

溶液で腐蝕した500倍の寫眞は第2圖下のごとくであつて、兩端では殆んど侵されていないのに中央に行くに従いひどく侵されている。特に破斷したフランジの附近では著しい差がある。すなわちフランジ直下では殆んど侵されていないのに、僅か離れた部分ではひどく侵されて組織がざくざくになつてゐる。

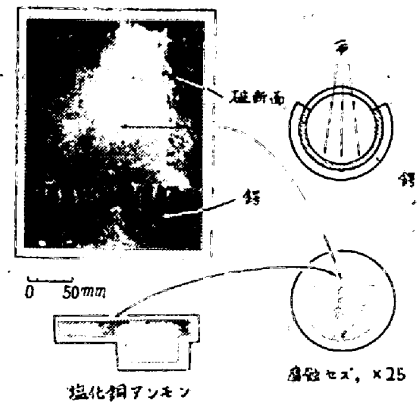
この様な侵蝕の度合の差は直接間接に温度の差に基づくものと考えられる。實際にこの觸媒筒の作動状態を見ると、中央フランジ附近の内面は約550°Cの高温ガスにさらされているが外側はフランジのみが直接約60°Cの低温ガスに觸れ他は熱傳導率の極めて悪いアスベストで被覆されている(第1圖参照)。従つてフランジのみが冷却されてこの附近に相當大きな温度勾配が生じ、この温度差に基いて熱膨脹量に差異を生ずるとともに、ガスの侵蝕従つてそれに伴う膨脹に差を生じて第1圖右下に示すような變形を起すであろう。

實際に破損した觸媒筒の内徑を測定した結果、中央フランジ部で最も顯著に、兩端のフランジ部でもほぼ同様の傾向の歪が残留している。兩端フランジ部では第1圖に示すように、或程度迄アスベストが入り又内側ガス温度が低い等のためこの傾向が弱められるので、結局中央フランジ部が最も危険な部分となつてゐるのである。もちろんこの場合フランジの剛性が他の部分の剛性よりも高いことが危険性を増している。

今中央フランジ部の危険性を推定するために軸方向に次のような温度分布を考える。すなわちフランジの縁以内で450°C、フランジから200mm離れた所以後で550°Cとしその間三次曲線的な温度分布とする。これは計算の結果求められる内徑が實測内徑と同様の傾向を取るとして假定したものである。このような温度分布に対して熱膨脹の差のみを考え、材料のYoung's modulusを常温の半分にとつて弾性計算を行えば、最大曲げ應力はフランジから約20mm離れた點で18 kg/mm²となる。

次にこの觸媒筒材料の機械的性質はもちろんガスの影響を受けて部分的に劣化しており、中央フランジ附近の肉厚の中央部から縦方向に取つた試料についての550°Cの靜止空氣中における高温抗張力は約23 kg/mm²である。又K.W.I—I法による匍匐限は約13 kg/mm²である。これらの機械的性質と計算の結果得られた最大曲げ應力18 kg/mm²とを比較して見ればこの中央フランジ部では餘程危険な状態にあることが推察されよう。これは又第3圖によつても明かである。

第3圖は破損した觸媒筒を破斷面附近で縦斷し上から見たもので、この寫眞でもフランジ附近での急激な膨脹



第3圖

がわかるが、これとともに圓周方向の皺疵を發生している。この疵を縦斷して上から見たのが右下の寫眞であり、これが前述の變形状態に基くことは確實である。このような疵をもたらしした應力が加えてガスの侵蝕を促進し、材料の甚だしい劣化を伴い、遂に破斷へと導いたものと考えられる。この第3圖でもう一つ注意すべきことは鉦の近邊では氣泡狀の疵は殆んど見られないことである。この氣泡は水素の侵入に基くものと考えられ、侵蝕の度合の少い膨脹量の少い部分、つまり觸媒筒の温度の低い部分にはないか、あつてもごく少い。

結局この觸媒筒についてガスの侵蝕に耐える材料を求めることも勿論重要なことであるが、その前に中央のフランジを小さくすること、更に根本的には筒の温度を下げるよう先づ努むべきである。このことは従來觸媒筒の外面にまかれていたアスベストを内面にまくこと等により容易に達成しうるであろう。

III. 結 語

以上あるアムモニア合成用觸媒筒の破損について述べたが、この例は材料を使用するにあたり、構成材料に對し他の部門例えば設計の水準以上に苛酷な條件を、しいていへば一例であり、ともすれば閉却され勝ちな點であると考え。

(8) 鍛鋼材に現れる龜甲狀龜裂に就て (III)

(合金層の性質に關する二三の問題)

長崎製鋼株式会社

長崎製鋼所 河 合 正 吉

I. 緒 言

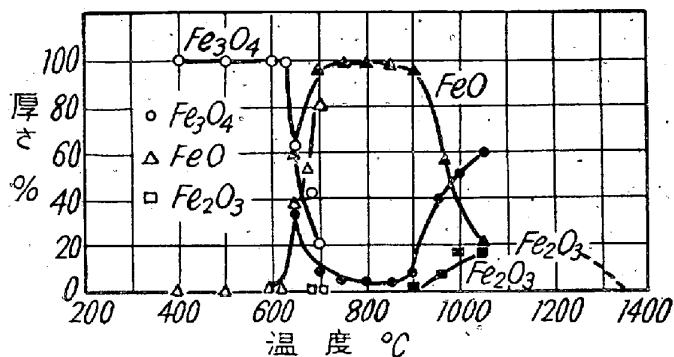
第1及第2報で鋼材を加熱した場合、スケール直下に合金層の現れる事と、鍛鋼材に現れる龜甲狀龜裂及高温

屈曲試験に於ける龜裂との關係、合金層の龜裂發生效果、合金層の生成に關する臨界溫度の存在、各種合金元素の龜裂感受性に及ぼす影響、並びに臨界溫度に及ぼす影響等に就て報告した。

今回は特に合金層そのものに着目して、合金層、鋼及スケール間の準平衡狀態、合金層の生成に及ぼす加熱溫度及時間の影響、加熱サイクルと合金層の消長等に就て報告する。

II. スケールと地との境界に於ける 非金屬介在物

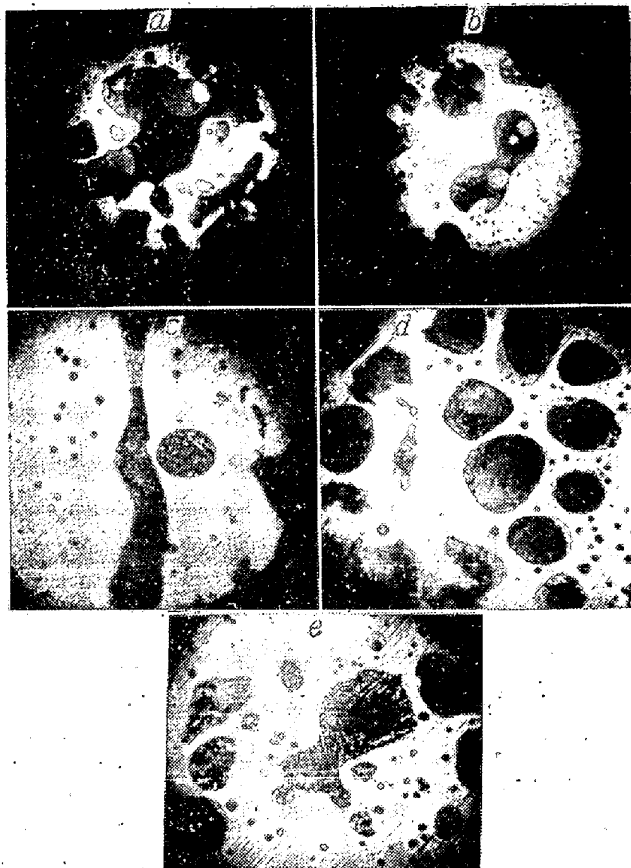
純鐵を加熱した場合、加熱溫度とスケールの成分に關



第 1 圖

しては第 1 圖が得られている。即ち FeO は 600°C 附近より現れ始め、700~900°C で極大に達し 1100°C 附近で略々消失する。Fe₃O₄ は低温では最大であるが 600°C 附近より減少し始め、800°C 附近で極小に達し、900°C 附近より増加し高温程大となる。Fe₂O₃ は 900°C で始めて出現し 1200°C 附近で極大に達し、1350°C 附近で消失する。併し普通の鋼では Si, Cr, Mn 等の酸化され易い元素が存在し、スケールと鋼との境界にこれ等の酸化物が富化する爲に、檢鏡の際には純粋な FeO は全く見られない。即ち FeO は凡てシリケートの状態で存在する。800°C では Fe₃O₄ 中に微量の Fe₂O₃ が認められ、又 Fe₃O₄ が鋼と接觸する附近には微細なシリケートが Fe₃O₄ 中に密集して點在する事が認められる。加熱溫度が上昇するに従つてシリケートの大きさが次第に大となり、シリケートの凝集作用が認知される。1050°C を超える頃よりシリケートの凝集作用が大となり、例えば 1130°C で第 2 圖 (a) の様な介在物が現れる。これは恐らく Fe₃O₄ とシリケートとの熔體から一次的に分離した Fe₃O₄ が共析的に分離した Fe₃O₄ とから成るものであろう。第 2 圖 (b) は同一試料で觀測された介在物であるが、Fe₃O₄ とシリケートとの共析物か、Fe₃O₄ と硫化物との共析物か不明

である。加熱溫度が上昇するに従つて FeO のシリケートが減少する傾向が見られるが、これは第 1 圖の結果と一致する。第 2 圖 (c), (d), (e) は何れも 1200°C で加熱された試料に見られた介在物であるが、(c) は Fe₃O₄, シリケート, 硫化物, 硫化物と Fe₃O₄ との共析物を示すものである。 (d) は Fe₃O₄, 硫化物, 硫化物とシリケ



第 2 圖 (×700)

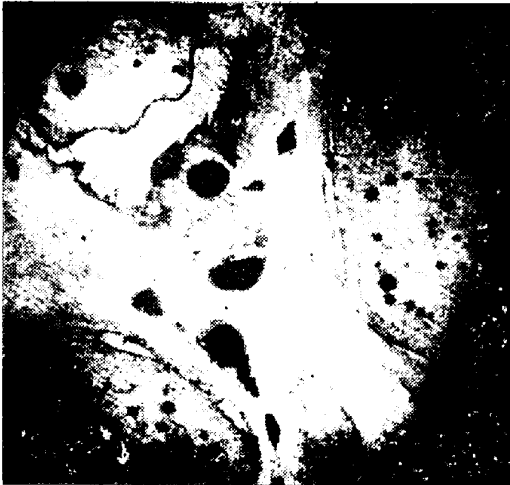
- (a) 1130°C 加熱。比較的明るい部分は Fe₃O₄, 半透明の部分はシリケート。
- (b) 粒狀組織は共析物。
- (c) 最も明るい部分は硫化物, 最も暗い部分はシリケート, 粒狀組織は共析物。
- (d) 粒狀組織は硫化物とシリケートとの共析物
- (e) 柱狀に晶出したシリケート

ート (Fe₃O₄ も見られる様である) との共析物を示し、(e) は見事な硫化物とシリケートとの共析物を示している。即ち 1200°C 程度になると觀測される硫化物の量が増し、全般的に Fe₃O₄ の量が増加して来る。更に高温になればこの傾向は更に大となり、共析物中の成分の大きさが増大する。

III. 合金層の生成情況

合金層の生成に關し半定量的に加熱溫度及時間の影響を調査した。使用した試料の臨界溫度は約 1200°C であ

る。即ち 1200°C 以上の温度では加熱時間に關せず合金層の生成は見られず、何れも硫化物が顯著に見られた。1200°C では加熱時間 1.35 h では或程度合金層が見られたが、2 h の試料には殆んど痕跡程度であり、又硫化物の量も多かつた。猶他の試料に就ても全く同様であるが非金屬介在物が合金層中に存在する場合には、その介在物は例外なく Fe_3O_4 及シリケートであり、硫化物は合金層と接觸して存在する事は出来ない様に見える。(第3回参照)



第 3 圖

臨界温度以下では比較的温度的高い方が合金層の出方が顯著であり、又加熱時間の影響は僅かに認められ時間の長い方が合金層の量が増加するものゝ様である。800°C の加熱でも微量の合金層が認められる。

IV. 加熱サイクルと合金層

臨界温度以下の温度として例えば 1100°C を選び、この温度に 2 h 加熱し、その後昇熱して臨界温度以上の温度 1230°C に加熱保持した場合の合金層の消長を調査した。保持時間 10 min 程度迄は合金層が残留するが、これより長くなると急激に減少し約 40min で殆んど消失する。更に他種の加熱サイクルに対しても合金層の挙動を調査した結果に就て報告する。

V. 合金層の生成に關する考察

合金層の消長に關する理論的考察に対し現在迄の實驗では未だ足らざる處が多いが、一應ここで纏めて見る事とする。原則的に云えば、合金層は表層に於ける酸化に依る非酸化性元素の富化物に依る合金相の生成に他ならないが、この生成は酸化物との平衡及鋼中への合金成分の擴散速度の、酸化速度に対する相対的な不足の爲に起るものであらう。従つて臨界温度の存在は、高温になるに

従つて酸化物の状態の變化する事及擴散速度の酸化速度に対する相対的な増加にその原因を求むべきであらう。

傾向的には高温になるに従つてスケール中の FeO 量の減少する事は、非酸化性元素の富化を衰えさせる事が、 Fe_3O_4 の生成に於ける Fe の酸素に対する化學的親和力が、FeO の夫れに於けるよりも小なる事より推論せしめる。擴散速度に關しては未だ論ずる試料を持合せていない。他方高温に於ける硫化物の増加も興味ある事實であり特に S との親和力の強い Cu, Ni と鋼中の S との関係も、合金層と硫化物とは共存し得ないと云う事實に基いて、照合検討されるべきであらう。

VI. 結 論

合金層の生成を、合金相とスケールとの平衡及酸化速度と合金元素の鋼中への擴散速度との關連に於て論じ、臨界温度の存在の可能性を結論した。又高温になるに従つて鋼とスケールとの境界に硫化物が現われ、硫化物は合金層と接觸して存在する事のない事實を確認した。又加熱温度及時間の合金層生成に及ぼす影響を調査した。加熱サイクル中の合金層の消長を調査して實操業に対する示唆を與えた。

(9) 耐熱鋼の高温酸化に關する研究(II)

東京大學工學部冶金學教室 工博 芥川 武
同 藤田 利夫

第1報では耐熱鋼のバナヂウム腐蝕(Vanadium Attack)に就いて述べたが、今回は 16-25-6 鋼(Cr 16%, Ni 25%, Mo 6%, C < 0.12%, N 0.11%) の高温酸化に就いての實驗結果を報告する。

16-25-6 鋼の耐酸化性に最も大きな悪影響を及ぼすものは 6% の Mo である。本鋼に於いて Mo はその高温強度(時効硬化性)を與へるために不可欠の合金元素であるが、850~900°C 以上で酸化性雰囲気中にて加熱した場合、通常の Cr 不銹鋼、Ni-Cr 不銹鋼とは、全く異つた酸化現象を呈するのは、多量に存在する Mo に基因するものと考えられる。その理由とする點並びに 16-25-6 鋼の耐酸化性改善の爲、行つた實驗結果は大要次の如くである。

(1) 16-25-6 鋼の酸化は、結晶粒界に沿つて行われるものではなく、表面の結晶粒が不規則に削り取られた如き状態を示している。

(2) 本鋼の酸化は 850°C 前後から急激に増大する。しかも或時間までは殆んど酸化が進行せず、一旦酸化が