

抄

録

—製 銑—

炭素による鉄酸化物の還元速度

(R. J. FRUEHAN: Met. Trans., 8B (1977) 2, pp. 279~286)

近年、固体炭素による酸化鉄の還元が注目され、これについての実験および数学モデルがいくつか報告されている。これらの関心の多くは、固体炭素を還元剤として鉄を製造する SL/RN プロセスの発展によるものであるが、こういった実用上の重要性に加えて、鉄酸化物の固体炭素による還元は、気体中間生成物を媒介とする固体—固体間の反応の研究に適しているからでもある。従来の研究によつて、鉄酸化物の CO ガスによる還元や炭素の CO₂ ガスによる酸化のそれぞれの固体—気体間の反応についてはかなり理解されている。そこで、本研究では Fe₂O₃ および FeO のヤシ殻炭、亜炭そしてコークスによる固体還元の実験を、900°C ~ 1200°C の温度範囲において、不活性気流中で行なつた。

反応は CO および CO₂ を媒介として進行する。Fe₂O₃ から FeO への還元の初期段階では、試料中のガスはほぼ CO₂ のみであつた。このことは、CO₂/CO 比が Fe₂O₃-FeO の平衡で決まり、還元反応は、反応速度の小さい炭素の CO₂ による酸化によつて律速されることを示している。FeO から Fe への還元では、FeO-Fe の平衡によつて決まる CO₂/CO 比は 900°C で 0.55 から 1200°C で 0.37 となるが、実験によれば、反応の初期 50% までは、試料中のガスの CO₂/CO 比は FeO-Fe の平衡の値によく一致している。例えば、1100°C における FeO の亜炭による還元実験において、CO₂/CO 比が 0.32 であり、平衡比は 0.41 である。ただし、反応が 50% を過ぎると、値が小さくなる。これはアッシュ中の SiO₂ により FeO-SiO₂ ができるためと思われる。したがつて、総括反応速度は炭素の酸化速度によつて律せられているといえる。また炭素による FeO の還元速度と、還元の平衡に相当する CO₂/CO 比の CO₂-CO 混合ガス中における炭素の酸化速度とが比較的良好に一致することから、生成鉄に触媒作用はないといえる。

(高本 泰)

—製 鋼—

溶鋼温度域における酸化物セラミック固体電解質の電気的性質

(D. JANKE und W. A. FISCHER: Arch. Eisenhüttenw. 48 (1977) 6, pp. 311~318)

単体酸化物 MgO, Al₂O₃, CaO, Y₂O₃, ZrO₂, HfO₂ および ThO₂, 混合酸化物 ZrO₂(MgO), ZrO₂(CaO), ZrO₂(Y₂O₃) および ThO₂(Y₂O₃), 化合物酸化物 CaO·ZrO₂, MgO·Al₂O₃, 3Al₂O₃·2SiO₂ および ZrO₂·SiO₂ の電気的性質をレビューした。

純度 99% 以上の単体酸化物の電気伝導度の温度依存性 (1200~1600°C) はアレニウスの関係に従う。電気伝導度の酸素分圧, p_{O_2} , 依存性は, p_{O_2} が大きい側では $p_{O_2}^{1/6}$ に, 小さい方では $p_{O_2}^{-1/6}$ に, それぞれ比例する。

単体酸化物では p_{O_2} に依存しない領域は非常にせまい。また, Al₂O₃ と ZrO₂(4.5%SiO₂) を固体電解質とし,

PtRh|空気||固体電解質||溶鋼または H₂-H₂O|Ir の電池を組み EMF を測定しイオンの輸率 t_{ion} をしらべた。1600°C では $t_{ion}(Al_2O_3)=0.67\sim0.74$, $t_{ion}(ZrO_2(4.5\%SiO_2))=1$ であつた。

CaF₂ 型混合酸化物の電子伝導パラメーターは 1200~1600°C にてアレニウスの関係に従う。電気伝導度の p_{O_2} 依存性は, p_{O_2} の大きい側では $p_{O_2}^{1/4}$ に, p_{O_2} の小さい側では $p_{O_2}^{-1/4}$ にそれぞれ比例するが, 酸素分圧に依存しない領域が比較的広い。また 1600°C にて, Cr-Cr₂O₃||固体電解質||溶鋼の電池を組んで電子伝導の影響の出はじめる溶鋼中の酸素の活量, a_o , を求めたところ ZrO₂ 系では $a_o=10^{-3}$ (p_{O_2} にして 10^{-3} atm), ThO₂ 系では $a_o=10^{-4}$ ($p_{O_2}=10^{-15}$ atm) であつた。溶鋼のかわりに空気を用いると ThO₂ 系では電子欠陥による伝導が生ずる。

これらの調査から、単体酸化物および ZrO₂·CaO 以外の化合物酸化物は、その電気伝導度が酸化物の純度や雰囲気中の酸素分圧の影響をうけやすいので固体電解質としては不適当であり、MgO, CaO あるいは Y₂O₃ を添加した ZrO₂, HfO₂, および ThO₂ が固体電解質として使用できる。

(雀部 実)

いおうイオン電導体電解質の開発について

(H. SCHMALZRIED: Arch. Eisenhüttenw., 48 (1977) 6, pp. 319~322)

いおう濃淡電池の固体電解質として考えられるものの一つは、いおうイオンが電荷のキャリアである硫化物であり、もう一つは補助電解質である。現在までに見出されているいおうイオンの電導体は、ドーピングをしてイオンの欠陥濃度を大きくしたものである。CaS に L₂O₃ をドーピングして電気伝導度のいおう分圧, p_{S_2} , の依存性をしらべたところ, p_{S_2} の大のときには永田らの CaS のデータとほぼ一致したが、永田らのような p_{S_2} に依存しない領域は見出せなかつた。CaS は表面に CaO が生成すると混成電位を測定していることになる。

補助電解質を使用するときには、A/AX/AS/S という構成の電池を作る。AX は補助電解質、AS は硫化物で雰囲気が変わつても金属の活量変動せず、しかもその活量を測定できるものを選ぶ。

Pt/Ag/AgI/Ag₂S/S/Pt の電池の EMF と p_{S_2} の関係は Nernst の式を誤差 5% の範囲で満足した。ただし安定して測定できる範囲は 500°C にて $6.3 \times 10^{-9} \leq p_{S_2} \leq 3.2 \times 10^{-2}$ atm であり、最高使用可能温度は 550°C である。補助電解質として ZrO₂(CaO) を用いるときには Pt, O₂/ZrO₂(CaO)/SO₂(1atm), S/Pt の電池を作り、 $\ln p_{S_2} = (8EF + 2\Delta G^\circ_{SO_2})/RT$ ($p_{SO_2}(>p_{O_2}) \approx 1$ atm) より p_{S_2} が決まる。

Pt, O₂/ZrO₂(CaO)/CaO/Cas/S/Pt を用いるときには、 $\ln a_S = 1/2 \ln p_{O_2} - \Delta G^\circ_{2CaS + O_2 = 2CaO + S_2} / 2RT$ となる。CaS を CaO あるいは CaSO₄ に変化させな

いたためには 1300K にて $p_{\text{S}_2} > 10^{-3}\text{atm}$, $p_{\text{O}_2} < 10^{-10}\text{atm}$ の範囲で使用する必要がある。

石英ガラスのスケルトン中に溶解 17% K_2O - 9.6% Na_2O - 2% Na_2S - SiO_2 を含浸させて疑似固体電解質とし

$\text{C}/\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2/\text{SiO}_2-\text{K}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{S}/\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2/\text{C}$ の構造の電池を組み 1000K で EMF を測定した。再現性はあつたが、拡散ポテンシャルのために Nernst の式から最大 45% はずれた。(雀部 実)

スラグ中の硫黄の同時酸化を伴う、弱塩基性合成高炉スラグによる炭素飽和鉄の脱硫の動力学に関する研究

(E. SCHÜRMANN and L. NEDELJKOVIĆ: Arch. Eisenhüttenw., 48 (1977) 6, pp. 323~328)

炭素飽和鉄(二百数十 g)から弱塩基性合成高炉スラグ ($50\%\text{CaO}$ - $40\%\text{SiO}_2$ - $10\%\text{Al}_2\text{O}_3$, $21.2\sim 42.3\text{g}$, スラグ層厚さ $18\sim 36\text{mm}$) を経て、強酸化性ガス雰囲気(酸素 $30\sim 90\text{l/h}$) への硫黄の移行過程が 1400°C (抵抗加熱炉) で研究された。

その際、スラグ中の硫黄の酸化性ガスによる酸化が、通常、スラグの硫黄含有量の増加が原因となり時間の経過とともに生ずる鉄の脱硫のおくれを抑制するのみならず、ある種の条件下では鉄の脱硫の速度定数を還元性ガス雰囲気でのその数倍に高めることがわかった。

さらに、スラグおよび鉄を機械的に攪拌 (毎分 $75\sim 100$ 回転する黒鉛棒による) する実験によつて、鉄の脱硫速度がスラグ内境界層を通過する硫黄の拡散によつて決定されることを示した。

以上の実験結果とスラグ内部での SO_2 気泡の形成に関する伝説にもとづいて、スラグ内で二つにわかれた反応界面に関するモデルを展開した。

このモデルは、鉄からスラグへの硫黄のスムーズな移行にとつて不可欠の鉄-スラグ界面での強還元性条件から、スラグ内部での SO_2 気泡形成にとつて必要な強酸化性条件まで、スラグ内に大きな酸化ポテンシャル勾配が保持される可能性を明らかにした。

スラグ中の硫黄の雰囲気ガスによる酸化を伴う場合の脱硫の促進は、 SO_2 気泡形成によるスラグの攪拌および鉄-スラグ界面での境界層厚さの減少により、このモデルで説明しうることを明らかにした。(檀 武弘)

鉄およびその合金の粘性におよぼす少量の炭素、酸素、硫黄および磷の添加の影響

(N. E. BODAKIN, et al.: Izv. Akad. Nauk SSSR Metally, (1977) 2, pp. 71~73)

実験計画法により、 1550°C と 1600°C における Fe-C-P-S-O 合金 ($\text{C} \leq 1\%$, $\text{P} \leq 0.095\%$, $\text{S} \leq 0.052\%$, $\text{O} \leq 0.0104\%$) の動粘性係数を測定した。測定は BeO りつぽを用い He 気流中で行われたが、20 種類の合金についての測定精度は $\pm 3\%$ であつた。

得られた動粘性係数 ν と各成分濃度との関係が次のように得られた。

$$\nu \cdot 10^7 (\text{m}^2/\text{sec}) = 7.15 + 1.41 [\text{C}] - 22.26 [\text{P}] - 46.88 [\text{S}] - 166 [\text{O}] - 4.9 [\text{C}] \cdot [\text{P}] + 18.8 [\text{C}] \cdot [\text{S}] + 763 [\text{C}] \cdot [\text{O}] + 437.5 [\text{S}] \cdot [\text{P}] + 510.2 [\text{P}] \cdot [\text{O}] - 889.4 [\text{S}] \cdot [\text{O}] - 4.35 [\text{C}]^2 + 10156.25 [\text{S}]^2 \cdot [\text{P}] + 85.94 [\text{S}]^2 - 263 [\text{C}]^2 \cdot [\text{O}] \quad (1600^\circ\text{C})$$

$$\nu \cdot 10^7 (\text{m}^2/\text{sec}) = 7.31 + 2.98 [\text{C}] - 23.29 [\text{P}] - 9.18 [\text{S}] - 111.3 [\text{O}] - 4.3 [\text{C}] \cdot [\text{P}] + 15.4 [\text{C}] \cdot [\text{S}] + 404.2$$

$$[\text{C}] \cdot [\text{O}] + 348.4 [\text{S}] \cdot [\text{P}] + 626.4 [\text{P}] \cdot [\text{O}] - 992.8 [\text{S}] \cdot [\text{O}] - 5.26 [\text{C}]^2 + 11346 [\text{P}] \cdot [\text{S}]^2 - 604.5 [\text{S}]^2 - 21.67 [\text{C}] \cdot [\text{O}] \quad (1550^\circ\text{C})$$

1つの元素に関する濃度と ν の間の曲線には、共存する他の元素の影響が変化する変向点が現われたがその変向点の位置は他元素の濃度によつて変化した。

他の溶融鉄合金について測定した値と上式から計算した値を統計的な方法で比較した結果、非常によく一致することがわかつた。(郡司好喜)

分散した溶鋼流の酸化に関する単純化モデル

(K. SCHWERTFEGGER and W. WEPNER: Met. Trans., 8B (1977) 2, pp. 287~291)

溶鋼が取鍋、ターンディッシュや鑄型に注がれる時、雰囲気より酸素を吸収する。その機構は 1) 溶鋼流への物質移動、2) 取鍋や鑄型内での乱れた溶鋼表面を通じての物質移動、3) はね上がった鋼滴への物質移動、4) 空気気泡の溶鋼内への巻込みの 4 つが考えられる。このうち 1) については、なめらかな表面を仮定した計算結果があるが、それは現実の酸化量にくらべはるかに小さな値であつた。本報告では、その反対の極限状態として、溶鋼流は安全に分散され、鋼滴と空気が混ざり合った状態で落下すると考え、その時の溶鋼流の酸化速度を求めようとするものである。現実の酸化速度は、なめらかな表面の場合と、本計算結果の中間となるはずである。

鋼滴と空気から成る円柱状空間への酸素の移動は、通常の拡散と、空間内で酸素ガスが消滅するために生ずる圧力差による吸引効果の総和で与えられる。拡散は半径方向の濃度差により生じ、Z 軸方向の平均濃度はほぼ均一と考え、Z 軸方向の物質移動はバルク流れによつてのみ生ずると仮定する。物質バランスの式は次に与えられる。

$$\frac{2\alpha}{R} (x_{\text{O}_2}^0 - x_{\text{O}_2}) + (x_{\text{O}_2}^0 - x_{\text{O}_2}) \frac{d(V_{GZ})}{dz} - V_{GZ} \epsilon A' k x_{\text{O}_2} (1 - x_{\text{O}_2}^0)$$

運動量保存式に幾つかの単純化のための仮定をおき、上式の数値積分を行なつた結果、半径 0.25cm の鋼滴が 60cm 落下する間に約 40ppm の酸素が吸収されることになつた。この結果は、なめらかな鋼流の場合の 0.7ppm に較べて桁違いに大きな吸収量であるが、Al キルド鋼の Al ロス量とオーダーはよく一致している。また、拡散の寄与は小さく、大部分の酸素の移動は吸引効果によつていと計算された。本計算は多少理想化され過ぎているが、溶鋼流の空気酸化を考えるにあつて、分散鋼滴の酸化と吸引効果による物質移動という機構は非常に重要であると考えられる(川上正博)

二元溶融合金中の窒素の活量係数

(R. Y. LIN and Y. A. CHANG: Met. Trans., 8B (1977) 2, pp. 293~300)

近年、WAGNER は溶融二元合金中の非金属元素の活量係数におよぼす合金元素の影響を記述するのに、適合変数 h を導入した理論的モデルを提唱した。しかしその中では、 h の定量的評価は行なわれていない。本報告では Fe, Co, Ni, Cr, および、それらの二つより成る 6 種の合金中の窒素の熱力学的性質に関する文献値を集め、それらの拾捨選択を行なつた後、 h の値を定量的に求め

た。熔融 A-B 合金中の X の活量係数 γ_X^0 は次式で与えられるから、

$$\ln \gamma_X^0 = 1/2 \ln [\gamma_X^0(A) \gamma_X^0(B)] - \ln \left\{ \sum_{i=0}^{i=Z} \binom{Z}{i} \left[\frac{1-x}{\Phi^{1/2Z}} \right]^{Z-i} [x \Phi^{1/2Z}]^i \right\} X \left[\frac{(z-i)i}{2RT} h \right]$$

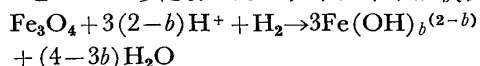
実測データを $\ln \gamma_N^0 - \ln \gamma_N^0(A)$ 対 X_B の形にプロットし、数値計算によつてそれに合うように上式中の h を決めた。例えば、1600°C において、Fe-Cr, Fe-Co, Fe-Ni, および、Ni-Cr 合金に対して、 $h=1785 \text{ J}$, -170 J , 625 J , 3005 J とそれぞれ求められた。この h と熱力学的性質との間の関係は、Chiang and Chang により二元合金中の酸素について求められた関係と同じであることがわかった。すなわち、Gibbs エネルギーの第一次、第二次相互作用係数、 $\epsilon_N^I(s)$, $\rho_N^I(s)$ が h より容易に求まり、それらは $\epsilon_N^I(s) = \alpha + \beta/T$, $\rho_N^I(s) = \alpha' + \beta'/T$ の式でよく整理された。更に、 β と $\epsilon_N^I(s)$ の間には Fe 基合金について直線関係が見出されたが、その関係は非鉄合金についても適用できた。また、 β' と $\rho_N^I(s)$ についても同様に直線関係のあることがわかった。(川上正博)

— 性 質 —

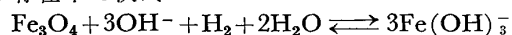
高温水中の鋼の腐食に及ぼす水素の影響

(Ph. BERGE, et al.: Corrosion, 33 (1977) 5, pp. 173~178)

高温水による鋼の腐食の結果生ずる腐食生成物の形態や挙動は腐食機構を考える上で、また加圧水型原子炉 (PWR) における腐食生成物の放射能予測の面から重要である。アルカリ性高温水中では鋼の腐食により表面に生成する酸化物はち密なマグネタイト内層と多孔性マグネタイトからなる外層の二層構造をとることはすでに POTTER と MANN によつて知られている。近年、SWETON と BAES らによつてマグネタイトが次式、



のごとく溶存水素によつて還元される可能性が示されている。これらの事実をもとに PWR 一次系内の可溶性鉄の量を推定することを主な目的で研究を行った。著者らはマグネタイトの生成と同時に放出される水素がアルカリの存在下で次式



によつて H_2 , Fe_3O_4 , および可溶性鉄の間に平衡が生ずるとする仮説をたてた。実験により鋼製カプセルに水を封じて 300°C に加熱したときカプセル内面に生成した腐食生成物を観察した。その結果、金属中への水素の拡散が可能であり、溶液中への水素ガスの拡散がない場合には、酸化物の孔は埋まりち密な単層の酸化物が生成する。それに対してカプセルの外面に Cu メッキを施し外方拡散を制限した場合は二層構造をとり、孔は埋まらず可溶性鉄の存在が可能になる。一方、PWR 用の試験ループにより水酸化リチウム溶液またはホウ酸との混合溶液を用い、ループの高温運転下で溶液の採取を可能にしたのち、種々の溶存水素濃度条件で溶存水素、酸素、可溶性 Fe, Ni, Co などを分析した。その結果、可溶性 $\text{Fe}^{(II)}$ 量は溶存水素量の 1/3 乗に比例して増大すること

をまとめた。

(藤井哲雄)

V 及び N を含む高張力薄板鋼の性質

(J. SALONEN and M. LINDSTRÖM: Scand. J. Met., 6 (1977) 3, pp. 111~115)

冷間圧延・焼ならし薄板鋼の再結晶及び機械的性質 (特に強度と加工性) に及ぼす N 及び V+N 添加の影響について述べる。

高張力冷間圧延・焼ならし鋼の製造法としては、(i) フェライトの粒径を小さくする。(ii) C 及び Mn 量を増加させる。(iii) 固溶強化を利用する、(iv) 微細析出物を生成する合金元素を添加する。(v) 焼もどし圧延などが考えられる。

合金元素の増加により強度が上昇し、それに対応して加工性が低下した。N 及び N+V の添加は、薄板の機械的性質に強い影響を及ぼすが、窒化鋼では、0.11% から 0.22% への V 含有量の増加は強度にも加工性にも影響を及ぼさなかった。V+N 合金鋼での強化効果は、V 炭窒化物の析出と関係しており、この炭窒化物は、熱間圧延中に γ 中に析出するか、 $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態に関連して α 中に析出する。鋼の強度に関しては、この $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態に呼応して起こる析出が重要である。再結晶については、N の添加により再結晶温度が上昇したが、0.11% から 0.22% への V 量の増加は、再結晶に顕著な影響を何ら及ぼさなかった。加工性については、V の添加は n 値にも目立つた影響を及ぼさなかった。

結局、合金元素の添加によつて強度は上昇したが、それに対応して破断までの伸び n 値は低下した。

もしも、再結晶が遅らされることなく、焼入れ温度を下げ、焼入れ時間を短くすることができれば、ずっと小さい粒径及び微細な析出物が得られることになる。そうなれば加工性を損うことなく、ある程度まで強度をさらに上昇させることができそうである。

(今井嗣郎)

— 物理冶金 —

ステンレス鋼単結晶の塑性変形に対する $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態の寄与 (A. SATO, et al.: Acta Met., 25 (1977) 6, pp. 627~634)

Fe-18Cr-14Ni 合金単結晶から方位の異なる 3 種類の試料を作製し、その降伏応力および変形応力の歪速度依存性を -100°C から 160°C までの温度域で引張および圧縮試験によつて調べた。その結果、 M_d 点以上では $\{111\}\langle 110 \rangle$ 剪断系が働いて γ による塑性変形が起こり、降伏応力は通常の温度依存性を示した。一方 M_d 点以下では $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態を伴うため $\{111\}\langle 112 \rangle$ 剪断系の働きによつて降伏応力の逆温度依存性が現われた。そしてこれら 2 つの剪断系についてはそれぞれ対応する温度域でシュミット則が成り立っていた。また応力-歪曲線は結晶方位および付加応力の向きによつて著しく変化した。歪速度依存性は方位および付加応力の向きによつてあまり変化せず、歪量増加によつても大きな影響を受けなかった。この歪速度依存性から求まる活性化体積 v^* は通常の塑性変形 (格子不変変形) をする温度域では応力の増加に伴い単調に減少し、逆温度依存性を示す温度域では応力の大きな変化によらずほぼ一定となつた。したが

つて活性化体積は任意の応力に対して異なる 2 つの値が存在し、 M_d 点近傍の応力でそれらは等しくなる。このことから M_d 点以下のある温度での応力に対応する 2 つの v^* と M_d 点における v^* の 3 点で決まる三角形の面積は、ショックレー部分転位の運動に際して $\gamma \rightarrow \varepsilon$ 変態によつてなされた仕事に等しく、これはまた積層欠陥エネルギーの温度依存性から求まる自由エネルギー変化とほぼ一致した。以上の結果より、逆温度依存性は部分転位の運動による ε -マルテンサイトの成長に起因するという考え方が定量的に確認された。(須永礼倫)

オーステナイトステンレス鋼の応力腐食割れ成長

(M. O. SPEIDEL: Corrosion, 33 (1977) 6, pp. 199 ~ 203)

オーステナイトステンレス鋼の高温塩化物溶液中での応力腐食割れ (SCC) に関しては多くの研究がなされているが、SCC の成長速度と応力拡大係数 K との関係についてはほとんど報告されていない。これは、オーステナイトステンレス鋼のように軟く粘り材料への線型弾性破壊力学の適用が難しいためである。さらに、この鋼の粒内 SCC の特徴である著しい亀裂の分岐現象が問題を複雑にしているためでもある。

本研究では、これらの点を考慮しつつ、小型 DCB (Double Cantilever Beam) 試験片を用い、304L ステンレス鋼の 130°C、42% $MgCl_2$ 水溶液中での SCC 試験を行なった。その結果は次の通りである。

(1) 軟く粘り 304 オーステナイトステンレス鋼の SCC 試験およびその解析にも線型弾性破壊力学の適用が可能である。また、本研究のような 304 ステンレス鋼と $MgCl_2$ 水溶液の組合せでは K_{ISCC} 値が非常に低いので小型試験片を用いても平面歪状態が得られる。これは、より高い K_{ISCC} 値を示す材料と環境の組合せの場合にはあてはまらない。(2) 有効な SCC 成長速度の測定と、有効な K 値の計算のためには、亀裂の巨視的な分岐を避けなければならない。これは、初期の K 値を十分に低くすることにより可能である。(3) 304L ステンレス鋼の $MgCl_2$ 溶液中での SCC 成長速度と K 値との関係は、他のオーステナイト鋼やその他の各種材料と同様の傾向を示す。なわち K 値が K_{ISCC} を超えると SCC 成長速度は急激に増大するが、ある値 K_p 以上では K 値によらず一定となる。本研究では、 $K_{ISCC} = 8 \pm 1 \text{ MN} \cdot \text{m}^{-3/2}$ 、 $K_p = 14 \text{ MN} \cdot \text{m}^{3/2}$ であり、一定となつた SCC 成長速度は $3 \sim 6 \times 10^{-8} \text{ m/s}$ であつた。(4) 粒内 SCC の分岐現象も、他の Al, Ti, Mg, Fe 基合金と同じパターンを示し、 K 値が $1.4K_{ISCC}$ 以上で微小な分岐を生じ $1.4K_p$ 以上で巨視的な分岐を生じるようになる。(楠橋幹雄)

Al 細粒化低合金鋼の割れ

(L. ERICSON: Scand. J. Met., 6 (1977) 3, pp. 116 ~ 124)

この系の鋼における鋼塊での割れ、鍛造品の粒界割れはよく知られているが、本論文はこれらの破壊機構について調べ、低合金鋼である合金 A (Al 添加)、合金 B (Al 無添加) を用い、合金 A では Ti 添加の影響についても述べている。

合金 A では熱間圧延によつて表面や角に割れが発生した。この割れは Al 量の増加、鋳込み時間の延長によつ

て増長されるが、Ti 添加材、大型鋳塊では防止される。合金 B では割れは現われない。

合金 A の凝固現象は $L \rightarrow \delta$ 、 $L + \delta \rightarrow \gamma$ 、 $L \rightarrow \gamma$ で包晶反応が現われ、その割合は約 10% である。Ti の添加は凝固組織を微細化し、ミクロ偏析度を低下させるが、Al 単独での増量は全く逆の効果を持つていて、Ti との複合添加では Al の影響は現われない。微視組織はベイナイト母相の粒界にフェライト+パーライトの網状組織を有するもので、このフェライト相中に AlN が析出している。Ti 添加材では全域に TiN の析出が見られる。 $2 \times 10^{-4} / \text{sec}$ の非常に低い変形速度での高温引張試験の結果は Al 単独での増量による延性低下、Ti 添加による Al の悪影響の除去を重ねて示した。延性低下温度と AlN 析出温度は極めてよい対応関係を持つており、また 700°C での試験片の観察で割れがフェライト鋼に連結していることがわかつた。Al の添加はフェライト相、AlN 析出の温度を高め、鋳塊の冷却時の収縮の際、AlN 析出フェライト相が均一変形を妨げる度合を増大させることにより、延性を劣下させると考えられる。Ti を添加すると、TiN はより高温で均一分散析出し、Al が上記の働きをするのを妨げ、延性を向上させる。

合金 B では全く割れは見られないが、凝固組織は微細でミクロ偏析度も小さく、ベイナイト一相の微視組織を有する。(長井 寿)

Nb, Mo を含む大入熱溶接組織に対する応力焼なまし処理の影響

(J. BOŠANSKY, et al.: Scand. J. Met., 6 (1977) 3, pp. 125 ~ 131)

サブマージアーク溶接はパーライトを抑制した Mn-Nb 鋼に広く用いられ、一般にその溶接後は、脆性破壊防止のため応力除去焼なましが行なわれることが多い。しかしこの焼もどしは Nb を含む鋼においては機械的特性をそこなうという報告が種々なされ、さらに Mo 添加がこれに有効であるといわれる。本研究は、Nb, Mo の少量添加が溶接材の応力除去焼なまし処理後の靱性に及ぼす影響を明らかにするため、透過電子顕微鏡を用い微細組織を詳細に調べることを目的としている。

供試材は、Nb 量、Mo 量を変化させた低 C-Mn 鋼を用い硬度測定、光顕及び電顕観察を行なつている。その結果は次のごとくである。

i) 溶接後粒内にフィルム状の粗大 NbC が析出し脆化の原因となる。またその冷却中にはポリゴン化したフェライトに変態した微細組織内に NbC が界面析出する。

ii) 高 Nb 溶接材の機械的特性に対する応力除去焼なましの悪影響は、針状フェライト領域中の転位上への Nb 炭窒化物の析出によるものである。

iii) Mo は転位上の NbC の析出速度や成長速度を抑制する効果があり、これは 580°C、1h の応力除去焼なまし後の高 Nb 溶接材の靱性向上をもたらす。また溶接した試片に対しても、組織の微細化により機械的特性の改善がみられた。

iv) 溶接金属と母材の機械的性質及び微細組織に対する Nb の効果の差異は、主に NbC の析出形態の違いによる。つまり圧延中は比較的高温での界面機構により析出が起き、一方応力除去焼なまし中に比較的低温で転位

上に析出している。

以上結論として、この種の溶接材の応力除去焼なまし処理は有効ではないと考える。
(山下幸介)

—そ の 他—

鉄鋼上の有機防食塗膜の破損に及ぼす汚染物質の影響
(E. L. KOEHLER: Corrosion, 33 (1977) 6, pp. 209~217)

防食塗膜の破損は塗膜のはく離過程を含み、多くの場合腐食にともなつて起こる。汚染物質は次の方法で金属面に到達し、金属を腐食する。(1) 健全な塗膜を通過して拡散する。(2) 塗膜下の表面汚染として存在する。(3) 塗膜の局部欠陥から浸透する。これらの機構について、8種類のクリアー焼付塗装を施した低炭素鋼を用いて検討した。塗膜を通過する拡散は、沸騰水溶液中で検討した。すなわち、2%酢酸中に15 min 間浸漬した変性アルキド塗膜はスコッチテープで完全に、硫酸中ではエッジ部のみがはく離した。しかし、酢酸中では金属の腐食が起こらない時間内の浸漬ならば室内乾燥により付着性は回復し、沸騰水中でははく離は認められなかつた。

エポキシ/フェノール塗膜はすべての場合ははく離しなかつた。塗膜下の不溶性物質が、塗料の金属面へのぬれを妨害し、はく離を助長する例がビール缶の内面塗膜において認められた。溶解性物質については、5種の塩を滴下乾燥後塗装した試験片を38°C、相対湿度90%の室内に1または2カ月間放置して検討した。破損のタイプは局部腐食、糸状腐食、塗膜のハローはく離に分類された。局部腐食はエポキシが最も少なく、変性アルキドが最も多かつた。硫酸アンモニウムはすべての塗膜に対して悪影響を及ぼした。糸状腐食はアニオン種に影響され硫酸塩の方が塩化物に比較して発生が少なかつた。糸状腐食のフィラメント頭部は、青緑色の溶液で満され、乾燥後の腐食生成物は第1鉄塩であることが確認された。塗膜のハローはく離はカリウムおよびナトリウム塩で起つたが、アンモニウム塩では起らなかつた。エポキシ/ビニル塗膜でははく離面積が大であり、変性アルキド/ビニル塗膜では小であつた。塗膜欠陥からの浸透は、起点となる塗膜欠陥の数および起点からのはく離量によつて決定されることが推定された。以上の結果から塗装金属の腐食の機構を考察した。
(黒沢勝登志)