が増すと割れを防止する。Cr は 5% 程度になると全然變化はなくなるが、少量の添加は却つて龜裂を發生し易くする。Mo は著しい變化はない。又 18-8 鋼はすべて外觀の變化はない。

寸法及重量變化の測定結果を圖示すると第2圖の如くである。變形は全試料が膨脹を示しているが、その膨脹割合は長さ方向より徑方向が大きい。膨脹の少ない元素としては Ni, Mo, V, Ti, W 等で Cr は稍々大きい。

* 株式會社日本製鋼所室蘭製作所研究部

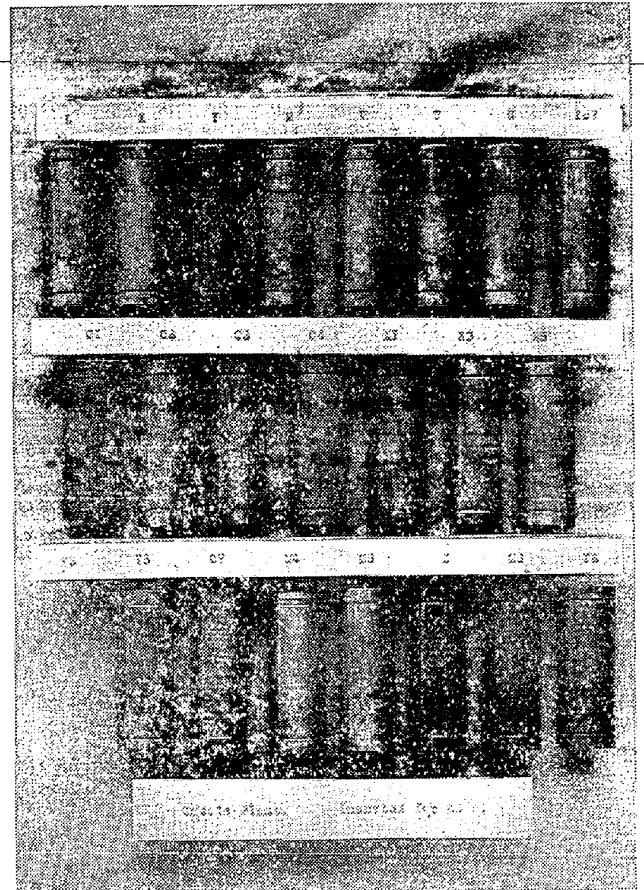


平均壓力 650 atm
 温度 540~550°C

ガス組成 { H₂ 60%
 出口にて { N₂ 20%
 NH₃ 20%

試料の挿入 觸媒最上部
 挿入時間 491 hr

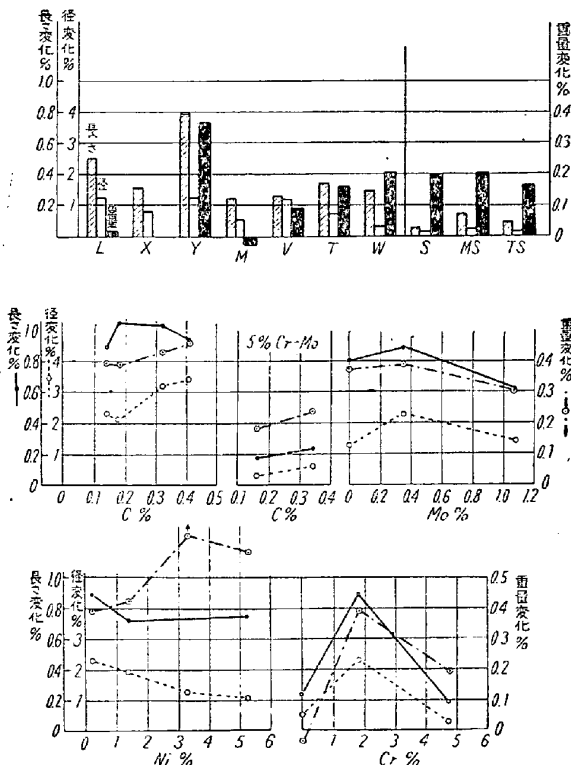
第1圖 試験条件 カザレー合成筒



写真第1 挿入後の試料の外観*

L	X	Y	M	V	T	W	197
變化なし ○	變化なし ○	微若細割干 △	フ干クレ若 △	微若細割干 △	微若細割干 △	變化なし ○	龜裂數ケ □
C1	C2	C3	C4	X1	X3	X5	
龜裂數ケ □	龜裂著し ×	龜裂著し ×	龜裂著し ×	龜裂數ケ □	微若細割干 △	變化なし ○	
Y3	Y5	CY	M4	M9	S	MS	TS
—	變化なし ○	變化なし ○	龜裂數ケ □	龜裂數ケ □	變化なし ○	變化なし ○	變化なし ○

○ 變化なし, △ 變化輕微, □ 變化中, × 變化大
 Y3 は取出の際紛失



第2圖 寸法及重量變化測定結果

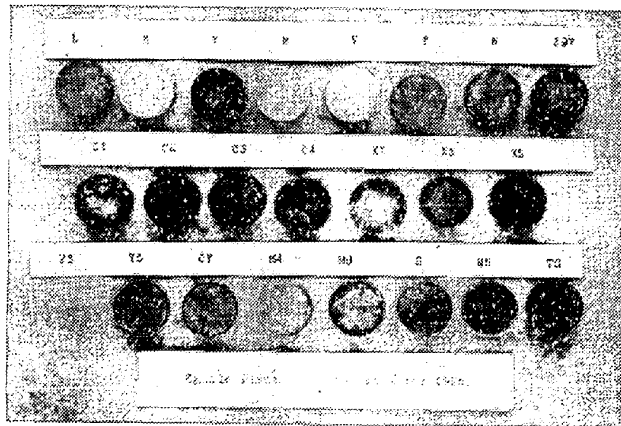
又 18-8 鋼の變形は他に比べて著しく少ない。Cr-Mo 鋼ではCの増す程變形は大きくなり Ni の増す程少なくなる。Cr の少量の添加は著しく變形を増すが5% 程度となると効果が現われてくる。

重量變化は大部分が増加を示しているが, Ni, Mo だけは逆に減少を示している。茲で Cr が著しく大きな増加を示しているのが注目される。18-8 鋼は變形は少ないが重量増加は比較的多い。Cr-Mo 鋼ではC及び Ni

の増す程多くなり、Mo は僅かに少くする、Cr は變形と同様に或る量以上になると少くなる。

(2) 断面の観察: 試料断面を硝酸エッチした結果は写真第2に示した。茲で前回のクロードと同様 Cr を含有する鋼種には必ず濃い腐蝕リングが現わられた。即ち炭素鋼, Ni, Mo, V 鋼には全然リングは現われず, Ti 鋼, W 鋼には薄くエッチされたリングが現われたが, その他の Cr-Mo 等の Cr 含有鋼には總て濃く明瞭なリングが現われる。此のリングはCの増す程厚くなり, Ni 及び Cr の増す程薄くなる。又 Ni, Cr 量の多い 18-8 鋼では 0.1mm 程度の極めて薄いリングを生ずる。

此の腐蝕リングは Cr が N₂ との親和力が著しく大きい爲特殊の腐蝕され易い窒化物の層を造る爲に現われるのであろう。只茲で前報のクロードの結果に比べ 5% Ni 及び 5% Cr 含有鋼のリングが著しく薄くなつていのが見られる。

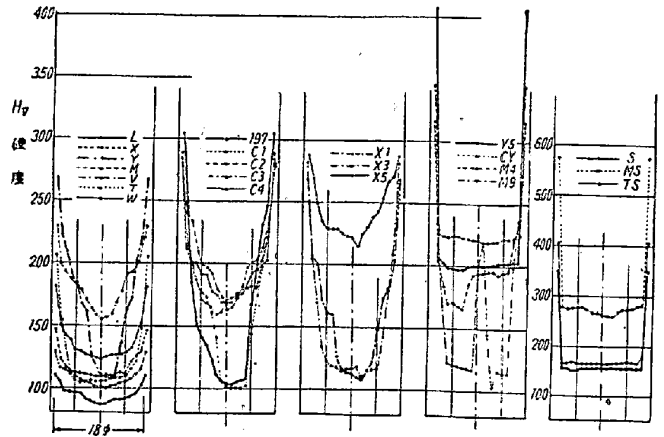


写真第2 断面腐蝕層の状態
10% 硝酸アルコール腐蝕
断面の腐蝕リング厚 mm

L	X	Y	M	V	T	W	197
—	—	5.50	—	—	約(2.00)	約(4.00)	4.00
C1	C2	C3	C4	X1	X3	X5	
4.00	7.00	全面 >9.00	// <9.00	4.50	2.00	0.30	
Y3	Y5	CY	M4	M9	S	MS	TS
	0.47	0.62	0.86	2.00	0.12	0.15	0.09

() は腐蝕の薄い Ring

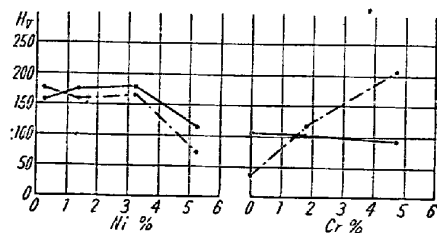
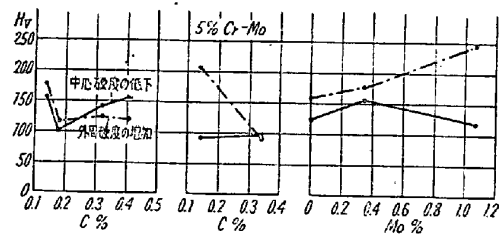
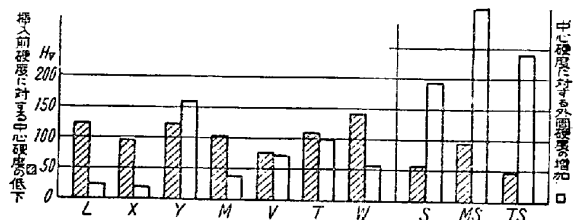
(3) 硬度變化: 試片断面を 1mm 毎に Vickers 硬度計で硬度分布を測定した結果は第3圖の如くである。全試料が窒化による外周部の硬化を示して居り, 前述腐蝕リングの現われていない試料でも明瞭な硬化を示して



第3圖 挿入後の試料断面硬度分布

いる。又中心部は脱炭その他の爲挿入前より著しく硬度低下している。

挿入前硬度に對する挿入後の内部硬度の低下及び内部硬度に對する外周の硬化は第4圖に圖示した。内部軟化に對しては Ni, Cr, Mo, V, Ti 等が有効で, 又 18-8 鋼は軟化は著しく少ない。Cr-Mo 鋼では, Ni 及び Cr が増す程少くなる。外周硬化は Ni, Mo, W 等が少なく Cr は著しく多い。又 18-8 鋼は他に比べて極端な硬化を示す。Cr-Mo 鋼では C, Ni の増す程硬化は少なく, 逆に Cr, Mo の増加により大きくなる。

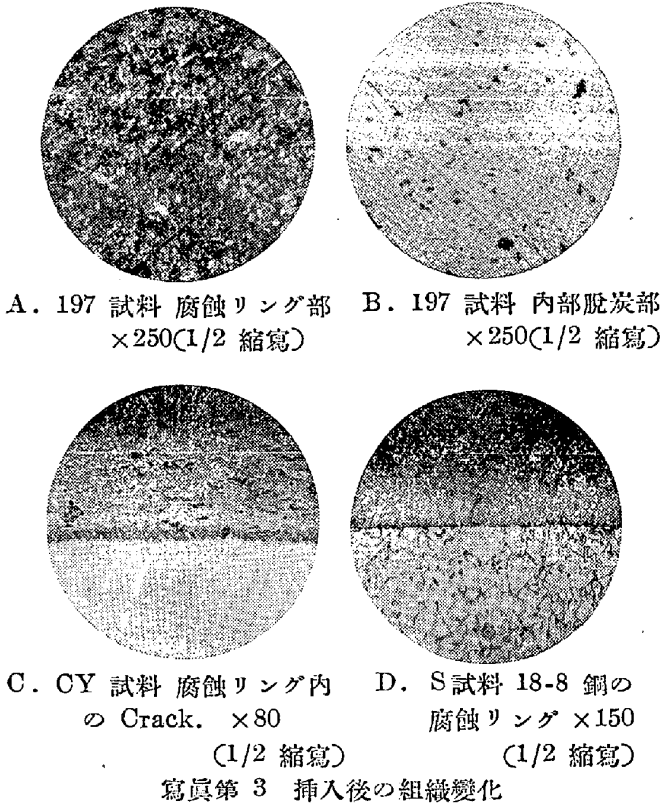


第4圖 硬度變化測定結果

Cr 及び Mo は窒化鋼にも用いられる如く N₂ を吸収し易い爲之等を増す程硬化は著しくなる。前報のクロードに比べると一般に外周の硬化は少ないが内部硬度の低

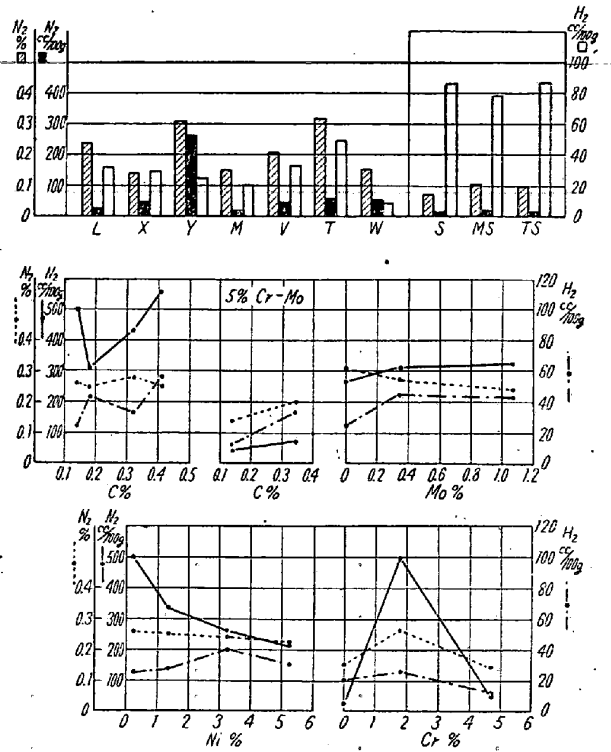
下が大きいことが判る。

(4) 組織変化: 試料断面を仔細に検鏡した結果は、18-8 鋼以外は全試料に外周部の Tangential Micro Crack が現われていた。5%Cr 鋼も外観は殆んど変化なかつたにも拘らず検鏡の結果は腐蝕リング内に無数の著しい割れが存在して居り、Cr 量は 5% でも尙不足なことが明瞭である。又 Ni は micro-crack の軽減にも著しい効果がある。組織変化の二三は寫眞第 3 に示した。



(5) 脱炭: 試料表面 1 層, 2 層各 0.5mm 及び中心部を穿孔して C 分析を行った結果はガス分析結果と共に第 1 表に示した。前報同様脱炭は著しいが Cr 量 5% になると脱炭は表面に止つて居ることが判る。Ti はカザレーに於ても効果が認められ脱炭軽微で中心部が僅か減少しているに過ぎない。又 V も若干の効果が見られる。

(6) 吸収ガス量: 吸収ガス量測定結果を圖示すると第 5 圖の如くである。クロードの場合と比べて H₂ 吸収量の多いことが目立っている。低炭素鋼では Mo, W が特に H₂, N₂ 共に少なく有効と思われる。Cr-Mo 鋼では C の増加は両ガス共に多くなり、Ni の増加は H₂ は僅か増加するが N₂ には有効である。Cr は 5% 程度で著しく両ガス共少なくなる。ガス状 N₂ は前回よりも一般に多く 500 cc/100g 以上に達しているものもある。

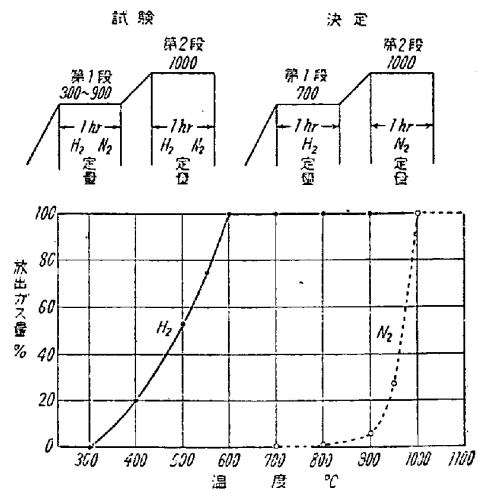


第 5 圖 吸収ガス量測定結果

(7) 實驗熔解鋼と平爐鋼との比較: data は省略するが測定結果は何れも同様の傾向が得られた。

IV. ガス吸収量測定試験

先報にも一部述べた如く真空加熱法による H₂ 定量に際して著しく多量の N₂ ガスを放出したので此の N₂ の性状について簡単に試験してみた。分析に當つて両ガス



挿入前窒素	0.00420 %
真空加熱による放出窒素	55.31 cc/100g
真空加熱による放出後の蒸溜法による窒素	0.03634 %
	母液 0.00547% (15%) 残渣 0.03087% (85%)

第 6 圖 吸収ガス量測定試験

第1表 脱炭及吸収ガス測定結果

脱炭測定結果					吸収ガス量測定結果			
試料	挿入前	挿入後			N ₂ % (蒸溜法)		N ₂ c.c./100g (ガス分析)	H ₂ c.c./100g
		表面第1層 0.5mm	表面第2層 0.5mm	中心部 5mm φ	挿入前	挿入後表面 0.5mm		
L	.19	.02	.02	.02	0.01590	0.2380	22.71	32.30
X	.11	.02	.02	.01	0.00364	0.1428	43.48	29.62
Y	.17	.01	Tr	Tr	0.00780	0.3094	262.50	24.44
M	.16	.02	.02	.02	0.01960	0.1484	19.65	19.65
V	.16	.02	.03 .03	.03 .04	0.00140	0.2058	43.62	32.90
T	.14	.13	.13 .12	.12 .11	0.05712	0.3192	55.80	48.64
W	.11	.02	.01	.02	0.01756	0.1540	53.40	8.00
197	.12	.03	.02	.02	0.00252	0.2856	240.97	44.51
C1	.14	.03	Tr	.01	0.00420	0.2590	498.75	25.00
C2	.18	.01	.01	.02	0.00448	0.2464	308.39	43.45
C3	.32	.02	.01	Tr	0.00410	0.2800	429.90	32.71
C4	.41	.02	.01	.01	0.00420	0.2520	557.31	56.12
X1	.15	.02	.01	.01	0.03892	0.1428	43.64	12.46
X3	.16	.02	.02	Tr	0.00420	0.1988	74.85	33.42
X5	.18	.03	.02	Tr	0.00332	0.1946	115.09	111.17
X5	.14	.02	.12	.14	0.00420	0.2366	322.04	41.70
CY	.34	.02	.23	.31	0.00280	0.2500	333.84	27.27
M4	.33	.01	.02	.03	0.00228	0.2359	258.41	40.05
M9	.17	.02	.01	.01	0.00392	0.2212	212.07	29.42
S	.08	.04	.08	.08		0.0714	10.91	86.34
MS	.22	.21	.22	.22	0.00084	0.1036	20.00	78.29
TS	.08	.05	.08	.08		0.0966	11.60	86.95

の中 H₂ が先に放出されることが判つたので、第1段 300~900°C の各温度に 1 hr 加熱して放出した H₂, N₂ を各々定量し、次で第2段 1000°C に昇温して再び兩放出ガスを定量し、全吸収ガス量に対する各温度の放出ガス量の%を求めた。此の結果 H₂ は 300°C 以上で放出し始め 600°C では完全に放出されて了うのに対し、N₂ は 700°C 以上から放出し始めて 900°C 以上で急激に多量を放出することが判つた。以上の結果は第6圖に示したが、此の結果から兩ガスの定量法は、第1段 700°C で先づ H₂ を定量した後昇温して 1000°C で N₂ を定量することにした。之迄報告した吸収ガス量はこの方法で測定したものである。

Cr と N₂ との親和力の大きいことは周知の處で、Cr を含有する鋼を N₂ 中で加熱するとよく N₂ を吸収する。又 Cr 含有鋼を真空中で加熱すると他の鋼より多くの N₂ を放出することも知られている³⁾。Rieber によれば Cr の窒化物の分解は 700°C 附近で始まり 900°C で最も盛んであるとされている⁴⁾。筆者の實驗でも N₂ ガスの放出は 700°C 附近から始まり 900°C 以上で著しくなる處から、Cr 窒化物の分解による放出 N₂ であろうと思われる。

更にガス状態で定量した N₂ と蒸溜法で定量した N₂ との関係を調べる爲、真空加熱により N₂ ガスを放出せしめた後の試料をその儘蒸溜法により分析してみた。此の

結果尙相當多量の N₂ が残存して居り而もその大部分が残渣である處からみて、1000°C の加熱でも分解されない安定な窒化物となつている侵入 N₂ もあることが判る。従つて斯る測定法では吸収 N₂ 量は完全には定量出来ず、鋼中窒素の嚴密な分析法から云えば種々異論があることゝ思うが第5圖の測定結果に明らかな如くガス状 N₂ と蒸溜法による N₂ とは大體同じ傾向を示して居り且つ 500 cc/100g 以上にも及ぶ驚くべき多量が定量される處から、各鋼種の N₂ 吸収能の Relative を値として採用するには差支えないと考える。

V. 總括

以上の實驗結果を總括すると第2表の如くで、大體の傾向としては前報クロードの結果と一致した點が多いが特に注目すべき點は Cr が 5% で効果を現わし始めた事である。即ちクロードでは Cr は多い程悪く 5% Cr が最も悪い結果を得たが、今回のカザレーに於ては Cr 少量では前回同様悪いが、Cr が増加して 5% になると効果が現われて來た事が各種の試験の結果から判つた。然し 5% Cr でも尙顯微鏡組織的には Micro Crack が著しく現われているから更に多量の含有を必要とするであらう。

各試験の重要度から總括すると、有効な元素としては前報同様 Ni でカザレーに於ても窒素の影響の著しい

第2表 実験結果の總括

実験種類	外観主と龜裂	寸變化法	重増量加	内低部硬度下	外硬周化	外腐周蝕 Ring厚	龜裂層 (micro)	脱炭	水吸收素量	窒素吸收量		摘要	總括	
										ガス状態窒素	表面窒素			
低炭素鋼に對する元素添加	2% Ni	なし	小	極めて小	小	なし	小	大	中	小	小		有効	
	2% Cr	小	大	大	小	中	大	大	中	大	中		有効	
	0.3% Mo	小	小	極めて小	小	なし	小	大	小	小	小		有効	
	0.3% V	小	小	小	小	中	なし	中	中	小	小		有効	
	0.5% Ti	小	小	中	小	中	小	僅少	中	小	中		有効	
	2% W	なし	小	中	中	中	小	大	小	小	小		有効	
Cr, Mo 鋼の元素増加	C →	→大	→大	→大	→僅大	→小	→大	→大	影響なし	→大	→大	→大	< 5%	小可
	Ni →	→小	→小	→小	→小	→小	→小	→小	影響なし	→僅大	→小	→小	< 5%	大可
	Cr →	→小	→大→小	→大→小	→小	→大	→小	→小	→小	→小	大→小	大→小	< 5%	多量可
	Mo →	影響なし	→僅小	→僅小	影響なし	→大	→大	影響なし	影響なし	影響なし	影響なし	→僅小	< 1%	
18-8 鋼	なし	極めて小	中	小	著しく大	極めて小	なし	輕微	著しく大	小	小		有効	

ことが認められる。又 Ti は脱炭の著るしく輕微な點で、W はガス吸收量の特に少い點でカザレー合成筒用材料として利用出来ると考える。Cr は 5% 以上の更に多量を含有せしめなければ効果がない。現在の處満足すべきものとしては 18-8 鋼だけである。

最後に試験片の挿入に便宜を與えられた旭化成、延岡工場の關係諸氏に厚く御禮申上げる次第である。

(昭和 27 年 6 月寄稿)

文 献

- 1) 齋藤, 昭和 26 年 4 月日本鐵鋼協會講演大會講演
- 2) 桑原, 扶桑金屬, Vol. 1 No.3 Oct 1949, 120
- 3) J. W. Donaldson, Carnegie Schol. Mem., 7 (1916) 41
- 4) J. Rieber, Metals & Alloys, (1932) 326