

【回答】

機器分析は対象成分を直接測定する方式ではなく、間接的、すなわち、検量線を作成して、それより対象成分の濃度を知る方法である。そのため適正な較正方法と、基準になる「ガス」が必要である。しかし現在は基準になる1次ガスがない。したがって各メーカーおよび使用者側が、それぞれの立場と、目的に応じて勝手に成分を決定し使用している。そのため、製作メーカーと検定する機種により、その値にかなりのバラツキがみとめられる。われわれが使用した標準ガスも同様である。したがって絶対値についての議論はさけ、これまでの経過についてのべる。

1963年にCO(10%, 20%, 30%)と、CO₂(5.0%, 10%, 15%)について段階の濃度を選び、バランスガスをN₂に指定してメーカーへ発注を行ない、それから任意の濃度(CO:20%, CO₂:15%)を選び、実験用ガスクロマトグラフで長期間(約3年間)の分析を実施し、組成の変化を調査した。この調査に先立つて、ガスクロマトグラフの特性を、その都度確認するため、研究室で自作した水銀置換装置を用いて、一定量(内容積200cc)のガスを採取し、ガス溜で十分混合したのち、ガスクロマトへ送り検量線の検定を行なった。

その後被検ガスを流して変化を測定した。それらの結果をTable 1に示す。以後半年毎に1回の頻度で測定を行なったが、0.11~0.15の範囲でCO, CO₂ともにバラツキている。これはガスクロマトグラフの再現感度とみるのが、きわめて普通である。最後に標準ガスに相当する1次ガスを考慮する段階にきているものと思われる。

測定日	充填後 20日	30日	60日	1カ年
CO	20.1±0.08	20.2±0.12	19.9±0.09	20.1±0.14
CO ₂	13.6±0.15	14.9±0.12	15.1±0.13	14.95 ±0.11

【質問】 八幡本社 稲垣 憲利

(1) 保温部の温度は何度か。

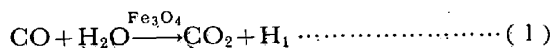
(2) バッグフィルター部におけるFe₂O₃を含むダストを触媒としてH₂O+CO→H₂+CO₂の反応による分析誤差はなかつたか。たとえばバッグフィルター使用時間の経過とともに、H₂が上昇する現象はなかつたか。

【回答】

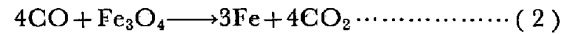
(1) 系全体に温度制御を施していない関係上、時間によつて温度が変化する、また、連続的に温度測定を行なつていたため、正確な温度は不明であるが、抽出部とバッグフィルター部は、80~200°C、ガス輸送ラインは、60~120°Cの範囲で変化していた。

(2) Fe₂O₃が水性ガス反応にどのような機構で、触媒的な役割を果しているか、不勉強で説明できない。それについての文献や試料を知らせてほしい。以下不均一触媒系で基本的に考え方が確立されている、Fe₃O₄について述べてみる。

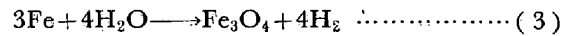
Fe₃O₄が水性ガス反応に触媒の役割をする反応は、化学量論的に表わされる。



この反応の1段階は、COによるFe₃O₄のガス還元で(2)式が成り立つ。



ついで鉄が水蒸気と反応して、水素を生成し、Fe₃O₄を再生する。



この反応が全体として上に示した水性ガス反応になる。このように、触媒と反応物との親和力が重要なだけでなく、その不安定性、すなわち、中間生成物が容易に第2成分と作用し、活成な触媒を再生する不安定さも重要である。そこで(2)式の酸化鉄の還元が進行する温度条件と、(3)式のそれがどの程度になるか、自由エネルギーの温度変化について、熱力学的手法を用いて計算すれば、(2)式は450°C、(3)式は971°Cで平衡に達する。したがって、両式ともにその温度までは反応が理論的に進行することは可能である。

一方これを速度論的に考察すれば、多くの難問が残る。なんととなれば100~200°Cの温度領域で、0.1×10⁻⁴ O₂g/minの反応速度⁽¹⁾と、1.3×10⁻²secの時間で解媒層を通過する際に、奮われる酸素量がガス組成に変化を与える量とはオーダーが違う。またバックを通過する速度は、D.Cを通過する速度より大きくなるように設計がなされており、上記の反応が起こると仮定すればD.C内の方が強くなる条件がある。

最後に分析計の感度は0.1% (vol)であることを参考までにあげておく。

文 献

- 1) Физико-Химические Основной Производства Чугуна Академия Наук СССР, 1956, p. 21.

講演 219: 52 (1966) 11, S 98

スーパーコート(化成処理鋼板)の諸特性

八幡技研 蒲田 稔

【質問】 神鋼尼崎

- (1) 酸化皮膜を作る浴組成はいかなるものか。
 (2) 酸化物の形態はどのようなものか。
 (3) 二重層の構造はどうなつているのか。

【回答】

(1) われわれがスーパーコートを開発する途中で見出したCrO₃-Cl⁻系浴(日本特許436866, 昭39, 7, 22参照)を使用した。この浴中で陰極電解処理すると酸化皮膜のみが生成することを確かめている。

(2) E.P.M.A., 化学分析, X線回折など物理的, 化学的な手段を用いて検討した。この結果では、無定形の酸化物であることがわかり、また含水しているものと推定される。しかし正確な組成や結合状態についてはまだ明確ではない。

(3) E.P.M.A., 化学分析, X線回折などの検討結果を総合して、スーパーコートの皮膜は表面に無定形のクロム酸化物層(含水物と推定される)があり、その下に金属クロム層がある、二重構造の皮膜からなつていることがわかつている。この検討経過については追つて報告する予定にしている。

【質問】 東洋鋳 野村義一郎

スーパーコート of oxide の比較として用いた oxide はスーパーコート of oxide と同一のものか。

【回答】

前述したように oxide の形態が完全にはわかっていないので、完全に同一であるかどうかは明確ではない。oxide 皮膜のみではこのような性質を示すのであるという概念的な意味で比較として用いた。

【質問】 鋼管本社 篠田 作衛

(1) 酸化物皮膜, 金属皮膜, それぞれ単独に製造する方法につき, より詳細に伺いたい。

(2) 二重皮膜層の割合を任意に変化できるのか。

また, その方法について伺いたい。

(3) 国内および外国の T.F.S について分析した結果はどのようなものか。

(二重皮膜層を形成しているのはスーパーコートのみか)

【回答】

(1) 酸化物皮膜を単独で皮覆するためには先に述べたように $\text{CrO}_3\text{-Cl}^-$ 系浴中で陰極電解する方法を用いた。また金属クロム皮膜を単独で皮覆するためにはサージェント浴 (CrO_3 250 g/l, SO_4^{2-} 2.5 g/l) を用い, いずれもパイロットラインで製造した。

(2) 処理条件 (たとえば液温, 電流密度など) を変化させることによつて, 二重皮膜層の割合を比較的広範囲に変えることができる。最適皮膜厚さを求めるための実験はこのような処理条件を変えることによつて種々の厚さの試料をパイロットラインで作つて行なつたものである。

(3) 内外の情報および入手した TFS 試料について検討を行なつた結果では, 皮膜の構成比率には相違があるが, スーパーコートと同じように金属クロムと酸化物皮膜の二重構造を持つ製品が現われつつあるようである。このような事実はスーパーコートのごとく二重皮膜構成を持つ皮膜が TFS として優れた性能を示すことを立証しているものと考えられる。

講演 237: 52 (1966) 11, S 108

遅れ破壊性におよぼす強度レベル, 試験温度および異種金属接触の影響 (高張力鋼の遅れ破壊性について-Ⅱ)

神鋼中研 藤田 進

【質問】 日鋼室蘭 千葉 隆一

腐食により表面に切欠ができ, それが破壊の原因とはならないか, 破壊の原因は腐食ではなく水素と考えてよいのか。

【回答】

本試片ではすでに鋭い切欠を機械加工により入れていることもあつて, 腐食による切欠生成の影響は明らかでなかつた。しかし実際使用時に丸棒状の切欠のないもので腐食によりピッチングのような切欠形状が現われると遅れ破壊の起点となることは当然考えられる。

遅れ破壊過程とはこの起点よりさらにクラックが発生しそれが徐々に成長することをさしているが, その機構としては水素が主役を演ずる水素脆化割れとクラックの

先端のみが選択的に溶解するといわれる応力腐食割れの 2 つの機構が考えられている。

本試験のような高張力鋼 (引張強さ 140 kg/mm² 以上) を水中で負荷する場合にはどちらの機構が支配的であるかはまだ明らかではないが, 異種金属を接触させた結果から考察すると, Zn, Mg を接触させたときに, すなわち陰分極させたときに寿命が短くなることから水素脆化割れが主役ではなかつたかと推定できぬこともない。

他のデータでは 0.1N HCl 中では陰分極すると寿命が低下することから分極なしの自然状態では水素脆化割れが主役であり, 3% NaCl 中では陰分極すると寿命がのびることから応力腐食割れ機構が主役であると判断しているものがある。

講演 238: 52 (1966) 11, p. 1621~1624

Ni-Cr-Mo 鋼におけるベイナイトの生成挙動におよぼすマルテンサイトの影響

金材技研 中 島 宏 興

【質問】 三菱長崎 三浦 勝重

一たん低温保持から昇温させる場合に lower bainite 生成の問題はないのか。

【回答】

本鋼の変態曲線はかなり長時間側にあるので, 低温保持から昇温させた場合に途中でベイナイトが生成する危険は少ないと考えられる。

まず低温保持中について, 本文 Fig. 1 の直接の恒温変態曲線からわかるようにベイナイトの生成開始には約 10 min 以上を要するので, 5 min の低温保持中にはベイナイトは生成しない。

つぎに昇温の途中での可能性については, 試験片の温度が昇温温度に達するのに要する時間は約 5 sec だから昇温の恒温変態におけるベイナイトの生成開始が約 5 sec 以上の温度域を通過する場合には, ベイナイトの生成する危険はないと考えられる。昇温の恒温変態におけるベイナイトの生成開始は, 300°C で約 30 sec でこれより低温ではさらに長時間を要するので (Fig. 1), lower bainite の生成の可能性は全くないといえる。

なお, 400°C 付近における昇温のベイナイト変態開始曲線はかなり短時間側にあると考えられるので, この温度以上に昇温させる場合には, この温度域を通過するときに upper bainite が生成する可能性がある。しかしたとえば 190°C で 5 min の保持後昇温して 450°C で 5 sec 保持したときの顕微鏡組織は焼戻しマルテンサイトのみであり, この可能性もさけることができたことを示している。

講演 245: 52 (1966) 11, S 115

Cr を含むマレージング鋼の時効に関する研究

東大工 増井 浩昭

【質問】 東工大 田中 実

試料: N5 について

溶体化処理後時効中における透過電顕金属組織と電気抵抗測定結果との対応性が考えられるのか。