

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

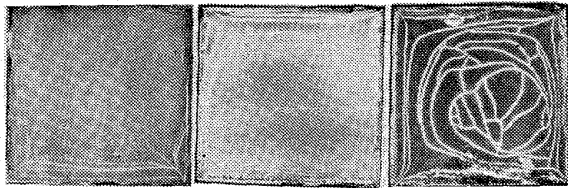


Photo. 2. Thermal shock failure of glass coated on surface of steel plate.

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	

ペーパー #400+ペーストまで研磨洗浄して試験に供した。

(2) 浴 組 成

硝酸ナトリウム 7%, 亜硝酸ナトリウム 40%, 硝酸カリウム 53% (全量 3kg) Table 2 に示す無機物を添加した。試薬は化学試薬 JIS 1 級を使用した。

(3) 試験温度および浸漬時間

無機物を添加しない場合は 400~600°C で浸漬時間は 1~24h, 無機物を添加した場合は温度 600°C で時間は 1~24h である。

(4) 実験操作

上記の供試材を内径 120mm, 高さ 260mm のステンレス製円筒中で加熱されている塩浴槽に各時間浸漬したのち引き上げ, インヒビターを 0.2% 添加した硫酸溶

液で酸洗し, 水洗・乾燥後の酸洗損失の測定を行なった。

III. 試験結果

(1) 無機塩類を添加しない場合

各鋼種の腐食試験結果を Table 3 に示す。この結果

Table 2 Inorganic substances addition percent.

Substances	Weight Percent (%)	Substances	Weight Percent (%)
Na ₂ SiO ₃	1, 5	CuO	1, 5
SiO ₂	1, 5	CaSiO ₃	0.1, 5
Metallic Silicon	1, 5	BaSiO ₃	1
Al ₂ O ₃	1, 5	SrSiO ₃	1
Kaolin	1, 5	Al ₂ (SiO ₃) ₃	1
Mo ₂ O ₃	1, 5	Na ₂ HPO ₄	1, 5

Table 3 Effect of temperature on corrosion rates of steels and nonferrous metals in the molten salt.

Specimens	Temperature (°C)	Time (h)				
		1	2	3	5	8
		(g/m ²)				
Rimmed steel	400	6.09	6.38	6.73	7.06	7.62
	500	22.81	25.15	27.32	33.13	38.47
	600	57.47	82.71	103.3	132.2	181.1
Killed steel (C 0.1%)	400	2.66	3.91	4.78	5.22	6.36
	500	13.33	17.58	26.37	46.14	73.72
	600	49.05	80.25	99.60	145.5	202.9
Killed steel (C 0.4%)	400	4.21	4.61	4.75	5.22	5.64
	500	15.50	18.54	22.63	31.33	50.61
	600	79.40	100.5	121.4	151.3	216.0
Stainless steel (13 Cr)	400	1.54	1.55	1.54	1.90	1.96
	500	1.81	1.83	1.96	2.01	2.25
	600	2.99	3.74	4.44	5.07	5.89
Stainless steel (18Cr, 8Ni)	400	1.05	1.25	1.23	1.21	1.44
	500	1.96	2.31	2.56	3.01	3.02
	600	3.25	3.81	4.17	4.88	5.22
Cu	600	89.0	126.8	126.4	—	173.8
Co	600	41.5	42.0	—	48.2	—
Ni	600	1.3	—	1.5	1.5	—

Table 4 Corrosion of killed steel in the molten salts containing inorganic substances.

Additions	Time (h)	1	2	3	5	8	16	24
		(g/m ²)						
No addition		49.1	80.3	99.6	145.6	202.9	675.2	791.4
Na ₂ SiO ₃ (1%)		58.2	87.5	105.9	149.5	194.5	324.5	456.8
Na ₂ SiO ₃ (5%)		95.8	146.2	180.8	209.3	314.1	274.9	359.6
SiO ₂ (1%)		73.2	115.1	128.2	162.5	187.9	452.2	594.8
SiO ₂ (5%)		51.3	140.4	162.6	209.5	224.2	388.8	650.0
Silicon 400 mesh (1%)		59.1	85.9	111.2	147.1	177.6	454.2	540.0
Silicon 400 mesh (5%)		63.6	90.6	104.2	174.6	280.8	290.8	361.8
Na ₂ HPO ₄ (1%)		51.5	75.9	143.9	191.2	194.2	504.1	640.8
Na ₂ HPO ₄ (5%)		58.8	103.6	126.8	176.1	257.7	409.6	711.8
Ca ₃ (PO ₄) ₂ (1%)		52.3	84.9	107.7	142.5	301.3	680.2	890.0
Ca ₃ (PO ₄) ₂ (5%)		23.0	47.5	68.0	94.7	120.0	533.8	655.1
Al ₂ O ₃ (1%)		52.7	85.6	118.6	181.3	324.1	646.2	708.2
Al ₂ O ₃ (5%)		88.8	139.6	180.6	196.2	263.8	348.8	484.2
Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ·2H ₂ O (1%)		86.8	126.4	153.6	192.6	245.0	763.8	963.6
Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ·2H ₂ O (5%)		78.9	138.8	157.4	210.9	256.1	235.8	244.1
CaSiO ₃ (1%)		5.53	14.4	19.9	29.5	10.2	10.7	12.9
CaSiO ₃ (5%)		13.4	14.2	17.1	20.2	20.6	9.21	13.7
Mo ₂ O ₃ (1%)		70.9	170.0	239.1	410.0	533.8	987.8	1162.0
CuO (1%)		80.8	109.8	178.6	238.4	335.0	539.6	673.8

から腐食量は SKD 12>RD 10>13 Cr>18-8 の順に減少しており、リムド鋼・キルド鋼は 500°C 以上になると急に腐食が激しくなることがわかる。腐食試験後の表面状況はキルド鋼では 500°C 以上になると porous な褐色の厚い腐食生成物が付着するがリムド鋼では緻密な黒褐色の層を形成し、同じ炭素鋼でも著しい差が認められた。ステンレス鋼はいずれも腐食生成物が少なく、特に低温では黄金色を呈し温度の上昇と共に褐色に変化した。非鉄金属では腐食量は金属 Cu>金属 Co>金属 Ni の順であり、Cu は非常に腐食されやすく、Ni は耐食性があつた。

(2) 無機塩類を添加した場合

リムド鋼ではアルカリ土類金属のケイ酸塩が防食効果が認められた。キルド鋼の場合は Table 4 に示すように、防食効果の認められたのは無水ケイ酸ナトリウム、カオリン (5%)、ケイ酸カルシウムなどで、特に最後のケイ酸カルシウムは 24h で 97~98%の効果を示した。13Cr 鋼, 18Cr 8Ni 鋼の場合、アルミナおよびケイ酸カルシウムが防食効果を示した。金属 Cu, Ni, Co のうち、最も腐食されやすい Cu について検討を行なつたが調査した範囲では良好な防食剤はなく、むしろ促進する傾向のものが多かつた。

(3) ケイ酸カルシウム添加量の検討

実験結果を Fig. 1 に示す。(2)の結果から、リムド鋼、ステンレス鋼・キルド鋼について防食効果を示すのは、ケイ酸カルシウムであることがわかつた。その最小有効量を検討したところ、キルド鋼・ステンレス鋼いずれも 1%添加すれば十分であることがわかつた。

(4) 回折X線および分光分析

温度 600°C, 添加剤ケイ酸カルシウム 5% の場合における浸漬 24h 迄のものをリムド鋼試料について防食

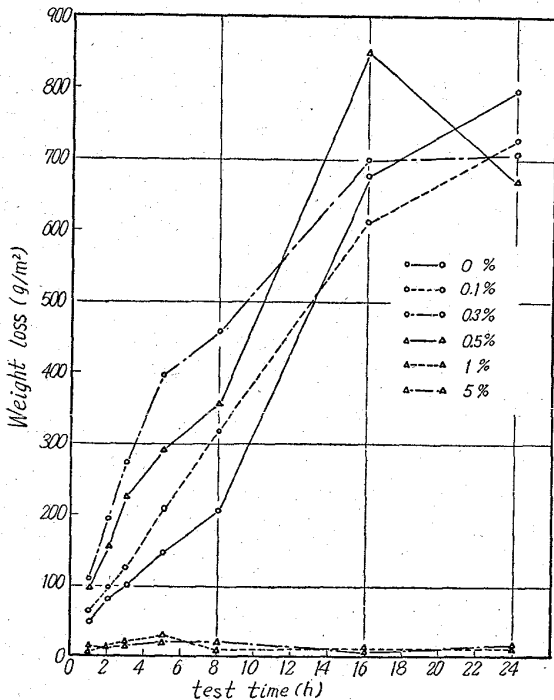


Fig. 1. Effect of amounts of CaSiO₃ on corrosion of killed steel in molten salt.

皮膜を調べた。回折X線の結果、浸漬 1h ではマグネタイトのみであつたが、2h 以上になると Na₂O·Fe₂O₃·4SiO₂ が検出され、その量は浸漬時間と比例して増加する傾向を示した。

分光分析では Na, Si, Fe は多量に検出されたが Ca は少なかつた。

IV. 結 言

以上述べたように亜硝酸ナトリウム-硝酸カリウム-硝酸ナトリウム系溶融塩浴における鉄鋼の腐食を防止するために各種の無機物を添加してその効果を調べたところ、ケイ酸カルシウムが有効であり、その添加量は 1% 以上必要であることを確めた。

532.73:620.193.46:669.715-
404:669.14

(177) 溶融アルミニウム合金による鋼の溶解速度

名古屋工業技術試験所

工博 蓑輪 晋・小坂 岑雄
加藤 誠・水田 雅穂

The Rate of Solution of Steel in Liquid Aluminium Alloys. 1596~1598.

Dr. Susumu MINOWA, Mineo KOSAKA
Makoto KATO and Masao MIZUTA.

I. 緒 言

アルミニウム合金の鋳造工業においては、溶湯と鉄鋼材料の接触する機会はきわめて多い。この際に生ずる鉄鋼材料の溶解または溶損の速度は工業の重要な問題であるが、現在までその測定例は少ない。筆者らは鉄鋼材料の Al, または Al-Si-Fe 合金溶湯に対する溶解の速度を測定し、基礎的な考察を試みた。

II. 供 試 材 料

Table 1, Table 2 に鋼材料と Al, Al-Si-Fe 合金の化学組成を示した。

III. 実験装置および方法

装置の主要部を Fig. 1 に示す。図のように鋼試料を所定時間、溶湯に浸漬した後引き上げて鋼棒に付着した金属を除去してから、直径および溶解減量を測定した。

IV. 実験結果とその整理

直径を測定した結果は、ばらつきが大で精度もよくないので Fig. 2 の重量測定の結果から、筆者らがすでに

Table 1 Chemical composition of steel (wt %)

Element	C	Si	Mn	Cr	P	S
wt %	0.61	0.25	0.44	1.80	<0.025	<0.025

Table 2 Chemical composition of Al and Al-Si-Fe (wt%)

	Si	Fe	Cu	Ti	Mg
Al	0.001	0.002	0.001	0.001	—
Al-Si-Fe	3.1	3.0	0.08	—	—