

験的に明確に示すことはむずかしいが、つぎの例がある。アルミナは硬さが大でクラスター状に分布し鋼板表面の粗さを悪くする。表面粗さが悪くなると発錆が顕著になる。マンガンクロマイト系介在物はアルミナほど硬くなく、クラスターにもならないので表面粗さも悪くならない。CaO+MnSの共存下にAlが加わると Al_2O_3+CaS を生成しアルミナの周囲にCaSが存在する場合があるが、つねに(Ca, Mn)Sが存在するとはかぎらない。マンガンクロマイト系介在物を含むよう制御した鋼中のCa量は1 ppm以下である。

討論概要は以上であるが、質問内容も回答も紙面の都合で大幅に短縮したため微妙なニュアンスが必ずしも出ていない恐れが多分にあるが御諒承願いたい。

講演の内容全般として、a) 複合脱酸剤はなぜ効果があるのか。その理論的検討、b) 脱ガス処理を併用する場合の複合脱酸剤の寄与、とくに蒸気圧の大なる金属たとえばCa, Srなどを含む脱酸剤の効果の有無、c) 鋼中のIIa族金属元素の分析方法、d) これら金属元素の酸化物、硫化物などの介在物の検鏡方法、熱力学的数値すなわち脱酸、脱硫の平衡値などについて新しい知見がえられまた今後の研究に待たねばならない問題点が提起された。

おわりにこの討論会に参加された講演者、討論者に厚く御礼を申し上げます。

文 献

- 1) 根本秀太郎, 川和高穂, 佐藤秀樹, 阪本英一: 鉄と鋼, 58(1972), p. 387
- 2) A. M. SAMARIN: 鋼の脱離の物理化学的原理, (1964), p. 53
- 3) M. PLUMMER: J. Appl. Chem., 8(1958), p. 35
- 4) 裴輪晉, 山田守, 加藤誠: 鉄と鋼, 51(1965), p. 22309

III. 鋼およびステンレス鋼の耐海水性

東京大学工学部金属工学科 工博

座長 久松 敬弘

海水中における普通鋼の定常腐食速度は、重量減少が全表面で均一におこっている(均一腐食)を仮定すれば0.1 mm/yearであり、これは化学装置材料のA級に合格するものである。したがって海水中における鋼の腐食の問題点は腐食の局在化にあり、低合金耐海水鋼はこの観点から見て普通鋼にまさるものでなければならない。

討論講演 15, 16はこの問題に関するものであつた。海中構造材料または海水を扱う装置材料としてのステンレス鋼にあつては、もつぱら局部腐食のみが問題となり、今回は割れの問題を討論対象から外してあるので、実質的に孔食とすきま腐食が問題とされ、討論 17, 18はこれに関係したものである。

討 15. 「耐海水鋼の局部腐食挙動」(玉田, 日本鋼管)は含Cr低合金鋼の海水中5年までの浸漬実験における挙動をしらべたものである。普通鋼でも海水のような条件では、浸漬初期に表面のある面積は「不侵食」であるが、時間の経過とともにこの「不侵食」部は事実上なくなってしまう。ところが4%Cr鋼ではこの「不侵食」部(これをマクロカソードと呼ぶ)は1年後で65%, 5年

後でも10%の面積をしめる。このような腐食の局所化に対するCr他の添加元素効果についてのべた。岡田(新日鉄), 梶野(東工試), 下平(東北大金研), 久野(川鉄), 門(新日鉄)らの討論は腐食の形態, 添加元素の効果についてであつた。

討 16. 海水腐食による鋼表面の不均一性と腐食速度の相関について(清水, 川鉄技研)において提出された主要な問題点は次のようである。上述のようなマクロな腐食局在化は同じ鋼についても、浸漬する場所により異なる事実がある。1年間浸漬で千葉県千倉海岸では16鋼種のマクロアノード面積率(=1マクロカソード面積率)が0.8~1.0のせまい範囲にあるのに、千葉市海岸では0.4~1.0と広く分布している。さらに1年後の腐食減量とマクロアノード面積率との間には明らかに相関がある。このことについての考察を行なっている。

鋼の中性溶液中における腐食は酸素の拡散律速で、単位面積当りの腐食速度は鋼の組成・組織に依存しないという従来の定説はおおまかにすぎることになる。

討 16. に対する松島(日本鋼管), 増子(東大工)の討論は細部を別とすれば次の点で一致する。すなわち、示された腐食率とマクロアノード面積率との関係は、マクロカソードの酸素還元反応への寄与がかなり小さいことを示している。したがつてむしろこの見地から考察すべきだとするものである。座長も、酸素還元過電圧のターフェル係数 $b = -0.11V/decade$ で金属による差は交換電流密度(i_0)にのみ現われ、Ptの例によるとoxide-covered Ptは裸のPtにくらべ i_0 が1/100になる。このことからマクロカソードの寄与をマクロアノード内のカソードの 10^{-2} 位にみるか、ないしは無視すれば、従来説もマクロカソード面積率ゼロの場合として含められるとしてこの立場を支持した。低合金耐海水鋼は腐食の局在化の見地から添加元素効果をもう一度見直すのが安全であろう。

ステンレス鋼の局部腐食に関する、討 17. ステンレス鋼の耐海水性(岡田, 新日鉄), 討 18. 各種ステンレス鋼の耐海水性(長野, 住金工)では孔食・すきま腐食が論じられた。この場合の孔食というのは、ステンレス鋼の自由表面において強酸化性の条件でおこるものである。成長性食孔の発生のための臨界の酸化性を孔食電位と呼び、これは鋼と環境(Cl^- 濃度と温度)がきまればきまる。海水浸漬の条件は通常のステンレス鋼の孔食電位を越えるほどの酸化性でないのに、孔食は問題にしないでよいとするのが過去のデータである。したがつて孔食は主として海水を扱う装置材料のとき問題になると考えてよい。討 17. の岡田は耐孔食性のきわめて優れたフェライト系ステンレス鋼, 25Cr-3Mo-0.7Nb-0.03C-(0~5Ni)の開発を中心としてのべて、これに対して、小若(住金工), 遅沢(日冶金), 水野(日金工), 鈴木(味の素)らが討論し、コメントものべられた。

討 18. において長野は主としてすきま腐食についてのべた。すきまという幾何学的構造は構造物そのものになくとも、海水浸漬では生物付着によつて生ずる。すきま試片の海水浸漬と、すきま外の面積をひろげるかわりに活性炭と接触させた試片による実験室試験結果との相関のよいことをのべた。試験方法とその解釈などについ

て、岡田(新日鉄)、熊田(三井造船)、吉井(日新製鋼)、市橋(日本冶金)、下平(東北大金研)の討論が行なわれた。

孔食における成長性食孔(ふたをもつものが多い)についてもそうであるが、ことにすきまにおいては、内と外との物質移動が制限されるため、内部においては金属塩化物の濃縮がおこり、塩化物の加水解離による pH 低下がこれにともなわれる。十分せまいすきま内においては、この金属塩化物濃縮は不動態を保持するための微小な溶解そのものによつてももたらされ、濃塩化物の加水解離による pH 低下は Cr, Mo がもつとも著しいからステンレス鋼にとつてすきま腐食はもつともむずかしい問題となり、その発生の認識には時間がすきまの幾何学などととも大きく影響するので厄介な問題である。

IV. 鉄鋼の強化組織と靱性

東京大学工学部 工博 座長 荒木 透

本討論会は金属学会第 3 総合分科会との合同シンポジウムの形で開催された。鉄鋼協会担当テーマとしては、鋼の強化組織と靱性に関するもので、3つの講演と2つの準備討論がすでに予講に印刷されているが、さらに主な討論を加えて以下にとりまとめる。

1. 討 23-マルエージ鋼の時効組織と延性、靱性-が金材研河部義邦によつて講演された。主として 18 Ni マルエージ鋼について、前 γ 粒径を種々に変えた溶体化処理を行ない、さらに時効処理温度を変えて熱処理組織の延性、靱性への影響をしらべた。300(ksi)級のマルエージ鋼では、ピーク強度を示す 475°C 時効の場合通常の強度と延性の対応がみられるが、400°C 時効では H の関与すると思われる脆性、500°C では析出物の成長によるボイドの多発による延性の低下などがみられ時効時間と強度-延性の関係が複雑な対応をする。また大きな前 γ 粒径については粒界破壊の傾向により延性が低下するが、破壊靱性値は上記の遅れ破壊的傾向の影響が 400°C の場合みられるほか、他の温度では依存性がない。強度レベルの高い鋼種ではこのような傾向が若干異なることなどを示し、著者の考え方をもとに考察を加えた。これに対し、神鋼中研細見広次がコメントを述べ、溶体化温度の上昇による伸、絞、衝撃値などの低下や特異なすだれ状破面などについて、自らの実験結果を示し、高温溶体化脆化の原因として γ 粒径の粗大化のみでは説明しえないと思われる点を質問した。またシャルピー値が 0°C では粒度依存性があるにもかかわらず -196°C ではなくなり、亀裂発生特性と関連することを示唆した。河部は vE の 0°C, -196°C のデータを比較し意見を述べた。さらに、V ノッチ底疲れ亀裂試片のデータを示し、亀裂発生エネルギーの寄与が 0°C のときの粒度依存性の因であること、すだれ状破面の出現により K_{IC} 靱性値が影響を受けないことなどを挙げ、粒界破面が認められないから前 γ 粒径の粗大化に原因がないとは言えないと述べたが、今後粒径および微細組織と破面との関連をより詳細に検討すべきことを認めた。

2. 討 24-10Ni-8Co 高降伏点高靱性鋼の強化機構と靱性-が新日鉄基礎研森川博文によつて講演された。0.1 C-10Ni-8Co-2Cr-1Mo 鋼の強化が Cr を固溶する Mo_2C の析出分散と固溶体の時効による構造変化による強化の

重量によること、靱性と Cr 量による Mo_2C の整合に重要な係りがあること、高温 γ 化による残留 MoC の溶込が靱性向上に導くことなどの興味点が示された。これに対し、河部義邦は上記の固溶体構造変化についてクラスタ形成を否定した SPEICH の意見をどう考えるか、また Cr の影響と役割りについての疑問点、高温溶体化によつて遷移温度は上らないかなどについて質問した。これに答え森川は、固溶元素のクラスタ形成については硬さや引張強さが 400°C 焼もどし時効によりピークを示し、(Mo, Cr) $_2$ C の析出強化に加算的効果を及ぼす。降伏強さの焼もどしによる増加が Fe-Ni にも出ることを根拠にした SPEICH の議論はまともを得ていないが、降伏応力の増減の内容を検討する必要は認める。Cr によつて靱性の向上することは含有 Cr/Mo 比が同一の鋼では強度と靱性の関係が同様になつていることなどから、Cr, Mo の固溶量よりは析出物への影響が主と考える。しかし SPEICH のデータと多少の食違いを認める。また、高温溶体化により遷移温度は上昇するが再焼入れによつて靱性は向上する。などの点を挙げて説明を加えた。東工大田中実はこの種鋼の焼もどし時の逆変態オーステナイトの析出と強度、靱性の関係についても今後の研究を期待する旨の希望を述べた。

3. 討 25-5% Ni 0.5% Mo 鋼の焼もどしマルテンサイトとベイナイトの組織と靱性-は川鉄技研鎌田晃郎により講演された。C=0.14 および 0.28% の 2 レベルの 5%Ni-Mo 鋼について、 γ 粒度と C 量の変態生成物の微視組織と靱性に及ぼす影響を、主として電顕による観察により研究し、マルテンサイトのパケット構造、ベイナイトの微視組織形態が 2 つの炭素レベル間でかなり異なり、 γ 粒の粗、細による差異もマルテンサイト、ベイナイトでそれぞれ特徴的な傾向がみられることなどの詳細な報告があつた。また、これら微視組織と破面および靱性(遷移温度)との関係を前年討論された「有効結晶粒」の概念であるといふ説明できるが、靱性の下部ベイナイトとマルテンサイトとの差や焼もどし温度の影響などをこの考えのみでは定量的に説明しがたく、炭化物の形態と挙動に着目して解釈すべきことを述べた。金材技研中島宏興は質問に立ち、炭素量が増加した場合ベイナイトの炭化物の数は増加したかを聞き、鎌田は 5Ni-0.5Mo 鋼において C を 0.14 から 0.3% に増すことにより上部ベイナイト同志あるいは下部ベイナイト同志と比較すると炭化物の数は明らかに増加すると答えた。この問題に関連して次のように準備討論が行なわれた。

4. 討 26-中炭素低合金鋼のベイナイトの靱性に及ぼす炭化物の影響-が中島によつて述べられた。鋼変態組織の靱性への冶金的要因として強さ、粒度、炭化物の形態を挙げ、遷移温度よりみた靱性に対する低合金鋼の 0.25~0.44% の C, 2.6% までの Ni の影響を変態温度および強度硬度レベルによつて整理して検討し、炭化物の大きさと板状-塊状などの形状と分布が靱性に対して大きな要因であることを実験結果により示した。ここで述べられた Cr Mo 鋼に対する Ni の添加による析出炭化物の大きさの増加に由来する靱性の劣下は一般の通念と異なり、また劈開破面単位がほとんど変化しないことと合せて興味ある事実である。中間段階変態組織の性