

る。そこで、ピッチと熱処理後原料との特性相関及び熱処理に伴うメソフェーズの特性変化等から原料特性を把握することにした。まず、ピッチ中のメソフェーズ(溶剤可溶性)の分離回収法を検討し、混合溶媒(トルエン+ピリジン)による非平衡的溶媒抽出法を開発した。つづいて、水添系と非水添系の熱処理ピッチでメソフェーズ含有量がそれぞれ約20%, 40%, 60%及び80%と異なる供試料から分離回収したメソフェーズを元素分析及び赤外分光分析し、同分析法によるメソフェーズのキャラクタリゼーションの可能性を確認した。

メソフェーズ含有量及びメソフェーズ分離・回収法に関する質疑・応答された。

最後に北大・工、真田雄三教授から総合コメントをしていただいた。先生は今回の討論会を通じての鉄鋼業における有機解析研究に関する認識と今後の展開に対して期待を述べられ、さらに、石炭及びピッチ等のキャラクタリゼーションに関する多岐にわたる解析技術と国内外の研究の現状をOHPを使用して紹介された。我々が今後、有機解析研究を進展させる上で、非常に有意義な、かつ多くの示唆に富むお話を、特に、研究の取組に当たっては二次元的な発想でなく、常に三次元的な奥行きを念頭に置かなければならぬと述べられた言葉が鮮烈であった。心から感謝の意を表します。

本討論会の参加者は約60名程度であったが、鉄鋼業における有機解析研究者数からすれば、決して少ない人数ではなく、講演者ならびに討論会に参加された皆様に深く感謝するとともに、今後の研究のさらなる発展を願するしだいです。

V. 重防食被覆鋼材の耐久性評価技術および寿命推定方法

座長 川崎製鉄(株)鉄鋼研究所
市田 敏郎
副座長 新日本製鉄(株)第二技術研究所
吉田 耕太郎

埋設用鋼管および海洋構造物用鋼材では、従来より防食対策として、塗装や電気防食が実施されているが、安全性、経済性の観点よりさらに耐久性の長期化が望まれている。特に最近、ウォーターフロントの開発が盛んになる一方では塗装工等人的資源の不足が相まって、メンテナンスフリーを目指した各構造用部材の開発が期待されている。

このような状況の中、種々の防食有機被覆材料が検討され、ポリエチレン、ポリプロピレン、エポキシ、ウレタン等の高分子樹脂を鋼材に厚膜でライニングあるいは塗装した鋼材、いわゆる重防食被覆鋼材が鉄鋼各社で開発され、その使用量が増加しつつある。

鋼材の腐食抑制の観点から、重防食被覆鋼材に要求される特性としては主に以下の二点が挙げられる。

(1) 絶縁性、耐酸化劣化性に優れ、その性能が長期間持続する材料で被覆していること。

(2) 鋼と被覆材料の長期接着耐久性が期待できるここと。これらの性能を評価するためには、使用する環境ごとの暴露試験が最も望ましいが、その結果が判明するには数十年を要する。そのため、暴露試験による劣化診断技術に加え、上記二点の特性を短期間で定量的に評価する技術ならびに推定方法を確立することは、重要な項目と考えられる。

本討論会では、こうした観点から以下の二課題について計9件の講演が行われた。また、トピックスとして、钢管杭協会の浅間専務より「東京湾横断道路における防食」についての講演が行われた。

1. 埋設環境下の被覆钢管の耐久性、劣化診断法、寿命推定法

2. 海洋環境における重防食鋼材の耐久性、劣化診断法、寿命推定法

以下に報告された内容の要旨を示す。

(討30) 埋設環境におけるポリエチレン被覆钢管の耐久性

(NKK鉄鋼研究所 森岡芳之ほか)

ポリエチレン被覆钢管ならびに比較材としてポリエチレン被覆が出現する以前に主流であったアスファルト巻き钢管、コールタールエナメル被覆钢管について、模擬埋設試験を20年間実施した結果について報告した。アスファルト巻き钢管は、埋設10か月から絶縁抵抗の低下により鋼に孔食が発生した。コールタールエナメル被覆钢管は、絶縁抵抗値がポリエチレン被覆に比較し2けた程度低い値であった。上記2種の被覆に比べ、ポリエチレン被覆では高い絶縁抵抗性を維持し、孔食の発生もなく、20年以上の長期耐久性があることを明らかにし、絶縁抵抗値の低下と塗膜下の腐食状態に相関関係があることを示した。

(討31) 埋設環境におけるエポキシ粉体塗装钢管の寿命推定法

(関西ペイント(株)第2工業塗料本部 大西和彦)

湿潤環境でのエポキシ塗膜のふくれの主要因を、環境水と接着界面に蓄積された水との化学ボテンシャルの差によって発生する浸透圧差によると仮定し、浸透圧差が接着強度を超えた時点を塗膜のふくれ寿命と考えた。上記の考え方に基づき、接着界面に蓄積された水の活量を電気化学的手法および温度勾配試験により求め、熱力学の基本法則に代入することによって、浸透圧の経時変化を理論的に計算し、ふくれ発生までの寿命を推定する方法を提案した。

本方法により、50°C, 3%NaCl水溶液中、防食電位-1.5V (vs. SCE) の環境でのエポキシ被覆钢管のふくれ寿命は26年以上と推定されることを示した。

(討32) 埋設用外面被覆钢管の耐久性評価

(住友金属工業(株)未来技術研究所

大北雅一ほか)

ポリエチレンおよびポリプロピレン樹脂について、酸化劣化の観点から被覆材料としての耐久寿命推定方法として、DSCによるOIT法ならびにオープンエージング法を検討した。いずれも、アーレニウスプロットにより

実用温度に外挿する手法である。融点以上の結果より推定する OIT 法に比較し、融点以下の比較的低い温度での結果より推定するオープンエージング法の方が、現実での酸化防止剤の劣化挙動をより正確に促進し、推定法として信頼性があることを述べた。分子構造より、熱的に不安定といわれていたポリプロピレン樹脂も、酸化防止剤を 2.4% 添加することにより 110°C でも 25 年以上の耐熱寿命が得られること等を示した。

(討33) 依頼講演) 東京湾横断道路における防食
(钢管杭協会 浅間達雄)

東京湾横断道路の場合を例にとり、大気部、飛沫帶、干満帶、海中部の使用部位ごとに、ライニング方法に加え電気防食法を含めた防食システム、その耐用年数ならびに耐用年数 100 年を目標とした本プロジェクトの場合の NACE 推奨の「現在価値法」によるトータルコスト比較の例を示した。それぞれの防食システムの耐用年数は実績等から割り切って定めた経緯もあるため、それらの総合評価はかなり未知の因子を前提としていることを示した。最新の情報に注意しつつ、技術的信頼性に重点をおくことになる。

(討34) 塗装鋼材の海上大気部における塗膜の劣化機構と劣化予測の研究
(日本ペイント(株)重防食塗料部 福島 稔ほか)

駿河湾の「海洋技術総合研究施設」において、3種類の塗装系(さび止めペイント/フタル酸樹脂塗料、塩化ゴム塗料、エポキシ樹脂塗料塗装系)について、2年間の暴露試験後の塗膜性能変化と素地鋼材の発錆状態を調査した結果を述べた。いずれの試験片も、塗膜の表面劣化はあるが、水蒸気や酸素の遮断性、分極抵抗、塗膜インピーダンス等の塗膜機能の低下はなかった。これらの初期特性が最も低いさび止めペイント/フタル酸樹脂塗料塗装系の防錆性が低かった。暴露試験の結果を総合すると防錆寿命は塗装系の持つ初期性能で決定されることを示した。

(討35) 海上暴露環境における塗膜の劣化診断方法と寿命予測方法
(大日本塗料(株) 大東章司ほか)

経験豊富なエキスパートの判断にのみ委ねられている塗膜の劣化診断を、エキスパート以外の評価者にも、エキスパートの判断と同等の劣化判断ができる、ばらつきを容認した寿命予測方法について示した。塗膜の劣化パターンは、定期的後、ゆるやかな劣化過程を経て急速に劣化が進行する。その劣化状態を多数のエキスパートにより採点した値(DI 値)より DI 値 vs. 開始時間の標準曲線を各塗装系について作製する。この標準曲線と実構造物でのズレの比率を求め、もとの標準曲線をスライドさせた寿命曲線より余寿命期間を予測する方法である。コンピューターを利用したシステムとしての余寿命推定フローを示した。

(討36) 内臓センサーによる被覆防食モニタリング方法
(中川防蝕工業(株) 曾根幸宏ほか)

ペトロラタム系防食材料と合成樹脂系保護材料とからなる複合防食被覆のモニタリング方法として防食効果と

の相関が最も大であった「陽極電流法」と「コンダクタンス法」について述べた。「陽極電流法」では钢管と被覆材中に埋め込んだ亜鉛板との間に流れる電流値と防食率の関係を、また「コンダクタンス法」では钢管と埋め込んだ鋼板の間のコンダクタンスの防食率の関係を調べた。その結果、防食率 vs. 電流値ならびに防食率 vs. コンダクタンスの関係は一次式で表され、被覆の防食効果をモニタリングすることができる事を示した。6か月経過後の実用構造物での測定結果より、ペトロラタム系防食被覆では、十分な防食効果が発揮されている。

(討37) 海洋環境における塗覆装鋼材の耐久性評価技術
(新日本製鉄(株)表面処理研究センター 加治木俊行ほか)

数種の被覆钢管を用いた海洋暴露試験結果では、体積固有抵抗が $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、 $\tan \delta$ が 1.0 以上の試験体には塗膜下腐食が発生していた。実験室での促進塩水浸漬試験でも同様な結果が得られ、塗覆装鋼材の劣化と電気的物性値に良い相関があることを示した。

また、鋼材/被覆材界面の接着劣化の寿命推定方法として、熱拡散による塗膜中の水の透過速度を加速させる温度勾配促進試験について、実験室的に検討した結果を述べた。塗膜内外面の温度差が 3~40°C の場合には、ふくれ発生時間は、温度差に起因する塗膜内外面の水蒸気分圧差に反比例することが認められ、この関係よりふくれ発生時間の推定が可能であることを述べた。

(討38) 海洋環境における重防食被覆鋼材の接着耐久性評価方法
(川崎製鉄(株)鉄鋼研究所 若松富夫ほか)

海中浸漬した被覆鋼材の接着強度の劣化挙動および温度勾配試験を用いた接着耐久寿命推定方法について検討した。エポキシ被覆鋼材での接着強度の経時変化を追跡した結果、その劣化挙動は一次の化学反応で記述できることを示した。ある期間の後、接着強度は時間に対し指數関数的に低下していく。また、温度勾配試験での、塗膜内外面の温度差と接着強度の関係について述べた。接着強度の劣化挙動は温度差に比例して促進されることを示した。温度差と接着強度の関係を求めるこにより、現実の系での接着寿命推定が可能である。エポキシおよびポリエチレン被覆钢管での 50°C での接着耐久寿命は 20 年以上と推定された。

本討論会中、終始活発な討議がなされた。特に、接着耐久寿命に対する関心の高さが伺われた。

討論の最後に、討論会のまとめならびに今後の問題点が提起された。耐久性評価試験方法ならびに各種被覆系の耐久性について下表に示す。

各種被覆系とも、材料ならびに接着の耐久期間は各社とも 20 年以上と推定された。また、一部の被覆材においては、暴露試験で 20 年以上の耐久性が確認されている。

材料ならびに環境条件等、多数の因子の複合化された接着劣化挙動は未解明な点が多く、規格化された接着耐久寿命推定法の確立を困難なものにしている。その確立にあたっては、接着劣化についての理論面からのさらに

表 耐久性評価方法ならびに各種被覆系の耐久性

試験内容	試験方法	評価対象	評価特性	耐久性
暴露試験	土中埋設	材料の物性変化	絶縁抵抗、引張強度、伸び	PE 20年以上 (土中埋設)
	海洋暴露		DI値	—
	実構造物	界面の変化	防食効果モニタリング	—
劣化促進試験	オーブン試験	材料の物性変化	接着強度	PE 20年以上 (土中埋設)
			引張強度、伸び	PE、PP 40年 (常温)推定
			絶縁抵抗	—
	浸漬試験	界面の変化	$\tan \delta$	—
			接着強度	FBE 20年以上 (50°C)推定 PE 20年以上 (50°C)推定
	温度勾配試験	塗膜ふくれ	—	—

詳細な検討ならびに緻密な実験データの蓄積が今後の課題として残された。

今回の討論会が、評価技術ならびに推定方法の確立への契機となれば幸いである。

最後に、快く依頼講演を承諾して頂いた钢管杭協会の浅間専務理事、研究内容をフランクに明示された発表者の方々の努力、本討論会に参加し活発に意見を交換して顶いた参集者の方々および討論会の開催にあたり終始御尽力いただいた森岡(NKK)、新井(住金)、大槻(新日鉄)、栗栖(川鉄)の4氏の方々に深く感謝いたします。

VI. ステンレス鋼における組織制御と材質

座長 名古屋大学工学部材料機能工学科
細井祐三

副座長 日本冶金工業(株)商品開発部
根本力男

最近ステンレス鋼は諸産業の発達、生活の高度化により、化学工業用、車輌用、建築用などの大型部材から、電子機器用などの小型部品に至るまで幅広くますますその需要が伸びている。これに伴い、耐食性のみならず高強度化が要求され、ステンレス鋼の多機能化が進んでいる。

ステンレス鋼(α 系及び γ 系)は、凝固から室温までの間に変態がないために、従来は主として、熱延-溶体化、冷延-再結晶により組織制御が行われてきた。しかし上記のようなステンレス鋼の高強度化のニーズのために、より微細組織が必要となり、加工誘起マルテンサイトの γ への逆変態の利用、マルテンサイトの微細分散の利用などステンレス鋼独特の技術が発展してきた。また一方省工程によるコスト・ダウンの努力、析出物制御による性能改善などが進み、更に微細組織制御による二相ステンレス鋼の超塑性現象が注目されている。

本討論会では、最近の組織制御技術の発展とそれによる材質改善につき、種々の角度から捉え、その特徴と材質改善のメカニズムなどにつき検討を行った。研究発表は10件であり、ほぼ1日を費やして熱心な討論が行われた。以下に発表の要旨を示す。

(討39) SUS304薄板の異方性に対する製造条件の影響
(新日本製鐵(株)第三技術研究所)

上田全紀ほか

SUS304の冷延薄板製造プロセスにおいて、最初の熱延工程で熱延板(冷延素材)の焼純を省略すると、その後の冷延焼純後の製品には(112)[111]が強く発達し、イヤリングが大きくなることを示し、これを改善するには、冷延前の γ 粒を大きくすることにより、冷延焼純後の均一化を図ること及び冷延時にマルテンサイト変態を利用して副方位を増加させることができるのである。低C化や低Ni化などオーステナイトの不安定化した成分が、熱延焼純省略プロセスの冷延板の異方性抑制には良いことを示した。

(討40) $\alpha' \rightarrow \gamma$ 逆変態による準安定オーステナイト系ステンレス鋼の結晶粒超微細化

(九州大学工学部 富村宏紀ほか)

$\alpha' \rightarrow \gamma$ 逆変態により超微細粒を得るために、(1)室温での強加工で加工誘起 α' 量が90 vol%以上になると、(2)逆変態処理後、残留する α' 量が10%以下となること、(3)逆変態後の γ のMs点が室温以下にあり、焼純温度からの冷却過程で α' 相が形成されないという三条件が必要であることを指摘し、成分的には15.5Cr-10Ni鋼を中心とした領域であることを示した。また $\alpha' \rightarrow \gamma$ 逆変態には剪断型と拡散型の二機構があり、変態のGibbs自由エネルギーの差 $\Delta G^{\alpha' \rightarrow \gamma}$ が約-500 J/molより大きければ前者の機構が働き、小さければ後者の機構が働くことを示唆した。

(討41) 延性に優れ溶接軟化のない高強度ステンレス鋼の開発

(日新製鋼(株)鉄鋼研究所 井川孝ほか)

室温付近にMf点を有するよう成分調整されたFe-Cr-Niマルテンサイト系ステンレス鋼にAs-Af点間で逆変態処理をすることにより、0.5~1 μmの超微細な γ 粒とマルテンサイトの混合組織が得られることを示し、これにより耐力90~100 kgf/mm²で20%の伸びを有する鋼を製造することができるを見出している。逆変態前の冷間圧延及びSi添加による高強度化の効果を明らかにすると共に、逆変態時間の長短が γ 粒の安定性に影響を与えること、 γ 粒内にNiが濃化することを述べ、微細 γ 粒の延性への役割を論じた。またこの材料は溶接後も軟化しない特徴を有することを示した。

(討42) SUS430ステンレス鋼板におけるマルテンサイト分散を利用した結晶粒微細化と材質特性

(住友金属(株)鉄鋼研究所 前原泰裕ほか)

SUS430の耐リジング性向上を図るために、インライン γ 処理とマルテンサイト生成・消滅と再結晶に及ぼすC量の影響を検討している。 α/γ 二相域に加熱後、35°C/sで冷却し、 γ をマルテンサイト変態させ、その