

Fig. 2. Salt spray test.

アルミン酸ナトリウム液、水ガラスのそれぞれ単独で処理した場合と比較検討した。濃度は 50 g/l, 80 g/l で処理しその場合混合溶液はアルミン酸ナトリウム液+水ガラス 10+40, 10+70 g/l, また無水クロム酸の濃度は, 3, 7 g/l である。塩水噴霧試験を行なった結果, それぞれ単独溶液, 混合溶液, 三者の間には, 顕著な差は認められなかつた。

(6) 各種クロメート処理と有機被覆処理の比較検討 Table 1 に示すように各種の着色, 無着色クロメート処理法と各種有機物処理法で亜鉛メッキ板を処理し, 塩水噴霧試験, 蒸気試験を行なった。前者の結果を Fig. 2 に示す。PVB のエマルションは塩水噴霧試験で白錆発生が著しいが蒸気試験では皮膜溶出のため重量増加として表われなかつた例外を除き2つの耐食試験は, 傾向として相応するものであつた。蒸気試験の結果アルミン酸ナトリウム液-無水クロム酸は特に耐白錆性のよいことが認められた。塩水噴霧試験結果でもアルミン酸ナトリウム液-無水クロム酸のものはよく, 着色クロメートに劣らぬ結果を示した。有機物被覆処理は一部を除き無着色クロメート処理よりも耐食性がよかつた。有機物被覆の蒸気試験で重量減少の傾向が見られるものがあつたがこれは有機物の溶出するため自錆は認められなかつた。W/P は顔料を加えない透明なものを使用した, クロム酸を含む2液型のものが良好な結果を示した。以上の結果から安価にして耐白錆性がよく着色度の低い処理法は調査した範囲ではアルミン酸ナトリウム液処理-無水クロム酸処理であつた。

IV. 結 言

(1) 亜鉛メッキ面の白錆防止対策として各種のクロメート処理と有機物被覆処理を行ない耐白錆について比較検討した。一般に有機被覆がクロメート皮膜よりも耐白錆性はよかつたが中でもクロム酸を含む液を添加剤と

した2液型ウォッシュプライマーが良好であつた。

(2) 2, 3 の着色クロメート法についてクロムの濃度, 硫酸の濃度などを検討し最適条件を求めた。また着色度が低く耐食性のよいものとしてアルミン酸ナトリウム液処理後普通の低濃度クロメート処理を行ない皮膜中にアルミニウムを含有させる方法を確立した。

文 献

- 1) 友野理平: 防錆管理 15 (1961) 5, p. 1~7
- 2) R. L. HARBAUGH: U. S. Patent 2,989,418

669,146,977; 669,151,293-194
666,11,055
(175) グラス・ライニング用コロニウム鋼 63365

(鋼中のコロニウムに関する研究—Ⅲ)

神戸製鋼所中央研究所 1592~1594
工博 成田 貴一・金田 次雄
山田 史郎・新名 英司
神鋼ファウドラ

○宮崎 公志・石川 博義

Columbium-Bearing Steel for Glass Lining.

(Study on columbium in steel—Ⅲ)

Dr. Kiichi NARITA, Tsugio KANEDA,
Siro YAMADA, Eiji NIINA,
Kōshi MIYAZAKI and Hiroyoshi ISHIKAWA.

I. 緒 言

本報では前報の基礎的な研究結果¹⁾²⁾にもとづいて, 実際の生産工程に準じてグラス・ライニング用 Cb 鋼を溶製し, 現行の Ti 鋼と操業上の諸問題ならびにグラス・ライニング用鋼としての諸性質を比較検討した。

II. 供 試 材

塩基性高周波誘導炉を用いて現行グラス・ライニング用 Ti 鋼と同じ規格成分の低炭素鋼溶鋼を溶製し, フェロ・コロニウムを添加したのち出鋼し, 取鍋内の溶鋼を上注法により押湯付 1t 菊型鑄型内に鑄込んで Cb 鋼をつくつた。また Ti 鋼 (比較材) は出鋼後取鍋内溶鋼中に Ti を突込法によつて添加したのち, Cb 鋼の場合と同様に溶鋼を 1t 菊型鑄型内に鑄込んでつくつた。つぎに以上のようにして溶製した鋼塊を 170mm φ 材に圧

Table 1. Chemical composition of specimens.

	C (%)	Mn (%)	Si (%)	P (%)	S (%)	Cu (%)	Ni (%)	Cb (%)	Ti (%)
Cb-Steel 1	0.04	0.43	0.22	0.009	0.010	0.12	0.10	0.14	
Cb-Steel 2	0.05	0.51	0.30	0.008	0.009	0.10	0.09	0.39	
Ti-Steel	0.06	0.45	0.34	0.007	0.008	0.11	0.09		0.13

延し、その1部を材料試験ならびにグラス・ライニング製品の試作に供し、他の1部を厚さ 3.2mm の板材に圧延し、材料試験ならびにグラス・ライニング性試験に供した。これらの供試材の一般化学成分組成を示すと Table 1 のとおりである。

III. 実験結果ならびに考察

Cb 鋼と Ti 鋼の製鋼上におけるもつとも大きなちがいは Cb と Ti の脱酸力の相違ならびに溶鋼の流動性におよぼす影響の相違である。約 0.2% 程度の Ti の添加によつて溶鋼の流動性は著しく低下し、スカムを形成し易く、鑄込み性は極度に劣下し、鋼塊肌を悪くする傾向がある。しかしながら Cb は溶鋼の流動性にほとんど影響をおよぼさず、良好な鑄込み性を示し、Ti 鋼の場合に認められたような表面欠陥を生成しない。Fig. 1 は Cb 鋼と Ti 鋼について鋼塊およびピレットにおける表面欠陥の現出傾向を比較した結果である。

170mm ϕ 圧延材におけるマクロ腐食組織は Cb 鋼、Ti 鋼ともほとんど差はないが、非金属介在物の量ならびに形態上に大きな差があり、Cb 鋼においては非金属介在物は主として SiO_2 および珪酸塩であり、Ti 鋼においては大部分が TiO_2 系化合物および Ti(N, C) で、熱間加工の温度下ではほとんど塑性変形しない。JIS 法による清浄度の値 ($d_{60 \times 400}$) は Cb の場合約 0.10, Ti 鋼の場合は約 0.23 であり、また JIS 法による地疵の肉眼検査結果の1例によれば、前者の場合 I [5], I [7], III [7], 後者の場合 I [54], II [27], III [15] であり、Cb 鋼の方がはるかに清浄であり、また健全であることがわかる。つぎにオーステナイト結晶粒度は Cb 鋼、Ti 鋼ともに結晶粒度番号7ないし8の完全整粒組織を示している。鋼材中の N 量は両者とも大差なく、O 量は Cb

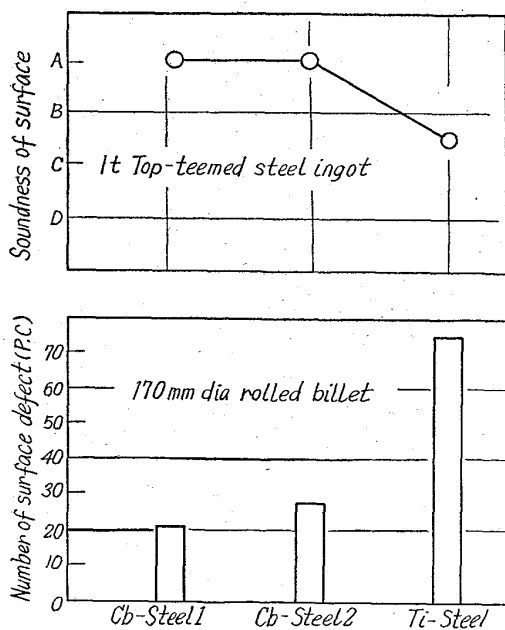


Fig. 1. Comparison of the apparent soundness of cast surface of columbium containing steel and titanium containing steel, and the number of surface defect of their 170 mm ϕ rolled billets.

鋼の場合 0.01% であるのに対し Ti 鋼の場合には 0.03% であり、後者は前者の約3倍の O を含有している。

つぎに 170mm ϕ 圧延材をさらに成形比約 10 に鍛伸した試験材 (1000°C \times 2h, A. C) について常温ならびに高温引張り試験、歪み時効試験、変態点の測定、冷間加工性、衝撃遷移温度の測定などをおこなつた。これらの試験結果によれば、引張り試験結果ならびに歪み時効試験結果には大差が認められないが、Fig. 2 および Fig. 3 に示したように Cb 鋼は冷間加工性と低温耐衝撃性の点においてとくに Ti 鋼に優れていることを認めた。このように Cb 鋼が Ti 鋼に比較して冷間加工硬化性が小さく、低温耐衝撃性が優れているのは Cb の添加によるオーステナイト結晶粒の顕著な微細化作用と、熱力学的に極めて安定な微細な Cb 炭化物の析出によるためであると考えられる。また板材 (厚さ 3.2mm) について常温引張り試験ならびに深絞り性試験をおこなつた結果、Cb 鋼と Ti 鋼とについて大差は認められなかつた。

つぎにグラス・ライニング用鋼材の溶接性を比較するため、溶接部の X 線透過試験をおこなうとともに溶接部より試験片を採取して引張り試験、曲げ試験および硬度測定をおこなつた。その結果によれば Cb 鋼は Ti 鋼と

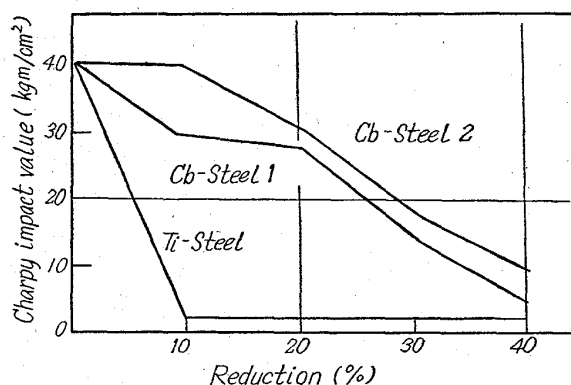


Fig. 2. Comparison of cold-workability of columbium-, and titanium-containing steels.

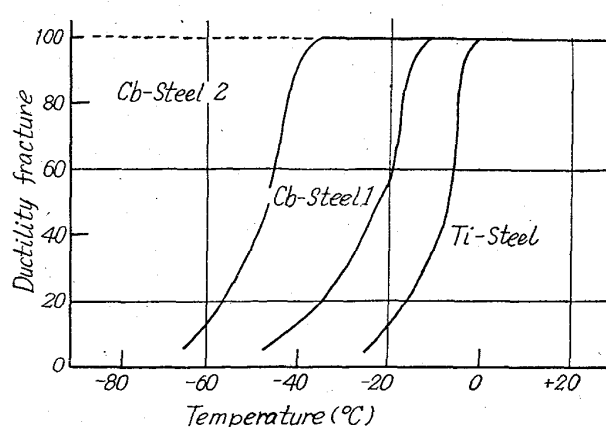


Fig. 3. Comparison of impact transition temperature of columbium-, and titanium-containing steels.

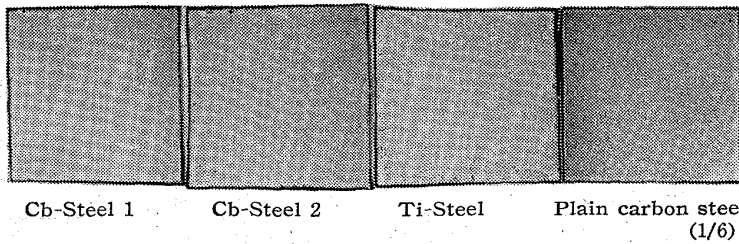


Photo. 1. Blister on the surface of glass coated specimens.

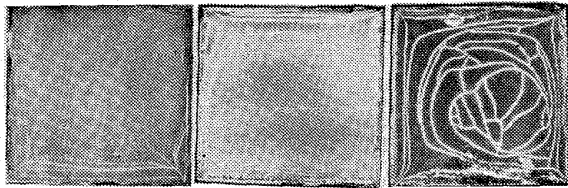


Photo. 2. Thermal shock failure of glass coated on surface of steel plate.

同様に良好な溶接性を示すことを認めた。

つぎにガラス・ライニング性を比較するため、Cb 鋼と Ti 鋼について発泡試験および耐熱衝撃試験をおこなった。発泡試験は 100mm×100mm×3・2mm の試験片を 900°C で 1h 焼ナマシしたのち、アンチモン白粉を塗布し (1 回掛け)、800°C で約 8mn 間加熱処理し、放冷後表面における発泡の程度を調べた。その結果によれば Photo. 1 に示したように、造炭化物元素を含まない鋼材にライニングをほどこした場合には非常に多くの発泡が認められるが、Cb や Ti のような造炭化物元素を添加した鋼材では発泡がいちじるしく減少し、Cb 鋼では事実上ほとんど問題とならない。この種の発泡現象は鋼中の C, N あるいは O などの存在によつておこるものであり、ガラス・ライニング過程における焼成時に $[C]+[O]=CO$, $[N]=1/2N_2$, $[C]+[O]$ lining material=CO などの反応に起因して発泡を生ずるといわれている²⁾。本実験結果に示したように Cb 鋼が Ti 鋼に比較してガラス・ライニング面の発泡防止に有効なのは、Cb と Ti の化合物とくに炭化物の熱力学的安定性ならびにその分布、析出状態の差にもとづくものであると推察される。ガラス・ライニング面の耐熱衝撃性を知るため上記実験と同様にしてガラス・ライニングをほ

どこしたのち、220°C で 30mn 加熱保持し、一定量の水中に浸漬してその場合に発生するガラス面の割れの発生状況を調べ、その程度を比較した。その結果の 1 例を示すと Photo. 2 のとおりであり、これより明らかなように、Cb 鋼は Ti 鋼に較べてはるかにガラス・ライニング面の耐熱衝撃性の優れていることがわかる。

文 献

- 1) 成田貴一, 宮本醇: 鉄と鋼, 47 (1961), p. 1512
- 2) 成田貴一, 宮本醇, 宮崎公志: 鉄と鋼, 48(1962), p. 650

620, 197.3 = 669.14 = 621.784
 066.6 = 661.833.43

(176) 亜硝酸ナトリウム-硝酸カリウム-硝酸ナトリウム系溶融塩浴における鋼の防食剤について

八幡鋼管研究部 63366
 工博 向江勝公雄・○竹中春野・佐藤次男

On Corrosion Inhibitors for Steel in $NaNO_2-KNO_3-NaNO_3$ Molten Salt.

Dr. Kimio MUKAEWAKI, Haruno TAKENAKA and Tsuguo SATO.

I. 緒 言 1594~1596

鋼材の焼戻し, Martemper, Marquench あるいは Austemper などに使用される低温ソルトバスの代表的塩類は硝酸塩であるが、最近この種塩浴が鋼材の熱処理の外に化学反応器の加熱装置にも使用されるようになった。著者は先に硝酸塩として $NaNO_3-KNO_3$, $NaNO_2-NaNO_3-KNO_3$ 系溶融塩に対する各種鋼の耐食性について検討を行ない、最も耐食性のある材料はステンレス鋼で炭素鋼の内ではリムド鋼であることを報告した。

今回は $NaNO_2-NaNO_3-KNO_3$ 系溶融塩に各種無機物を添加することによる腐食抑制方法について検討を行なった結果について報告する。

II. 供試材および実験操作

(1) 供 試 材

供試材は Table 1 の化学成分で示される炭素鋼, ステンレス鋼 および 2, 3 の非鉄金属であり、いずれも 30×20×3mm の短冊型試験片に切削仕上げ, エメリー

Table 1 Chemical composition of specimens.

Composition Specimens	Composition									
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Co	Other Elements
Killed Steel	0.10	0.20	0.39	0.030	0.010	—	—	—	—	
Killed Steel	0.40	0.20	0.54	0.021	0.018	—	—	—	—	
Rimmed Steel	0.03	0.01	0.29	0.02	0.018	0.08	—	—	—	
Stainless Steel (18~8)	0.06	0.53	1.93	0.033	0.008	—	10.62	18.69	—	
Stainless Steel (13 Cr)	0.15	0.43	0.55	0.012	0.014	0.16	0.003	13.20	—	
Metallic Nickel	0.07	0.08	0.10	—	0.01	0.06	—	—	—	Fe 0.14
Metallic Copper	—	—	—	—	—	>99.95	—	—	—	As 0.04
Metallic Cobalt	—	—	—	—	—	—	—	—	>99.9	