

Fig. 3. Effect of root face height of HS2 277  $\phi$   $\times$  35t on the rigid restraint weld cracking.

2層被覆アーク溶接棒による2層盛りを行なった。この場合ルート面距離 0.5~0.7 mm, ルート長さ 0.8~1.2 mmとした。予熱温度は HS 2 では室温~100°C, HS 6 では室温~200°Cとし、溶接後 48hr 放置した後治具から取り出し、溶接部の割れを調べた。その結果ビード表面および溶接部断面について、いずれの溶接条件でも割れはみとめられなかった。

このため、割れを生じさせる試験方法を確立する目的で、拘束間隔を 250 mm から 100 mm と変更し、さらにルート面長さを 1 mm から 8 mm まで変化させ、溶接ビード部に生ずる拘束力をさらに大きくした。この方法により、HS 2, 267  $\phi$  mm  $\times$  35 mm t について実施した結果を Fig. 3 に示す。ルート面長さ 1 mm の場合は割れの発生はみられないがルート面長さが大きくなるにしたがって割れ発生率は増大する傾向がみられる。割れは主として溶接熱影響部に発生していることが認められる。この結果より実際の溶接の場合、ルート面の管理を十分に行なうことが必要であることが判明した。さらに鋼管の拘束割れ試験の1つとして、この方法を採用しうる可能性が得られた。

#### 3.4 耐水素性

本材料は化学工業用に用いられるため、使用中水素の影響を受ける場合がある。この影響を検討するため、使用温度と考えられる 200°C および 300°C において H<sub>2</sub> 200 気圧の雰囲気中で 200hr の保持試験を行なったが、異常はみとめられなかった。さらに高温度、高圧力の雰囲気中で試験を行ない耐用性を検討する計画である。

#### 4. 結 言

高圧配管用高張力鋼鋼管としての HS 2, HS 6 の諸性質について報告したが、いずれも目標とする強度を満足しており、溶接性も良好で高圧配管用鋼管として十分使用しうるものと判断される。溶接後の応力除去焼鈍については、著しい性質の向上はみられないが、厚肉管であること、高圧装置などの重要な箇所にも用いられることなどからやはり、実施することが望ましいと考える。

なお今後とも基礎面、実用面で本材質について、さらに検討を進めていく考えである。

## 高温高圧下のアンモニア瓦斯による鋼の脆化について\*

八幡鋼管, 研究部

工博 向江協公雄・稲垣 博巳  
大島 弘・井尾 紀夫

Embrittlement of Several Steels in High Temperature and High Pressure Ammonia

Dr. Kimio MUKAEWAKI, Hiromi INAGAKI  
Hiroshi OSHIMA and Norio Ito

### 1. 緒 言

アンモニア合成触媒塔における鋼管の破損事故はかなり古くから経験されており、これに関する報告も少なくない<sup>1)~4)</sup>。アンモニア合成法は Claude, Casale, Fau- ser, NEC 法など多岐にわたるが、いずれも高温高圧でかつ NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> の3者が共存するため水素浸食および窒化が同時に起こる。したがって触媒塔用材料としては、この両者に耐えうる材料を選ばねばならぬが、現在のところこれを満足する実用的な材料はなくオーステナイト系ステンレス鋼が最適な材料とされている。しかし、これも絶対的なものでなく、経済的かつ耐食性のある材料の開発が要望されている。J. J. MORAN<sup>2)</sup>は Haber Bosch 転化炉中で 3.3year にわたりプラントテストを行ない、高ニッケル合金がすぐれた抵抗性を有することを報告している。また、D. W. McDOWELL<sup>3)</sup>は Casale 転化炉中で試験を行ない、Haber Bosch 炉よりも窒化がはげしかつたと述べている。われわれも触媒塔鋼管用適材を見出す目的で現在実用炉による試験を進めているが、ここではその予備実験として Haber Bosch 転化炉中で 2, 3 の鋼種について試験した結果を述べる。

### 2. 供試材および試験条件

試験に供した鋼種をその化学組成とともに Table 1 に示す。高 C-25Cr-20Ni 鋼 (C 0.36%) を除きいずれも鍛造材より寸法 3  $\times$  12  $\times$  88 mm の試料を切り出し試験に供した。高 C-25-20 鋼は遠心鑄造管より試料を採取した。オーステナイト系ステンレス鋼は 1050°C で 10 min 固溶化処理後空冷、他は 900°C より 500°C まで炉冷後空冷したものについて合成触媒中に埋め約 120 day 間試験した。試験条件の概略を示すと、温度は 530~580°C, 圧力は 300 kg/cm<sup>2</sup>, 瓦斯の組成は NH<sub>3</sub> 10 mol%, N<sub>2</sub> 23%, H<sub>2</sub> 67%, CH<sub>4</sub> 若干, Ar 微量、また流量は標準状態に換算して 15000m<sup>3</sup>/hr である。なお試験後脱炭ならびに窒化の程度を顕微鏡および化学分析により検討した。また電子線回折により窒化物を調べた。

### 3. 試験結果とその検討

上にも述べたごとく、触媒塔において問題となるのは水素浸食および窒化である。そこでまず水素浸食の点から検討してみることにする。Table 2 に試験前後の炭素量の変化を示した。これを見ると、0.3 Cu, 0.5 Mo, 2.5 Ni, 3.5 Ni などの鋼種の脱炭がもつともはなはだしく Photo. 1 に示すごとく顕著な水素ふくれを生じている。水素浸食に対する安定炭化物生成元素としての

\* 第72回講演大会にて発表 講演番号 216 昭和41年11月10日受付

Table 1. Chemical compositions of specimens (%).

Steels	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Others
Extra low C steel	0.016	0.01	0.05	0.008	0.008				
Low C steel	0.07	0.01	0.30	0.013	0.022				
0.4 C steel	0.42	0.26	0.63	0.012	0.009				
0.5Mo	0.14	0.24	0.46	0.017	0.003			0.50	
0.3Cu	0.13	0.25	0.48	0.006	0.008				Cu 0.31
0.3Cu-0.2Ni	0.13	0.40	0.52	0.015	0.006		0.18		Cu 0.25
YAW-TEN 50	0.07	0.25	0.69	0.067	0.012		0.06		Ti 0.07, Cu 0.31
1Cr-0.3Mo	0.13	0.30	0.54	0.014	0.007	0.93		0.28	
2.25Cr-1Mo	0.09	0.24	0.49	0.010	0.009	2.21		0.92	
5Cr-0.5Mo	0.12	0.27	0.52	0.011	0.009	4.97		0.57	
7Cr-Si-Al	0.08	1.30	0.68	0.030	0.010	7.06	0.21		Al 0.81
13Cr	0.09	0.35	0.67	0.029	0.016	12.75			
13Cr-Al	0.05	0.54	0.48	0.025	0.005	13.34	0.25		Al 0.14
18Cr	0.06	0.64	0.47	0.028	0.008	16.95	0.37		
25Cr-2.5Ni-N	0.07	0.48	1.30	0.016	0.010	25.70	2.46		N 0.199
High Mn-0.5Ni	0.16	0.42	1.38	0.006	0.005	0.13	0.49		
2.5Ni	0.11	0.20	0.61	0.014	0.030		2.38		
3.5Ni	0.07	0.25	0.55	0.013	0.004		3.35		
18-8	0.05	0.49	1.06	0.025	0.008	18.42	8.79		
High C-25-20	0.36	0.43	0.50	0.031	0.022	25.39	20.59		

Table 2. Decarburization for various steels after exposure in ammonia synthesis atmosphere for 4 months.

Steels	Decrease of carbon content (%)		Appearance of exposed specimen
	Original specimen	Exposed specimen	
Extra low C steel	0.016	0.016	Slight cracks
Low C steel	0.07	0.03	"
0.4 C steel	0.42	0.03	"
0.5Mo	0.14	0.01	Significant blisters as in Photo. 1
0.3Cu	0.13	0.03	Blisters
0.3Cu-0.2Ni	0.13	0.03	Slight cracks
YAW-TEN 50	0.07	0.02	"
1Cr-0.3Mo	0.13	0.02	Slight blisters
2.25Cr-1Mo	0.09	0.05	Severe cracks
5Cr-0.5Mo	0.12	0.12	Slight cracks
7Cr-Si-Al	0.08	0.07	"
13Cr	0.09	0.09	"
13Cr-Al	0.05	0.05	"
18Cr	0.06	0.06	"
25Cr-2.5Ni-N	0.07	0.07	"
High Mn-0.5Ni	0.16	0.02	Significant blisters as in Photo. 1
2.5Ni	0.11	0.02	"
3.5Ni	0.07	0.01	"
18-8	0.05	0.05	Slight cracks
High C-25-20	0.36	0.06	"

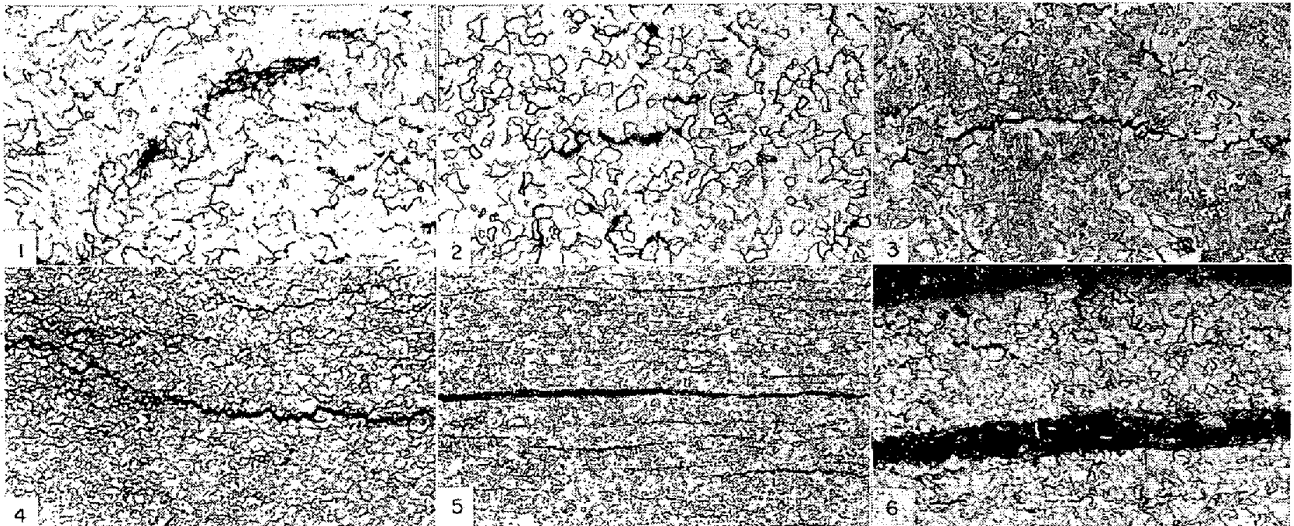
Crの効果が明確にあらわれており、5Cr-0.5Mo鋼になると脱炭の傾向はほとんど認められない。すなわち Cr はその添加量に応じて  $(Fe, Cr)_3C$ 、 $(Fe, Cr)_7C_3$ 、 $(Fe, Cr)_{23}C_6$  などの安定な炭化物を生成するほか、Cr の固溶した地は水素の拡散を抑制するのでその効果が著しいと考えられている。また、Mo も複炭化物を生成するが Mo を 0.5% ほど単独に添加した程度ではその効果は認められず、かなり著しい水素ふくれを生じている。炭化物を生成しない Ni や Cu を添加してもその効果は認められない。高 Mn-0.5Ni、2.5Ni、3.5Ni など低ニッケル鋼に比較的著しい水素ふくれが認められるのは Ni を添加するとフェライト中の水素の溶解度が増すため

と思われる。極低炭素鋼は全く水素浸食を受けた傾向は認められないが、水素浸食は鋼中の不安定な炭化物と浸入拡散した水素とが反応し生成するメタンガスの圧力によると考えられている以上当然なことであろう。18-8鋼は窒化層の生成により細かな割れを生じているが、水素浸食を全く受けていないのは、オーステナイト組織においては水素が拡散しにくいためであろう。しかし高 C-25Cr-20Ni 鋼になると、水素浸食を受け、表面層近くは粒界割れを生じその部分より窒化が進むため一見粒界に沿って窒化が進んでいるように見える (Photo. 3 (6))。Photo. 2 は亀裂部の組織であるが、いずれも粒界割れで炭化物もほぼ完全に分解している。

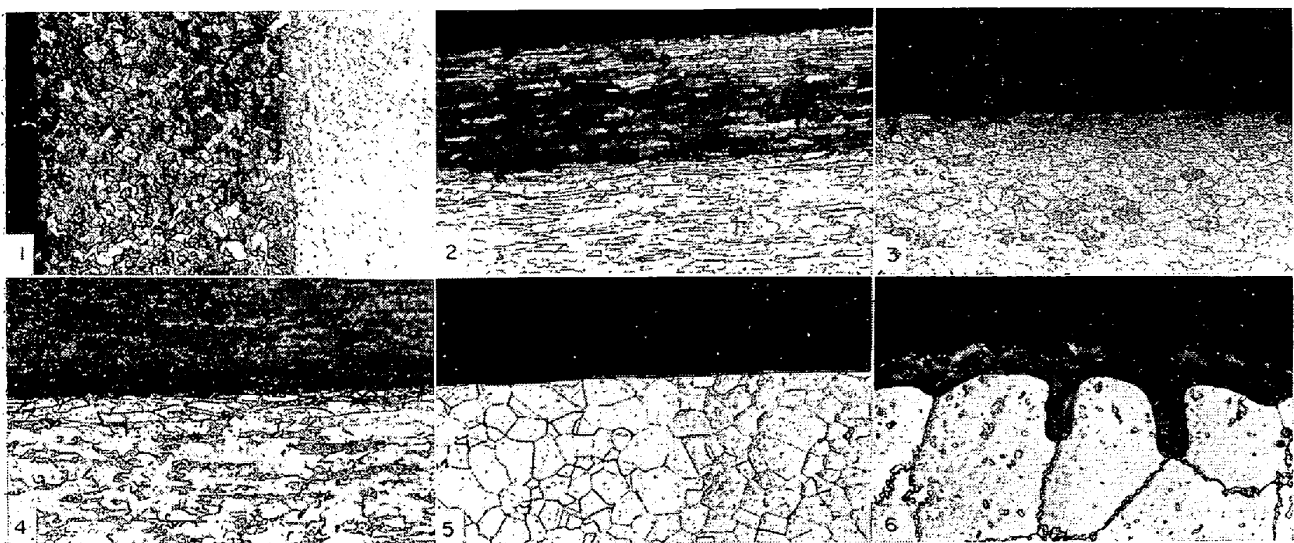


Photo. 1. Appearance of significant blisters when exposed in high temperature and high pressure ammonia atmosphere. (Upper : 0.5Mo steel, Middle : 2.5 Ni steel, Lower : 3.5Ni steel)

次に耐窒化性について検討してみる。試験後の試料表面層の N% および窒化層の深さは Table 3 に示すとおりである。なお、N 分析値は表面層約 0.5 mm より分析試料を採取し求めたものである。極低炭素鋼および低炭素鋼はほとんど窒化されていない。しかし、前者が後者に比べて比較的窒化されているのは、脱酸に用いた Al や Ti がマトリックス中に固溶していたためであろう。Cr は N との親和力が強いので、Cr が多いほど窒化を受けやすいことは十分予期できるが、このことは試験結果によくあらわれている。とくに 7Cr-Si-Al 鋼は Cr のほかやはり窒化物を生成しやすい Al を含んでいるため窒化はとくに著しい。参考までに表面窒化層の硬度を併示しておいたが、N% とほぼ対応している。Mo も容易に窒化物を生成するためかなり窒化しているが、窒化層の硬度が試験前に比べて減少しているのはパーライトが消失しているためである。低炭素鋼および 0.4



1) 0.4%C steel, 2) 0.3%Cu-0.2Ni steel, 3) 0.5Mo steel, 4) 2.25Cr-1Mo steel, 5) High Mn-0.5Ni steel, 6) 2.5Ni steel  
×100 (1/2)  
Photo. 2. Microstructures of the cracks by hydrogen attack.



1) 5Cr-0.5Mo steel, 2) 13Cr steel, 3) 18Cr steel, 4) 25Cr-2.5Ni-N steel, 5) 18-8 steel, 6) High C-25-20 steel  
×100 (1/2)  
Photo. 3. Microstructures of nitriding layer.

Table 3. Amount and depth of nitriding for various steels.

Steels	Depth of nitriding (mm)	Nitrogen content after exposure (%)	Hardness (HVM, L-100 g)	
			Original specimen	Exposed specimen
Extra low C steel		0.055	137	192
Low C steel		0.006	115	85
0.4 C steel		0.274	289	139
0.5Mo		0.285	214	204
0.3Cu		0.268	179	185
0.3Cu-0.2Ni		0.501	204	278
YAW-TEN 50		0.270	178	315
1Cr-0.3Mo		0.459	249	303
2.25Cr-1Mo	0.35	0.633	191	458
5Cr-0.5Mo	0.65	0.593	175	540
7Cr-Si-Al	0.66	1.66	173	632
13Cr	0.45	0.908	206	683
13Cr-Al	0.59	1.28	151	685
18Cr	0.54	1.76	145	709
25Cr-2.5Ni-N	0.42	1.22*	154	596
High Mn-0.5Ni		0.580	198	276
2.5Ni		0.288	179	194
3.5Ni		0.333	207	237
18-8	0.15	0.355	247	883
High C-25-20	0.13	0.229	182	445

(\* Original specimen N : 0.199%)

%C鋼も脱炭により硬度が減少している。高 Mn-0.5Ni 鋼を含め低 Ni 鋼もかなり窒化を受けている。18-8 鋼もかなり窒化しているが、Photo. 3 (5) に示すごとく表面層のみにとどまっている。しかし窒化層の硬度はかなり高い。

参考までに一部の試料について表面窒化物の電子線回折を行なったが、低炭素鋼は  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N(fc.c.)、0.5Mo 鋼は  $\delta$  MoN(hex)、1Cr-0.3Mo および 2.25Cr-1Mo 鋼は CrN(fc.c.) および  $\delta$  MoN(hex)、5Cr-0.5Mo、13Cr および 18-8 鋼は CrN(fc.c.)、2.5Ni および 3.5Ni 鋼は Ni<sub>3</sub>N(hex) および Fe<sub>3</sub>N(hex) であった。

#### 4. 結 言

以上のごとく、試験した鋼種の中には水素浸食および窒化の両者に対して抵抗性を有する材料は見当たらず、強いて挙げれば極低炭素鋼ということになるが、これも絶対的なものでなく、また高温強度も問題となつてこよう。

18-8 鋼の抵抗性も絶対的なものでなく、実装置でも 2~3 year で破損した例もある。オーステナイト系ステンレス鋼でも高炭素鋼になると、水素浸食に対して完全な抵抗性は得られず、たとえば 0.36%C-25Cr-20Ni 鋼の場合脱炭し粒界割れを受けることがわかった。

#### 文 献

- 1) 桑原: 扶桑金属, 1 (1949) 3, p. 32
- 2) J. J. MORAN, et al.: Corrosion, 17 (1961) 4, p. 191 t
- 3) D. W. McDOWELL, Jr: Materials Protection, 1 (1962) 7, p. 18
- 4) 横田, 他: 鉄と鋼, 50 (1964) 12, p. 1963

### ガス利用率の変化について\*

(連続分析による高炉特性の調査—I)

東京大学生産技術研究所 桑野 芳一

東京大学工学部 工博館 充

#### On the Fluctuation of Gas Utilization Ratio in Blast Furnace

(Investigation of the characteristics of blast furnace by continuous top gas analysis—I)

Yoshikazu KUWANO and Dr. Mituru TATE.

#### 1. 緒 言

筆者らはさきに赤外線分析計と熱伝導型分析計をもちいて、試験高炉の炉頂ガスの連続分析を実施し、典型的なガス組成の挙動、ならびに異状現象(吹き抜けなど)の発生を炉頂ガス組成が速やかに反映することを確認した。

1965年8月~1966年7月川崎製鉄千葉工場のNo 2(高圧)、No 4 高炉の除塵器入口の荒ガスについて連続分析の工業代を試みる一方、ガス組成の挙動を調査し好結果を得た。以下これまでの経過と炉頂ガス組成の挙動および炉況との関係について述べる。

#### 2. ガス採集方法と分析計

##### 2.1 ガス取出口と前処理装置

除塵器入口の下降管より荒ガスを取り出す方法をFig. 1に示す。この系は、(2) ガス採取パイプ、(3) バッグフィルター(テフロンクロス)、(4) 輸送管、(5) 水封槽、(6) 冷却筒から成っており、水封槽入口までは2系列で系全体を蒸気で強制的に保温している。バッグフィルターの視視は、入出口の圧力差を測定し、この値が一定値に達したとき、冷却筒入口から N<sub>2</sub> を吹込み、バッグ表

\* 第72回講演大会にて発表 講演番号 206 昭和41年11月10日受付