

疲労時効の方が大きく促進され、歪み速度、全歪み幅ともに増加するほどの相析出は早く、かつ、全歪み幅の方が効果大きい。同じ析出率（初期 α 相に対する析出 $\sigma + \gamma^*$ 体積率）において $\sigma + \gamma^*$ ノジュールが静的時効に比して疲労下時効では数多く、個々のサイズが小さい。すなわち、疲労変形により析出の核生成速度が成長速度に比べて促進されている。析出促進には時効温度での動的な繰返し塑性歪みの働きが重要と考えられる。 σ が析出した場合低サイクル疲労寿命は著しく低下する。破断は疲労クラックのマクロな伝播を伴わず脆性的におこる。

本発表に対して、通常の相が高温延性にほとんど影響しないのに低サイクル疲労下では悪影響する点について議論されたが、今後さらに検討すべき課題である。

(討29) 二相ステンレス鋼における組織変化と高温延性
(住友金属工業(株)総合技術研究所
前原泰裕ほか)

σ 相の析出は δ/γ 界面に核生成し、 δ 粒内に $\delta \rightarrow \gamma + \sigma$ の共析反応を起こしながら成長し、最終的に旧 δ は γ/σ の層状組織となる。時効前に加熱して δ 量を増すとその中の σ 生成元素濃度が下がるので析出が遅れる。 δ 単相域まで加熱すると、特に溶融後には σ の析出の前に γ の析出過程が必要なるゆえ、析出の遅れは著しい。溶接部や casting では重要な意味をもつ、時効前の塑性加工も σ 相析出を促進するが、これは δ 粒内からの核生成が $\delta \rightarrow \gamma + \sigma$ 反応を促進する他に γ 粒内からも析出が起るためである。二相ステンレス鋼の熱間加工性が劣るのは軟らかい δ に歪みが集中し、 δ/γ 界面より割れを生ずるため、とくに δ 単相域まで加熱された後は粗大な δ の粒内、粒界に針状の γ が析出するため加工性は著しく劣化する。 σ の析出は 700°C 以上では σ の壁開破壊がおこらず σ とマトリックスの界面剥離で生じたボイドの合体による破壊様式に変わるので脆性は著しく緩和される。軟らかに相の歪み集中とそれに続く再結晶がバランスする条件では超塑性が得られる。変形中に σ 相の析出により早期に γ/δ 二相組織ができると γ 相の動的再結晶によつて等軸 γ/δ 二相組織が得られ、硬い方 2 相の分散が超塑性の条件をつくる。

本発表に対して、二相ステンレス鋼の超塑性が微細粒超塑性だけでなく変態超塑性による寄与がないか、動的再結晶メカニズムと従来の粒界すべりモデルとの関連などについて議論が活発におこなわれた。

(討30) 二相ステンレス鋼の圧縮変形抵抗特性
(名古屋大学工学部 品川一成ほか)

二相ステンレス鋼の冷間鍛造時の変形挙動解析のため圧縮変形抵抗が求められた。二相ステンレス鋼はオーステナイト量が増加するにしたがい、加工硬化率が増す。

温度が上昇すると両相の相違が小さくなり、二相ステンレス鋼の加工硬化系は、フェライトステンレス鋼、オー

ステナイトステンレス鋼と共にほとんど違いがなくなる。フェライトステンレス鋼にみられた $250\sim 350^\circ\text{C}$ での硬化および脆化現象が起らない。室温で静的に据え込んだものはオーステナイト相より、加工誘起マルテンサイトが析出した。機械プレスで据え込んだものは初期に加工硬化するが塑性仕事による自己発熱により温度が上昇すると軟化が大きく、室温で静的に据え込んだものに比べて著しく変形抵抗が低下したことが報告された。

本発表に対して供試鋼の Cr, Mo 量の相違、熱処理による α 相析出や結晶粒径の変化の影響などにつき討論された。

以上、本討論会の要約を報告したが、今回 7 件の講演は組織、組成と耐食性に関する基本的な研究の報告 2 件最近実用的に重要な研究課題となつた溶接管の溶接部の特性に関し 2 件、高温での変形と σ 析出およびその疲労に対する影響、加工性ことに超塑性に関する研究 2 件および冷間据込み加工に関する研究 1 件からなり、極めて多方向からのアプローチになつた。そのため、ややまとまりにくい感もあつたが、これが二相ステンレス鋼の多様性と新しい展開に対する可能性を示しているものとも考えられる。かなり研究されてきたとはいえ、まだこれからもいつそう詳細な研究や新しい用途や性質に関する研究が出てくることが期待される。例えば耐食性上の組成の整理の仕方として P, I が用いられているが、一合金と違って、平均組成としての P, I は耐食性がどちらかの相で支配されているなら実際とは合わないものともいえる。これを機会に二相ステンレス鋼の研究がいつそう前進し、有用な材料となつていくことを祈りたい。

V. 缶用材料

座 長 新日本製鉄(株)第二技術研究所
朝野 秀次郎

副座長 東洋鋼鈑(株)技術研究所
乾 恒 夫

ぶりき及び TFS などの表面処理鋼板は缶用材料の主流であるが、近年、容器に対して保存性能だけでなく、利便性、ファッション性なども要求されるようになり、アルミニウム、PET などのプラスチックとの競合が一段と激しくなつてきた。このような状況の下で、缶用素材を供給している鉄鋼メーカーと、ユーザーである製罐メーカーが一堂に会して討論し、今後の缶用材料のあるべき姿を明確にすることを目的に、本討論会は企画された。

テーマとして、淡色果実缶用ぶりきの耐食性の問題、極薄すずめつき鋼板 (LTS) など新しく開発された各種溶接缶用材料の諸特性、及び塗装缶における塗膜下腐

食に関する問題を主にとりあげた。特に淡色果実缶における孔食の問題は、数年前からアメリカ、ヨーロッパ各国においても関心の持たれている問題である。また、溶接缶を指向した、ぶりきの薄めつき化も世界的な傾向である。このように缶用材料の動向は、今や世界的規模で討議しなければならない時代である。幸い、本討論会の依頼講演として、電気めつきぶりきの連続製造技術を最初に工業化した *Rasselstein AG* (西ドイツ) に、『最近のヨーロッパにおける缶用材料の動向及び問題点について』を講演いただいたことは非常に意義深いことであつた。

本討論会では、講演後、パネルディスカッション形式で討論を行つた。講演された 8 件の講演概要は、すでに本会会誌「鉄と鋼」第 73 年第 2 号に掲載されているので、ここでは講演及び討論の要旨を記す。

(討 31) Fundamentals of Modern Can Making Technology

(*Rasselstein AG M. SODEIK* ほか)

欧州でのスチール缶の用途は日本と多少異なり、一般食缶にはぶりき溶接缶が、飲料缶には DI 缶 (*Drawn & Ironed Can*) が主流である。これらの缶のコスト低減の見地から、溶接缶について缶胴成形性、缶胴のビード成形性、フランジ成形性、耐圧性などに及ぼす缶胴材、缶蓋材の板厚、テンパーの影響を検討した結果を示した。さらに、Sn めつき量の溶接性、耐食性に及ぼす影響についてもふれ、LTS の Ni 前めつきはコスト及び内容物に対する耐食性の点でメリットのないことを示した。つぎに、DI 缶についても成形上の問題点を報告し、最後に炭酸飲料缶の缶蓋として、プッシュインタイプのイージーオープン蓋を紹介した。

(討 32) ぶりき缶の腐食とその評価方法

(東洋製罐(株)技術本部 増田和久ほか)

塗装ぶりき缶では、塗膜欠陥部からの穿孔と塗膜剝離やブリストアなどの塗膜下腐食が問題となる。これらの腐食に対して、塗膜と塗膜下の金属両者に関連した評価方法に *I. E. Rater* 法を提案した。この方法は、評価すべきぶりき缶を試験電極とし、 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-NaCl}$ 溶液を電解液として陽分極し、アノード電流を IEV (*Iron Exposure Value*) と名付けて素地鋼の露出程度の指標とする方法である。この方法の適用例として、DI 缶の塗膜下腐食、ぶりき 3 ピース缶の鉄溶出、穿孔性、硫化黒変性などの腐食事例を紹介し、IEV とよく対応することを示した。

(討 33) ぶりきの孔食に及ぼす鋼の電気化学的特性

(日本鋼管(株)薄板技術部 高野 宏ほか)

淡色果実缶の孔食に関連する報告であり、ぶりきの鋼成分、特に C, S, P, Al の孔食に及ぼす影響を 0.75% クエン酸溶液中における STC (*Steel Tin Couple*) 値の時間的変化、及び鋼の腐食電位の測定によつて明らか

にした。孔食は、STC 値が大きい鋼、鋼とすずの電位差が小さい場合に起こりやすく、鋼中の C は高レベル、P は中レベルが耐孔食性に好ましいことを示した。

(討 34) ぶりきの諸特性に及ぼす鋼成分効果

(新日本製鉄(株)第二技術研究所 大八木八七ほか)

討 33 と同様に、淡色果実缶の孔食に関する報告である。鋼成分を変えた 24 種の Al キルド鋼、4 種のキャップド鋼を供試材とし、洋梨及びびみかんのシロップ中で、TSC (*Tin Steel Couple*) 値などを測定した。鋼成分については、バルク組成と表面組成にわけ検討した。鋼中の Mn 量の増加は Mn の表面濃度を増加させ、Si, Al の表面濃化を抑え、洋梨シロップ中における合金層電位を貴にし、TSC 値を小にする効果があることを示した。更に、電清条件、焼鈍条件もこれらの値に影響するので、重要な要因であることを示した。

(討 35) 溶接缶用島状薄すずめつき鋼板の塗膜下腐食

(北海製罐(株)中央研究所 宮崎 俊三ほか)

ぶりきの薄めつき化にともない、塗膜下腐食の問題がクローズアップされてきた。本報告は、LTS の塗膜下腐食をエポキシ樹脂とフェノール樹脂の成分比を変えた塗料を用いて検討した結果である。塗膜下腐食は内容物充填時の封入酸素を原因とする塗膜のカソード剝離であり、これは鋼板と塗膜の接着界面近傍の塗膜が OH^- によつて化学的に劣化することに起因すると推定した。これらの検討から、塗膜下腐食の防止には、塗料の選択及び鋼板表面の改善が重要であることを提起した。

(討 36) 溶接部表面性状に及ぼす各種表面処理鋼板の影響

(大和製罐(株)総合研究所 中瀬勝彦ほか)

溶接缶において、溶接部の表面性状は加工性、耐食性の点から重要である。本報告では LTS と Ni めつき鋼板を用い、溶接部の表面状態に及ぼす溶接時の雰囲気の影響を解析すると共に、加工性、耐食性を検討した。その結果、大気雰囲気中で溶接した場合、LTS の溶接性には、Sn 層上に成長する Fe 酸化膜が Sn 層との界面から剝離しやすく、塗料密着性、耐食性の低下を招く。一方、Ni めつき鋼板の溶接部には、Fe 酸化膜の形成が極めて少なく、缶体性能に与える影響が少ないことを示した。

(討 37) クロム酸処理した電気めつきぶりきの特性

(東洋鋼板(株)技術研究所 吉岡 治ほか)

ぶりきのはんだ缶から溶接缶への移行、及び薄めつき化にともない、ぶりきの塗料密着性、耐食性がいつそう重要視されてきた。本報告では、ぶりきを少量の硫酸を含むクロム酸溶液中で陰極電解処理すると、塗料密着性、塗装後の耐食性は改良されるが、この処理は無塗装で使用される用途には適していないことを示した。また、Ni 前めつきによつて ATC 値は改良されるが、表層の Sn の溶解速度は、内容物に依存することが大であり変

わらない。しかし、緻密な合金層が形成されるので、LTS の場合には耐食性の改良に効果が期待されることを示した。

(討38) 缶用クロムめつき鋼板の溶接性に及ぼす表面性状及び異種めつきの影響

(川崎製鉄(株)鉄鋼研究所 中小路尚匡ほか)

TFS は表層の Cr 酸化物の電気抵抗が大であり、この皮膜を研削除去しなければ溶接できない。本報告は Cr めつきの途中で電気量 $1.5 \text{ クーロン}/\text{dm}^2$ の陽極電解を行うと、下地鋼の結晶方位に影響されずに均一に粒状 Cr が析出し、TFS の溶接性が改良されることを明らかにした。さらに、Cr 上に約 $0.3 \text{ g}/\text{m}^2$ の Sn めつきを施すと、板と銅電極界面、及び板-板界面の接触電気抵抗が著しく小さくなり、溶接性が著しく向上することを示した。

以上 8 件の講演後行われたパネルディスカッションでは、まず淡色果実缶の孔食の問題が取り上げられた。

討33 で 0.75% クエン酸溶液が用いられた理由、実缶との対応性、合金層電位、TSC 値で孔食性を判定可能か、合金層量の増加が洋梨シロップ中で卑な電位になるのはなぜか、鋼中の Mn 量の増加が TSC 値に効果があるのはなぜかなど多くの問題点が提起された。この孔食の問題は鋼成分、ぶりき製造条件及び内容物などの観点より、今後詳細に解明すべきであるということで関係者の意見は一致した。

つぎに塗装缶の腐食に関連し、塗膜のカソード剥離現象は非常に重要であり、その原因究明のため、鋼板表面と塗膜の界面状態の十分な解析の必要性が強調された。

各講演に対して、事前に多くの質問を受けていたが、時間が取れず十分な解答がなされなかつたことを反省すると共に、今後の討論会の参考としたい。

全討議終了後、Rasselstein AG の Dr. TAEFFNER より次のようなコメントがあつた。(1)鉄鋼メーカーだけでなく、製罐メーカーも参加した本討論会で、幅広い意見が聞け非常に有意義であつた。特に、缶の耐食性の評価方法として紹介された新しい試験方法は、実缶試験と並行して、今後取り入れていくべき有効な方法である。(2) Ni めつき鋼板や、Sn めつきした TFS など新しい溶接缶用材料が紹介されたが、コスト的にヨーロッパでは期待される材料でなく、単に薄 Sn めつきした LTS の方が有利と考えている。(3)ヨーロッパでも、TFS がしだいに缶用材料の主流となつてきたが、飲料缶としても TFS の接着缶は有効と考えていない。(4)淡色果実缶の孔食問題は興味のある問題であり、今後、より詳細に検討されるべきであろう。Dr. TAEFFNER のコメントは、世界的な視野で缶用材料の今後の動向を考える上で、有意義であつた。

ついで、東洋製罐(株)技術本部長北村陽一博士より、容器材料としてスチールが、アルミニウム、プラスチック

クなどにたいし優位に競合していくためには、軽薄化は不可欠である。スチールの板厚減少にともなう加工性の低下を、鋼材質面及び製造技術面より検討し、加工性を向上させることが今後の研究課題の一つであると指摘された。更に、スチール表面と有機材料の相互関係を明確にすることが必要である。すなわち、種々の表面分析機器を駆使し、スチール表面と有機材料の界面の状態を解明し、その結果にもとづいて、複合材料の開発がなされなければならないと、示唆に富んだコメントをいただいた。

鉄鋼製品の中で、缶用表面処理鋼板は今後よりいつその発展が期待される分野であり、本討論会で提起されたさまざまな問題点は、鉄鋼メーカーだけでなく、製罐メーカーともども共通の認識の下で、早急に解決されていくことが期待される。

最後に、寒い日であつたが、講演者をはじめ本討論会に参加いただき熱心に討論下さつた各位に深く感謝すると共に、討論に十分な時間が取れなかつたことを陳謝致します。本討論会が缶用材料の今後の方向を考え、発展させる上で、極めて有意義であつたことを重ねて強調し、本討論会の概要報告とする。

VI. 金属材料の極微量分析

座 長 日本鋼管(株)中央研究所

岩 田 英 夫

副座長 川崎製鉄(株)鉄鋼研究所

松 村 泰 治

鉄鋼製品高級化の一つの指向として、不純物元素の極限化及び添加元素の極微量域での制御がある。このために各元素分析法の定量下限への要求がシングル ppm あるいはそれ以下とますますきびしくなつており、高感度分析技術の開発が大きな課題となつている。一方、鉄鋼以外の新素材の研究開発も盛んになつているが、この分野では更にその要望は ppb レベル以下である。

このような状況から、微量分析技術の現状を把握し、今後の進むべき方向を討議するために本討論会が企画された。討論の対象はバルク分析とし、技術分野としては化学分析及び機器分析の両者とした。

応募討論は、

純粋な化学分析に関するもの	3 件
機器を用いる化学分析に関するもの	2 件
新しい機器分析に関するもの	4 件

とほぼ全分野にわたつた。

以下に講演及び討論の要旨を記述する。

(討39) 鉄鋼中の微量 C, N, O, P, S の化学分析方法

(日本鋼管(株)中央研究所 瀬野英夫ほか)