

圧延性への影響が明確でない旨指摘があつた。なおミルクリー性向上(熱分解性向上)のための牛脂比率低減と、界面活性剤変更による乳化状態の変化が圧延性の低下を招き、これを補償するべく合成脂肪酸添加による狭義の油性向上を図ることが、再度ミルクリー性の低下を招くという定性的サイクルをいかにうまくバランスさせ得るのかが今後の研究の発展が期待される。

討論 11 は「極薄鋼板の冷間圧延におけるチャタリング現象に及ぼす圧延油の影響」であり川崎製鉄(株)技術研究所の鎌田征雄氏より発表された。(共同発表者: 滝本高史, 中川吉左衛門, 清野芳一, 古川九州男)

高圧下率(94~95%)におよぶ冷間圧延においてしばしば観察されるチャタリングといわれるミルの異常振動現象は、圧延状態が圧延可能限界近傍にあり、圧延油が乳化堅固や、乳化劣化などによる潤滑性不良に陥つたときに発生することが示された。さらにチャタリング発生中には張力、圧延圧力および摩擦係数や中立点が激しく変動していることが理論的に証明された。また、この現象の初期においては摩擦係数の増加から減少に至る変動が起こり、これが圧延状態の変動サイクルを形成させ、このときの変動周波数が補強ロール・作業ロール振動系の第2次モードの固有振動数に一致するようになるときに、圧延エネルギーの一部が振動エネルギーとして供給され振動の成長に到ると推定されることが述べられた。高圧下率の境界潤滑圧延現象の解明の第1歩として理論の完成が期待される。ロール系の振動解析については「極薄鋼板の冷間圧延におけるチャタリング現象の理論的検討」(鉄と鋼 61年12号S554)が参考となろう。

討論 12 は「冷間圧延用循環式クーラントシステムの解析」であり、日本鋼管(株)技術研究所の福田修三氏より発表された。(共同発表者: 大久保豊, 岡岡計夫, 可知康彦, 浅川弘文, 岡見雄二, 神馬照正)

クーラントタンクおよびその模型による実験によりタンク内の濃度の攪拌による過渡特性と定常特性が示された。タンク内の濃度を一定するために攪拌機の台数や形状が大きな影響を与えることが強調されたが、古川九州男氏(川鉄千葉)よりタンク内全域にわたって濃度を一定にすることが実機の経済性、効率性から考えると必ずしも必要ではなく、ポンプのサクション位置の濃度を定常状態で一定に管理できれば充分ではないかとの指摘がなされた。

また福田氏は、超音波流量計のシングアランド方式を利用してエマルジョン濃度計の開発を行ないこれに成功したことを発表した。本濃度計による濃度測定値をストークスの浮上の法則に照らしてエマルジョン粒径を逆算できること、その得られたエマルジョン粒径はコールターカウンターや顕微鏡写真で得られるデータよりもかなり大きい値を示すことがその相関に再現性が認められることからオンラインのエマルジョン粒径測定器としても充分実用可能であると強調した。

#### IV. 高温における加速酸化

東京工業大学工学部金属工学科 工博  
座長 染野 檀

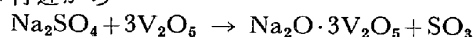
高温における加速酸化の現象は非常に複雑であるが、今回の討論会においては融液の生成に起因すると思われる現象にしばつた旨の司会者の趣旨説明ののち、講演及び討論が行なわれた。

始めに、原田良夫氏(三菱重工(株)高砂研究所)は「ボイラー、ガスタービンにおける加速酸化とその対策」と題して重油などの残渣油中に含まれているNa, V及びS化合物などの低融点不純物に起因する加速酸化現象は最近では排煙公害対策に伴って質的に変化しているなど、数多くの事例とその対策を中心に講演した。すなわち、ボイラー用燃料中の加速酸化に係る不純物含有量を昭和36年以降調査した結果  $V=1\sim 250\text{ppm}$  ( $V_2O_5$ として)、 $S=0.1\sim 3.2\%$ にあつたが、最近では排煙公害対策上から低S燃料として原油が生焚きされる傾向があるが、原油中にはV含有量の低いものもあり、バナジウム・アタックに代表される加速酸化腐食はかなり低減されることが予想される一方、原油には海水(かん水)成分としてNaClが多く含まれているので、Na-S-Clに起因する加速酸化が発生する可能性が大きい。ボイラー付着油灰の化学成分と腐食性の関係をみるとV量の多い付着物よりNa-S量の多いものが強い腐食性を示す。ガスタービンではボイラーに比較して被曝温度が高く、かつ高速回転体であることから燃焼器やタービン翼材には、クリープ破断強さ、熱疲れ強さなどの高温強度と高温耐食性が要求されることから各種のNi基やCo基合金が使用されており、その加速酸化の事例が示された。

これに対して雑賀喜規氏(石川島播磨重工)により最近火力発電所でおきた高温腐食例が示され、腐食部の付着灰はNa, Sに特に顕著な差はないがVが富化しており、示差熱分析から $480^\circ$ に融点を持つこと、またEPMA, X線回折の結果が紹介され、これと関連して $500^\circ$ 付近に融点を持つ化合物として、いかなるものが考えられるかと質したに対し、講演者はNa化合物の多い原油を燃焼するボイラー付着物には $500^\circ$ 付近に融点を持つ化合物があると答え、今後これらの基礎的研究の重要性を示唆した。

宮川大海氏(都立大)は「加速酸化試験法について」と題して高温における加速酸化現象に影響する因子が複雑多岐にわたるため、試験法についても系統的な研究はなく、また統一的な見解も得られてないとして、我が国及び米国の試験法を簡単に紹介したのち、学振、耐熱金属材料研究委員会での共同研究に基づいて作成した“ $V_2O_5$ - $Na_2SO_4$ 合成灰塗付高温腐食試験学振法”とその後の検討結果を詳細に報告し、オーステナイト系耐熱鋼については、燃焼試験と各種の加速試験についての結果から塗布試験が燃料試験に最も近い結果を与え、手軽でかつデータのばらつきも少ないので現時点では加速試験法として最も良いとしている。しかしフェライト系耐熱鋼については塗布試験と燃焼試験の間にオーステナイト系の場合のような、よい対応がないこと及び各機関でのばらつきの大きいことから“学振法”の対称材料はオーステナイト系の耐熱鋼及び耐熱合金に限ることとしたと述べた。これに対し西義澈氏(日本特殊鋼(株))は“学振法”がオーステナイト系耐熱鋼には適用できるが、フェライト系耐熱鋼では不満足であり、加熱雰囲気にも検討

の余地があるし、交互浸漬法の方が良い場合もある。また MHD 発電用熱交換器材料の評価にあたって、燃焼雰囲気中に生成する  $K_2SO_4$  を主とする熔融塩の付着による  $1000^\circ C$  以上の高温腐食に対する試験結果が紹介され、学振法に対する再検討を含めて熔融塩による高温腐食に対する試験方法に再検討の余地の多いことが強調された。諸石大司氏（住友金属(株)中央研究所）は合成灰分塗布試験を行なう場合、合成灰分塗布量の調整と昇温速度について細心の注意を払う必要があり、学振法では  $V_2O_5$  と  $Na_2SO_4$  を混合した合成灰分を試験片に塗布して加熱することになっているが、合成灰分は加熱により  $500^\circ C$  付近から



のような熱分解により、バナジウム酸を生成し、 $SO_3$  を放出する。したがって試験温度までの昇温速度及び塗布量の調整が必要ながデータにより示された。大林幹夫氏（豊田中研）は、加速酸化に対する簡易試験法の確立は重要な課題であり、バナジウム・アタックについての“学振法”の確立を評価するとともに、 $PbO$  腐食についての従来の“ $PbO$  Crucible test”に対して作動源度を考慮した適切な試験温度の制定、一温度条件での評価の危険性、雰囲気及び掃鉛剤など不純物に対する考慮の必要性を強調した。

後藤和弘氏（東工大）の「低融点混合酸化物付着による加速酸化の機構に関する一考察」の講演では、(1) 加速酸化の現象論的整理、(2) 低融点付着物による加速酸化の生じる条件、(3)  $V_2O_5$  を含む融体中の酸素の透過の機構とその速度、(4)  $PbO$  や  $NaCl-Na_2SO_4$  による加速酸化の機構と速度、(5)  $Mg(OH)_2$  注入や添加元素の影響は何故あるのか、などについての考察が紹介された。これに対して、増子昇氏（東大・生研）より C. WAGNER の理論より導かれた酸素の透過速度式の取り扱いについて厳密な方法と近似的な方法について詳しい訂正がなされた後、種々の場合についての突込んだ意見の発表がなされた。講演者は  $V_2O_5$  融体は  $n$ -型半導体であり、 $t_e \gg t_{V^{5+}} \gg t_{O^{2-}}$  であることがわかっている。次の式は導出途中の厳密性に欠けるところがあつても正しいと思うが増子氏の意見は非常に参考になったと述べた。

$$J_{O_2} = \frac{RT}{16F^2} n_{V^{5+}} \frac{(Z_e)^2}{fkT} D_{V^{5+}}^{\text{tracer}} \log \frac{P_{O_2}(\text{外気})}{P_{O_2}(\text{地金})}$$

中山忠行氏（早大）は、添加元素の影響はどのように考えるべきかについて意見を述べ講演で欠落している部分を補った。続いて原田良夫氏（三菱重工）が、この講演では混合融体中の  $O_2$  の透過の機構のみを考察しているが現実に重要なことは混合融体付着後の保護皮膜の溶解までの時間の長短が問題になることを具体的な例で説明した。

大林幹夫氏（豊田中研）の「加速酸化における低融点酸化物の挙動」の講演では、これまで報告されている加速酸化現象のすべてが必ずしも liquid layer theory で説明できるものではないが、加速酸化において熔融相の存在は重要な役割を果たしていることは否定できないとして、 $PbO$  による加速酸化における熔融酸化物の役割をバナジウム・アタックの場合と対比しながら検討した結果を示した。両者とも熔融酸化物の slagging action が加速

酸化の主反応を占めていると考えられるが、 $PbO$  のみに認められる低酸素圧雰囲気中でのニッケルの加速酸化のように、細部においては著しい相違点も存在するし、また熔融相の存在しない状態での加速酸化現象も報告されておりその機構究明も重要な課題であることを示した。これに対して吉田耕太郎氏（新日鉄・製品研）は自動車の排気ガス規制に伴い、排気ガス浄化システムの開発の一環としてサーマルリアクター、触媒コンバーターなどの耐久性を材質面から検討しているが、ベンチテスト後のリアクター解体調査で  $PbSO_4$ 、及び  $PbO \cdot SO_4$  などからなる deposits を認め、鉛化合物による加速酸化現象の解明の必要性を強調した。これに対して大林は、ガソリンやエンジンオイル中の添加剤の影響、作動温度の上昇により腐食雰囲気が更に複雑になつてきた。エンジンからの距離、構造、作動温度などにより加速酸化の要因が変化することを充分考慮して、これらの要因をいかに上手に整理してモデル実験化するかが今後の大きな研究課題であろうと述べた。室井新一郎氏（山梨大）は  $V_2O_5$  と  $PbO$  の融液による酸化速度に及ぼす酸素圧の影響について質問した。大林氏は  $PbO(s) \rightleftharpoons Pb(l) + 1/2 O_2(g)$  反応の  $800^\circ C$  での平衡酸素圧は  $10^{-11} atm$  程度故、減圧雰囲気中程度では熔融  $Pb$  は生成せず  $PbO$  がニッケルで還元される(a)式に示す反応を考えていると答えた。その他予備酸化による効果などについての討論があり、最後に  $V_2O_5$  やこれらの多元系融液の物性についての解明の必要性が強調された。

最後に日下邦男氏（特殊製鋼）は「加速酸化に及ぼす合金元素の影響」と題して  $PbO$  腐食、バナジウム・アタックおよび、 $Na_2SO_4-NaCl$  腐食について 20Cr-11Ni 系、25Cr-20Ni 系、21Cr-4Ni-9Mn 系合金への合金元素の影響を調べた結果を中心に報告した。そして合成灰加速試験による結果と実用試験結果から加速酸化に及ぼす合金元素の影響を整理して示した。しかし同時に合金元素の影響は雰囲気、合金系、共存元素などで複雑に変化する。有力な試験方法の確立と実験データの集積の必要性がここでも強調された。この講演に対して、中山忠行氏（早大）は 1) P, Si の  $PbO$  系腐食と  $V_2O_5$  系腐食に対する効果の差異、2) 図 6 で 13% Cr 付近で酸化量の多い理由、について質問したのに対し、1) については P, Si が酸性酸化物を作るのでアルカリ性酸化物  $PbO$  と反応しやすいこと、および P は磷酸塩、Si は  $SiO_2$  を生成し、いずれも  $PbO$  と低融点の共晶反応を起こし flux 効果を増大させることが  $PbO$  腐食に対して P, Si の有害な原因と考えており、一方  $V_2O_5$  は酸性酸化物であり、また Si は  $V_2O_5$  系スラッグの融点を高めるため  $V_2O_5$  腐食には有効に作用すると考える。2) については Cr が少量の場合は酸化物内層に  $FeO$  が存在し、これに V が固溶し V 単独の酸化物は生成しないが、10%Cr 付近では Cr の選択酸化による  $V_2O_5$  の生成で  $V_2O_5-Fe_2O_3$  系反応が起こり、更に 15%Cr 以上では酸化物反応は  $V_2O_5-Cr_2O_3$  系に移行するためと説明した。

以上、複雑多岐にわたる問題であるため必ずしも統一見解は得られなかつたが、予定の時刻を過ぎたので本討論会を終了した。最後に企画のミスで十分な討論時間を確保できなかつたことを深くお詫びしたい。