

Table 3. Account of actual result.

	Actual result (kg)	A unit price (Yen/kg)	Account (¥)
Treated top-dross	1,000	58	(-) 58,000
Sal-ammoniac	1,940	15	(-) 29,100
Loss of zinc by bottom-dross	70	130	(-) 9,100
Expenses of implement			(-) about 2,000
Sal-ammoniac slag	2,170	10	(+) 21,700
Bottom-dross	72	70	(+) 5,040
Recovery zinc	850	130	(+) 110,000
Total			(+) 38,540

殊鋼板を使用した。

サルミヤック浴については次の事項に注意した。

- 1) サルミヤックボックスの製作が容易で経済的であること。
- 2) 溶融亜鉛浴面からサルミヤック浴の加熱が十分であること。
- 3) 処理するトップドロス塊に応じて、サルミヤック浴が十分な反応容量を有すること。
- 4) トップドロス塊の投入時における沈降によつてサルミヤックがボックスの外にくぐり抜けにくいこと。
- 5) サルミヤック浴におけるトップドロスとの反応時の沸騰のため、サルミヤックが溢出しないこと。
- 6) サルミヤック浴より発生するヒュームは腐食性が強いので、発生ヒュームを十分に吸引して処理すること。

トップドロスはケースに汲み入れて固めるが、処理するトップドロスに酸化物が多く混合していると、サルミヤック浴全体が粘着状態になつて反応をいちじるしく阻止した。これは粘性の強い Al_2O_3 がサルミヤック浴に混在したり、酸化亜鉛の混入により $ZnO \cdot ZnCl_2$ の複塩などが生成して浴の融点が高くなるためであろう。

また汲み上げたトップドロスになるべく冷却しないで処理することが、反応速度および熱量上有利なことは当然のことである。

次にトップドロスの処理量 1 t 当りについて、時価による利益計算結果の一例を Table 3 に示す。

ボトムドロスは鍍金槽において副生する Fe-Zn 合金を主成分とするものであるが、上表のボトムドロスはトップドロスを処理するために発生した量であり、サルミヤックボックスの腐食によるものとトップドロス中の鉄分によるものである。

トップドロスと回収亜鉛の差の減量分は、次によるものである。

- 1) トップドロス中の Al が $AlCl_3$ となりヒュームとして昇華し消失する。
- 2) トップドロス中の酸化亜鉛および酸化アルミニウムが、サルミヤック浴に混入してサルミヤック滓の増量となる。
- 3) トップドロス中の一部の Zn は、サルミヤック中の塩化アンモニウムと反応して $ZnCl_2$ となつて、サルミヤック滓の増量となる。これがトップドロス減量の主なものである。

なおサルミヤック中の塩化アンモニウムの分解によつて、 NH_3 および HCl のヒュームが当然発生し、腐食性となつており、また $ZnCl_2$ も沸点 ($732^\circ C$) 以下の温

度ではあるが、相当量蒸発しているものと考えられる。

5. 結 言

ストリップの連続鍍金工程におけるトップドロス中の亜鉛回収作業について述べたのであるが、この処理におけるサルミヤック浴中の反応およびヒュームの発生の現象ははなはだ複雑であり、作業方法および条件の差異により変化するのでその定量的説明は困難なため、トップドロス回収効果の一例を示したにすぎない。

なおこの効果は、トップドロス処理により発生するヒュームが腐食性のため、工場設備の腐食による損失との関係を考慮しなければならない。したがつてこの点に留意して行なうならば、トップドロスを発生するあらゆる鋼材の溶融亜鉛鍍金の工程に活用され、工業的に十分効果をあげ得るものと考えている。

(181) 石油改質装置における鋼材試片の水素脆化

早田大学理工学部

工博○長谷川正義・佐野 正之

Coupon Test on Hydrogen Attack of Steels in "Hydroformer" Plant.

Dr. Masayoshi HASEGAWA
and Masayuki SANO.

1. 緒 言

現在わが国でも製油工業では、各種の接触分解、改質プラントが多数稼働しており、高温・高圧の水素を取扱う機会が多くなっている。したがつて、それにともない実用の精製プラントにおいて炭化水素の分解に基づく構造用鋼材の水素脆化や水素脆化割れを経験するようになったが、著者の一人は恐らくわが国における最初の一例をすでに本会に報告している¹⁾。すなわち、約 4 カ年を経たハイドロフォーマ・プラントのパイプ・ラインに用いた 16"~6" ϕ の炭素鋼管のとくに溶接部付近にクラックが生じ、それがいわゆる水素脆化に帰因するものと推定した。しかし製油装置におけるこの種の脆化の問題は高温、高圧下にあるのではなく、むしろ中高温、中高圧ともいふべき条件であり、そのための現象が現われるのにかなりの年月の経過が必要であつて、かつ溶接部の脆化、組立装置の配置応力または操業中の応力付加などが関与するので、実験室的な加速試験による解析は困難である。しかも実働プラントにおけるこの種の脆化に関する研究結果は、わが国でも現在までほとんど発表されて

Table 1. Operating conditions of the hydroformer plant and chemical compositions of the flow medium.

Conditions and gases		Recycle gas line	Reactor product line
Conditions	Design press. (kg/cm ²)	18.7	13.6
	Design temp. (°C)	368	374
	Operating temp. (°C)	321~332	343~388
	Actual wall temp. (°C)	298	298
	H ₂ (mol %)	66.2	53.4
	H ₂ partial press. (kg/cm ²)	12.1	8.2
Gases (mol %)	H ₂	50	48
	CH ₄	17	14
	C ₂ H ₆	12	10
	C ₃ H ₈	8	6
	C ₄ H ₁₀	3	4
	C ₅ H ₁₂	2	3
	C ₆ H ₁₄	—	10.5
	N ₂	6	3.4
	CO ₂	—	0.4
	CO	2	0.8

いない。

そこであらかじめ、組成、履歴の明らかな数種の実用鋼を所定の試験片寸法に加工して、操業中のハイドロフォーマ・プラント内に長時間挿入する、いわゆるプラント試験を計画し、前報と同様に東亜燃料工業K.K. 和歌山工場の同プラントを使用して 1960 年 5 月より実験を開始した。

2. 試験方法

2.1 試験条件

前記の事故例にもとずきハイドロフォーマ装置内の 2 つのライン、すなわち recycle gas line(R.G.ライン)および reactor product line (R.P.ライン)を選び、試験片を挿入したが、これらラインの運転条件およびガス組成は Table 1 のごとくであつて、R.G.ラインの方が水素分圧が大きく、鋼管内壁温度は若干 R.P.ラインが高い。実際の装置から求められた各種鋼材の水素腐食の限界を圧力-温度の関係で示した、いわゆる Nelson curve に上記の運転条件をプロットすれば、軟鋼がほぼ

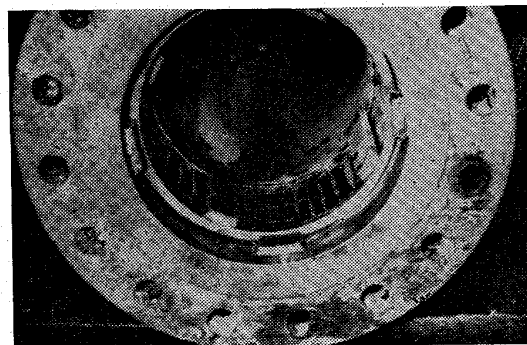


Photo. 1. Photo. shows how to hold specimens in pipe line.

使用限界に近いが、他の低合金鋼ではこの程度の温度、圧力では安全とされている。

2.2 プラント内の挿入位置および挿入方法

試験片の挿入位置は Fig. 1 に示した。また図中には、試験片を取り出すまでの曝露試験期間(年数)を併記した。なお、以下挿入前のものを素材または 0 年目、曝露期間 725 日(約 17,400hr)のものを 2 年目、1447 日(約 34,700 hr)のものを 4 年目と呼ぶことにする。

試験片のパイプ内の取り付けは、溝を切り込んだリングに試験片をはさみ込みカゴ型に成型し、Photo. 1 のようにパイプ・ライン内に挿入され両端を溶接して固定した。リング外面とパイプ内面の間隙は、パイプが変形しているため一部は密着しているが、全体に約 1~1.5 mm であつて試験片表面のガス流通は良好である。

2.3 供試材

供試材は実用上の点を考慮して化学鋼管用の規格鋼、すなわち 0.1% C 軟鋼、C-Mo 鋼、1¹/₄Cr-1/2Mo 鋼 5Cr-1/2Mo 鋼および 18-8 ステンレ鋼を採用し、このうち一部はとくに溶接試験片を加えた。これらの化学組成は Table 2 に示した通りである。

なお、1¹/₄Cr-1/2Mo 鋼の溶着金属は溶接後 680°C で焼鈍処理を行なつたが、他の供試材は全て受領のままで、それぞれ引張り(平行部: 10w×5t×50~70 l mm)、衝撃(10w×5t×55 l mm, 2mm v)および曲げ(10×5t×164mm)試験片に加工して供試した。

この試験では、脆化現象を敏感に示すことを目的として、すべて厚さの薄い試験片としたが、とくに衝撃試験はノッチの影響を考慮して、あらかじめ 2mm の V ノッチを付けた試験片を用いた。

2.4 取出し後の試験方法

試料はプラントより取出し、リングのままパラフィンで被覆して実験室に送り、直にホルダーより試験片を取りはづして脱脂・脱ロウの後、5% クエン酸アンモニウム溶液で洗滌、乾燥した。

引張試験は引張り速度を最大荷重まではほぼ 3.7 t/min 一定として、各年とも約 25°C の室内で行なつた。衝撃試験には通常のシャルピ試験機を用いたが、試験片がハーフ・サイズのため最大吸収エネルギーが 20 kg-m となるように調節し、試験温度は 20°C とした。曲げ試験は内側半径 5mm 曲げ角度 180° とし、試験の方法は JIS 法によつた。なお表面層、シャルピ切欠き底部溶接熱影響

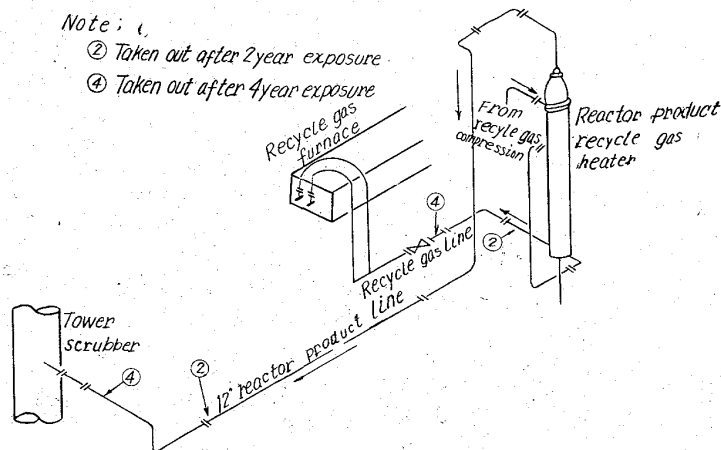


Fig. 1. Position of specimens in the hydroformer plant.

Table 2. Chemical compositions of specimens (%).

Specimens			C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni
Mild steel	STPG 38	as rolled	0.11	0.64	0.47	0.010	0.006	—	—	—
Weld metal (Mild steel)	B-17	//	0.11	tr.	0.49	0.007	0.017	—	—	—
C-Mo steel	STPA 12	//	0.13	0.26	0.55	0.018	0.016	—	0.56	—
$1\frac{1}{4}$ Cr- $\frac{1}{2}$ Mo steel	STPA 23	//	0.14	0.27	0.46	0.010	0.028	1.25	0.54	—
Weld metal ($1\frac{1}{4}$ Cr- $\frac{1}{2}$ Mo steel)	CMA96	//, anneal	0.06	0.47	0.59	0.013	0.012	0.36	0.52	—
5Cr- $\frac{1}{2}$ Mo steel	STPA25	as rolled	0.12	0.28	0.48	0.011	0.009	4.90	0.52	—
a8-8 stainless steel	SUS27TP	//	0.08	0.68	0.49	0.038	0.005	18.50	—	9.33

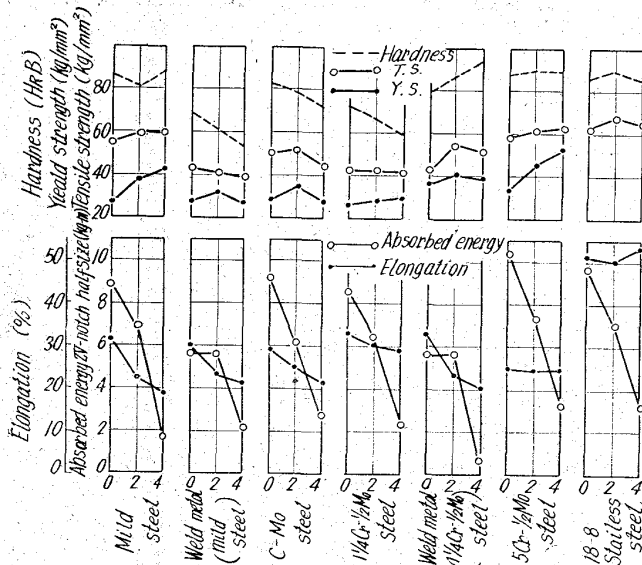


Fig. 2. Change on mechanical properties in recycle gas line.

部などについて多くの光学顕微鏡および電子顕微鏡による組織検査を行なった。

3. 試験結果

3.1 機械的性質の変化

ここでは R.G. ラインに挿入した試片の試験結果のみを一括して Fig. 2 に示した。それによれば、降伏強さは鋼種によつてその変化は異なり、軟鋼、 $1\frac{1}{4}$ Cr- $\frac{1}{2}$ Mo 鋼、5Cr- $\frac{1}{2}$ Mo 鋼では曝露時間とともに上昇し、他のものは2年目までは増加を示すが4年目になると再び素材の程度まで降下する。引張強さも軟鋼、5Cr- $\frac{1}{2}$ Mo 鋼のように4年目までやや上昇するもの、漸次減少するもの、2年目まで上昇し4年後に降下を示すものなどがあり、この結果より脆化を比較することはできない。このように強さについては不規則な変化がみられるが、これに反して伸びはフェライト鋼ではすべて時間の経過とともに比例的に降下し、とくに軟鋼、 $1\frac{1}{4}$ Cr- $\frac{1}{2}$ Mo 鋼ではその変化が著しい。さらに衝撃吸収エネルギーについてみると溶着金属以外のはほぼ直線的に急激な低下を示している。ただ溶着金属は溶接後処理が不十分なため素材と2年目ではほとんど変化がないが、4年間の曝露で著しく減少し、 $1\frac{1}{4}$ Cr- $\frac{1}{2}$ Mo 鋼溶着金属ではその吸収エネルギーは全試料中最も小さくなる。表面の硬さは、粒状炭化物を析出している組織のものは増加を、層状パーライト組織のものは減少を示し、18-8 鋼ではあまり変化がない。従来、オーステナイト鋼では水素脆化が生じにく

Specimens	Before testing	After 4 years
Mild steel		
Weld metal (mild steel)		
C-Mo steel		
$1\frac{1}{4}$ Cr- $\frac{1}{2}$ Mo steel		
Weld metal ($1\frac{1}{4}$ Cr- $\frac{1}{2}$ Mo steel)		
5Cr- $\frac{1}{2}$ Mo steel		
18-8 stainless steel*		

×100 (1/2)

Note: 2.5% nital etched (* electrolytic polished)

Photo. 2. Microstructure of steels compared with before testing and 4-year exposure in recycle gas line.

いと報告されているが、この試験の結果 18-8 鋼の衝撃エネルギーも著しい減少を示すことが判つた。

2 種のパイプ・ラインについては全般の傾向には差がないが、脆化の程度は R.G. ラインの方が大きい。これにより水素ガスの温度よりも水素分圧に關与する影響の大なることを知つた。

3.2 顕微鏡組織の変化

衝撃試験片はあらかじめ V-ノッチをつけて供してい

るため底部に何らかの欠陥もしくは腐食の生ずる場合が考えられたので、両側面は衝撃試験前に、またノッチ底部の断面は試験後に検鏡を行なったが、それらの欠陥は認められなかった。

顕微鏡組織写真の試験前後の比較例を Photo. 2 に示した。これは素材と R.G. ラインに 4 年間挿入した試料を対比したもので、たとえば軟鋼では 4 年間の曝露によりほぼ全域にわたって粗大化したパーライトが観察され、 $1\frac{1}{4}\text{Cr}-1/2\text{Mo}$ 鋼溶着金属では炭化物が分解して均一に分布している。また $1\frac{1}{4}\text{Cr}-1/2\text{Mo}$ 鋼の表面付近には粒界に沿う脱炭層が認められた。光学顕微鏡では、とくに著しい変化は認めないが、伸びや衝撃試験の結果からみてもすでに顕微鏡組織に現われない脆化は進んでいると思われる。しかし電子顕微鏡によっても何れの試験片でも炭化物などの形状変化のほかには、溶接熱影響部にも fussuring あるいはクラックなどの欠陥は未だに検出されていない。

(3) 脱水素焼鈍処理による変化

以上の各試片の衝撃試験に現われた著しい脆化は、当然雰囲気中の水素の作用に基づくものであるが、いわゆる拡散水素による脆性ならば低温の脱水素処理で回復するはずである。この点を明らかにするため数種の試験片について低温脱水素焼鈍を行なった。その一例として 4 年目の軟鋼と $1\frac{1}{4}\text{Cr}-1/2\text{Mo}$ 鋼の衝撃試験片を $350^\circ\text{C} \times 10\text{hr}$ 、真空 (10^{-4}mmHg) 焼鈍し、その衝撃吸収エネルギーを比較したが回復はみられなかった。さらに、組織にも変化をおよぼす $600^\circ\text{C} \times 3\text{hr}$ の高温脱水素焼鈍 (10^{-3}mmHg) でも回復現象は認められなかった。このことから本試験の脆化は非可逆的な脆化もしくは欠陥を生じたためのものであることが推定された。

4. 総 括

中高温・中高压の石油精製装置の水素脆化に関し、わが国で最初のプラント試験を実施した。その結果を総括すれば、

(1) このようなプラント試験により、脆化を拡大しかつ容易に脆化の程度を知ることができる。

(2) Nelson curve に示された安全範囲でも、すでに脆化は進行していると考えられ、とくに鋼種間の差は小さい。

(3) オーステナイト系の 18-8 鋼でも水素による脆化が認められた。

(4) Fussuring やクラックの存在は明らかでないが、脱水素処理の結果よりこの脆化現象の機構は H_2 attack によるものと推論した。

文 献

- 1) 長谷川はか: 鉄と鋼, 46 (1960) 10, p. 1349

(182) 低炭素オーステナイト系ステンレス鋼の粒界腐食性に関する考察

(各種腐食試験法における化学成分および熱処理条件の耐食性におよぼす影響—II)

神戸製鋼所, 長府北工場

工博 高橋孝吉・大西忠利

松本 毅・○浜田汎史・大城毅彦

A Study on the Intercrystalline Corrosion Properties of Low Carbon Austenitic Stainless Steel.

(Effect of chemical composition and heat treatment condition on corrosion-resisting properties in the several corrosion-testing methods—II)

Dr. Kōkichi TAKAHASHI, Tadatōshi ŌNISHI,
Tsuyoshi MATSUMOTO, Hirofumi HAMADA
and Takehiko ŌSHIRO.

1. 緒 言

著者らは前報において、304 L 型低炭素オーステナイト系ステンレス鋼の耐粒界腐食性におよぼす化学成分および固溶化処理条件の影響について、65% 沸騰硝酸試験を適用して検討し、化学成分および固溶化処理条件の適正な調整により十分良好な耐食性を得ることが可能である点につき報告した。

本報においてはさらに、Ti, Nb 入りオーステナイト系ステンレス鋼を比較対象材として各種試験法 (ASTM 硫酸-硫酸銅試験, 同類似試験, 65% 沸騰硝酸試験) における化学成分および熱処理条件の耐食性におよぼす影響について検討して結果を報告する。

2. 供試材および試験方法

供試材は、10 t 塩基性電弧炉にて 3 t 鋼塊を溶製し、160 mm φ の押出用丸鋼片に圧延した後 Uging séjourner 熱間押出法によつて 40 mm O.D. $\times$ 6.0 mm t 継目無鋼管を得、37 mm O.D. $\times$ 3.5 mm t に冷伸したものを使用した。

供試鋼種としては、TP 304 L については BINDER らの実験式¹⁾においてその免疫性の異なる 5 種類を、TP 321 については Ti/C の異なる 3 種類を、また TP347 については Nb/C の異なる 2 種類の鋼種を採用した。供試材の化学成分を Table 1 に示す。

冷伸材より弧状試験片を切出し、(A), (B) 試験用としては弧状のまま脱脂洗浄し、また (C) 試験用として弧状試験片を冷間で扁平した後、機械加工により約 34 mm $\times$ 20 mm $\times$ 2.5 mm t に仕上げた後脱脂洗浄し、実験用電気炉にて $950 \sim 1200^\circ\text{C} / 30\text{min W.Q.}$ (安定化処理 $800^\circ\text{C} / 1\text{hr A.C.}$) 処理後、(A) 試験用には $560^\circ\text{C} / 48\text{hr A.C.}$ また (B), (C), 試験用には $677^\circ\text{C} / 1\text{hr A.C.}$ 鋭敏化処理を施し、あらかじめ 60 grit の grinder で表面スケールを除去した後 60, 80, 120 grit の研磨紙で順々に研磨したものを (A), (B), (C) 3 種類の腐食試験に供した。

Table 2 に試料に対する熱処理条件および適用試験法の内容を、また、Table 3 に試験法内容を示す。