Fe-Si-Al 系合金の高温における酸化膜およびスケール*

梶 山 正 孝** 中 山 忠 行***

On the Oxide Films and Scales of Fe-Si-Al System
Alloys at High Temperature

Masataka Sugiyama and Tadayuki Nakayama

The present authors observed the oxide films and scales produced on the surface layers of Fe-Si-Al alloys (ca. 1~6% Si—1~7% Al) by using the transmission electron diffraction, X-ray diffraction and metallurgical microscopic methods, when the alloys came into contact with air at 700°~1200°C. And thereby the authors detected the special heat-resisting films consisting of amorphous SiO₂ or fine Al₂O₃ crystals which were formed on the surfaces of Fe-Si-Al alloys in the earliest stage of oxidation at 700°C and 1000°C (Table 2). It was also clarified by X-ray diffraction measurements that fine α -

Al₂O₃ crystals are formed on the surfaces of ca. 6% Al-Si-Fe alloys (FSA 3 and 6), and moreover, that ca. 6% Si-Al-Fe alloy is covered with SiO₂ crystals at 1100°C. Besides iron oxides, the X-ray diffraction patterns of the oxide scales produced on the Fe-Si-Al alloys at 1200°C illustrate the existence of Fe₂SiO₄ crystal layers. The eutectic point of Fe₂SiO₄ and FeO phases is 1170°C, therefore it should be reasonable to consider that the heat-resisting nature of these alloys fall remarkably at 1200°C.

1. 緒 言

Fe に Si と同時に Al を添加した Fe-Si-Al 系合金は一般にすぐれた耐高温酸化性を有し、Scheil および Kiwit¹⁾ によればあらゆる比率の Al と Si を含んだ Al-Si 鋼について耐酸化性合金が得られると報告している。しかしながら三島および梶山²⁾ はこの系の数種の合金について耐酸化限界温度を調べた結果、約 2~3% Al—2~3% Si-Fe 系合金では 1100°C 付近で、また Si 含量の多い約 3% Al—5% Si-Fe 系合金では 1150°C 付近で耐高温酸化性を失うことを見出している。すなわち同 Si 含量の Fe-Si 系合金に比して Fe-Si-Al 系合金の耐酸化限界温度がむしろやや低目に見出されたが、その原因はいまだ明らかにされていない。

本研究においては鉄鋼に約 1~6% Si と同時に約 1~7% Al を添加した Fe-Si-Al 系合金について、空気中高温酸化の初期 (700°C および 1000°C) に合金表面を被覆した酸化膜の電子回折透過観察を行ない、主として酸化初期にその形成が予想され、しかも爾後の合金の耐酸化性に著しく寄与すると思われる SiO₂ あるいは Al₂O₃ など低電気伝導度の特別な耐酸化性皮膜の検出を試みた。さらに空気中 1100°C および 1200°C の高温での酸化スケールについて X 線回折ならびに顕微鏡による観

察を行ない、合金中の成分元素含量および酸化温度がスケール構造に及ぼす影響を明らかにすると同時に、耐高温酸化性との関係を説明し、なかなずく本系合金の耐酸化性劣化の原因を究明した。

2. 供試材料および実験

本研究に用いた Fe-Si-Al 系合金はいずれも電解 Fe (99.97%), 金属 Si (99.8%) ならびに 99.997% Al を用いて、真空度約 10⁻⁴ mmHg の高周波加熱炉で溶解し、同じ真空中でシェル鑄型中に鑄造したものである。このようにして総量各 200 g ほどの 9 種の合金試料を作成したが、その種類と wt% で表わした Si および Al の含量を第 1 表に掲げる。これら各鑄造合金はいずれも

第 1 表 供試 Fe-Si-Al 系合金

種類	Si%	Al%	種類	Si%	Al%	種類	Si%	Al%
FSA 1	0.82	0.91	FSA 4	3.00	1.00	FSA 7	5.82	1.35
FSA 2	0.82	2.36	FSA 5	3.01	2.86	FSA 8	5.67	3.15
FSA 3	1.07	6.39	FSA 6	3.16	6.07	FSA 9	6.37	6.61

鑄造歪の除去と組成均質化の目的で、あらかじめ約 1150°C で約 2 hr 焼鈍後炉冷された。その後炉冷合金から直径約 15 mm, 厚さ 5 mm の試片を採取し、エメリー紙 (0 番) 仕上後メタノール、エーテルの順に脱脂洗浄し、乾燥してから酸化した。酸化はいずれもあらかじめ所定の酸化温度に加熱保持した模型エレマ炉の大気中で行なった。700°C, 5 min および 1000°C, 2 min 加熱で試片表面を被覆した初期酸化膜を 1 cc Br₂/50 cc

* 昭和 34 年 4 月 日本金属学会第 44 回講演大会発表

** 東京大学工学部冶金学教室

*** 早稲田大学第一工学部金属工学科

CH₃OH の常温溶液を用いて剝離した後、再びメタノールで洗浄後 Pt ネットに張り約 80~90 kV の加速電子線で透過観察した。

また 1100°C, 7 hr および 1200°C, 3 hr 空気中加熱で合金表面に形成した酸化物スケールの断面組織を光学顕微鏡で観察すると同時に、これを合金表面から機械的に剝離し、約 300 メッシュの粉末として後 X 線ディフラクトメーターによって酸化物の同定を試みた。なお対陰極は Fe を用い Mn でフィルターして、管球電圧および電流をそれぞれ 30 kV, 8 mA とし 2°/min の走査速度で範囲 (2 θ) を 20~95° にとってチャート紙に自記記録させた。

3. 初期酸化膜の観察

(1) 約 1% Si-Al-Fe 系合金 (FSA 1~3)

約 1% Si とともに約 1~6% Al を含有した FSA 1~3 の空気中 700°C および 1000°C 初期酸化膜は、いずれも rhombohedral 型結晶の α -Fe₂O₃ を主体とした酸化物からなり、FSA 2 の 1000°C および FSA 3 の 700°C ならびに 1000°C 酸化膜中には、 α -Fe₂O₃ および Fe₃O₄ など酸化鉄以外に合金表面に接して形成した γ -あるいは α -Al₂O₃ からなる薄膜の存在が認められた (第 2 表)。それに反してこれら Al₂O₃ 皮膜の形成を見

第 2 表 Fe-Si-Al 系合金の初期酸化膜

供試合金	700°C (5 min)	1000°C (2 min)
FSA 1	α -Fe ₂ O ₃ + Fe ₃ O ₄ + SiO ₂	α -Fe ₂ O ₃ + Fe ₃ O ₄ + SiO ₂
FSA 2	α -Fe ₂ O ₃ + SiO ₂	α -Fe ₂ O ₃ + Fe ₃ O ₄ + Al ₂ O ₃
FSA 3	α -Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	α -Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃
FSA 4	α -Fe ₂ O ₃ + SiO ₂	α -Fe ₂ O ₃ + SiO ₂
FSA 5	α -Fe ₂ O ₃ + SiO ₂	α -Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃
FSA 6	α -Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	α -Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃
FSA 7	α -Fe ₂ O ₃ + SiO ₂	α -Fe ₂ O ₃ + SiO ₂
FSA 8	α -Fe ₂ O ₃ + SiO ₂	α -Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃
FSA 9	α -Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	α -Fe ₂ O ₃ + α -Al ₂ O ₃

なかった FSA 1 あるいは FSA 2 の 700°C 酸化初期には、非晶質 SiO₂ 皮膜が α -Fe₂O₃ を主体とした酸化鉄皮膜の内側に合金表面に接して形成していた。すなわち約 1% Si を含んだ Fe-Si-Al 系合金の 700~1000°C 酸化に際しては、Al 含量が約 6% というように多いか、あるいは約 2% 程度でも酸化温度が 1000°C ほどになると合金表面に接して耐酸化性皮膜として Al₂O₃ を主体としたものを形成し、低 Al 含量が酸化温度の低い場合には SiO₂ の非晶質薄膜が耐酸化性皮膜としてその形成を見た。なお初期酸化膜中の Al₂O₃ 皮膜は 700~1000°C ではいまだその結晶もきわめて微細で、回折像の与えた二、三の回折環からその種類が γ -あるいは α -Al₂O₃ かを判別するのは困難であった。

(2) 約 3% Si-Al-Fe 系合金 (FSA 4~6)

約 3% Si と同時に約 1~6% Al を含有した FSA 4~6 の空気中 700°C および 1000°C 初期酸化膜はいずれも α -Fe₂O₃ を主体とした酸化物からなり、FSA 5 の

1000°C および FSA 6 の 700°C および 1000°C 初期酸化膜は酸化鉄以外に合金表面に接して γ -あるいは α -Al₂O₃ 結晶皮膜の形成を見た。またこのように Al₂O₃ 皮膜の形成が電子回折的に検出できなかった FSA 4 の 700°C ならびに 1000°C 酸化膜および FSA 5 の 700°C 初期酸化膜中には α -Fe₂O₃ 皮膜の内層に非晶質 SiO₂ 皮膜の存在が認められた (第 2 表)。

(3) 約 6% Si-Al-Fe 系合金 (FSA 7~9)

約 6% Si と同時に約 1% Al を含有した FSA 7 は 700°C および 1000°C 酸化膜とも、その電子回折透過像は α -Fe₂O₃ 結晶の面間隔に相当する回折環を示し、FSA 1 および 4 と同じく 1% ほどの Al 含有合金では空气中酸化初期において表面には Al₂O₃ 皮膜の成長を認めることができなかった。しかしながら FSA 1 および 4 と同じく α -Fe₂O₃ 皮膜の内側に、合金表面に接して非晶質 SiO₂ からなる薄膜の形成が認められた。FSA 8 においては 700°C および 1000°C 初期酸化膜とも前述各合金と同様 α -Fe₂O₃ を主体とした皮膜からなっていたが、その内側の合金表面に接して 700°C の場合には SiO₂ の非晶質皮膜の、また 1000°C の場合には Al₂O₃ 皮膜の形成が見られた。FSA 9 では 700°C および 1000°C 初期酸化膜が趣きを異にし、700°C の場合には α -Fe₂O₃ を主体としたが、1000°C の場合にはむしろ α -Al₂O₃ を主体とした酸化物からなりたっていた。

すなわち約 1~6% Si と同時に約 1~7% Al を含んだ Fe-Si-Al 系合金はいずれも、700~1000°C 空气中酸化初期に Al₂O₃ 皮膜か、または非晶質の SiO₂ 皮膜という低電気伝導度の耐酸化性皮膜のいずれかによって合金表面が被覆されることが明らかとなった。しかも合金中の Al 含量が 6% 程度では 700°C で、また 2~3% でも 1000°C で合金表面に接して Al₂O₃ 皮膜の生成を見、その際 SiO₂ 皮膜の形成が認められなかったが、これは酸化初期に合金表面が Al₂O₃ 皮膜で緻密に被覆されると、これら皮膜を通しての Si の表面への拡散が著しく抑制されたためと思われる。

4. 高温酸化スケールとその構造

(1) 約 1% Si-Al-Fe 系合金 (FSA 1~3)

FSA 2 を空气中で 1100°C に 7 hr 加熱すると黒色の比較的厚い酸化スケールで被覆され、その外層部を剝離すると内層はスケールの一部溶融した痕跡を示すガラス状皮膜とその内層に赤褐色の薄膜の存在が認められた。このスケールを外層部と内層部に大別して X 線回折した結果が第 1 図であり、またスケール断面組織を写真 1 に示す。本合金は FSA 1 に比して Al 含量が多いにもかかわらず、そのスケール構造は類似して 3 層からなり、内層には 1100°C 酸化ですでに FeO と Fe₂SiO₄ の共晶層が形成され、初期酸化膜 (1000°C) に見出された

第1図 0.82% Si—2.36% Al-Fe 合金の 1100°C 酸化スケールの X 線回折像

写真1 0.82% Si—2.36% Al-Fe 合金を 1100°C で 7 hr 酸化したときのスケール断面 (×140)

Al_2O_3 よりなる特別の耐熱性保護層の形成を認めることができなかった。また本合金の 1200°C, 3 hr 酸化スケールは外層から $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , FeO と Fe_2SiO_4 の共晶の 3 層構造をなし, 1100°C 酸化スケールの場合と類似していた。いずれにしても本合金は Al を含有していない約 1% Si-Fe 系合金と同様の高温酸化挙動を示し, 1100°C 酸化ですでにスケール内層には FeO と Fe_2SiO_4 相の共晶層が形成され, この酸化温度はこれら両相の共晶点 (約 1170°C) 以下の温度であるが, かかる温度での長時間使用は避けるべきである。

しかしながら約 1% Si と同時に約 6% Al を含有した FSA 3 を 1100°C で 7 hr 空气中加熱しても, 合金表面はきわめて薄い赤褐色スケールで被覆され, しかもこの皮膜は合金表面に密着せず剝離しやすいが, その内側の合金表面に接しては干渉色を呈する薄膜の形成を見, すぐれた耐酸化性を示した。この両皮膜を合金表面から剝離して, 全スケールの X 線回折を試みた結果, 合金表面に接しては $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 皮膜が形成され, これが高温での耐酸化性に寄与していることが判明した。したがって酸化鉄スケール層も発達せず, わずかに $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 結晶の混在が認められるのみであった。かかるスケール構造から見ても, FSA 3 のように 6% ほどの Al を含有すれば, Si 含有が 1% でも 1100°C 程度での使用には十分耐えることがわかる。しかし本合金も 1200°C に

3 hr 空气中加熱保持すると, 相当発達したスケール層で被覆され, スケール内層中に FeO 相とともに Fe_2SiO_4 相が生成され, これら両相の共晶点以上の加熱のためスケールが融解して酸化鉄スケールの成長を伴う酸化が著しく促進された。しかも 1100°C 酸化で合金表面に接して形成された $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 皮膜からなる耐酸化性保護層は, 1200°C では認められず, おそらくスケール層の融解により溶解除去されたものと思われる。ただスケール中には Spinel 型酸化物 (FeAl_2O_4) らしきものからなる相の形成が認められるが, FeO , Fe_2SiO_4 両相の形成下でこれら Spinel 層がどの程度合金の耐高温酸化性に寄与しているかは疑問である。

(2) 約 3% Si-Al-Fe 系合金 (FSA 4~6)

3% Si と同時に 1% Al を含んだ FSA 4 の 1100°C, 7 hr 酸化では, 合金表面は黒色の比較的厚化したスケールで被覆され, 約 3% Si-Fe 合金の同条件酸化³⁾ に比してはるかに耐酸化性が劣化したが, これはさきに三島, 相山²⁾ が Fe-Si-Al 系合金の耐高温酸化限界温度が同 Si 含量の Fe-Si 系合金よりもむしろやや低口にあることを認めている事実と類似している。すなわち本合金の酸化スケール層の X 線回折ならびに顕微鏡観察結果, 外層から比較的発達した $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 層および Fe_3O_4 と少量の FeO を含んだ酸化鉄層, ならびに FeO 相と Fe_2SiO_4 相の共晶層が認められ, 約 3% Si-Fe 合金の同条件酸化スケール内層に認められたような SiO_2 ($\alpha\text{-quartz}$ および $\alpha\text{-cristobalite}$) からなる耐酸化性保護層を検出することはできなかった。1200°C, 3 hr 酸化でも本合金のスケール中には FeO とともに Fe_2SiO_4 の生成を見, 耐酸化性は劣化した。

また約 3% Si と同時に約 3% の Al を含有した FSA 5 は FSA 4 ほど 1100°C, 7 hr 酸化でスケールも厚化しなかった。このスケールの X 線回折結果は FSA 4 と異なり, 酸化鉄の存在を示すが Fe_2SiO_4 相の存在を明瞭に示さなかった。しかし 1200°C, 3 hr 酸化ではスケール層が厚化し, そのスケール中には FeO 相とともに Fe_2SiO_4 相の生成を見, しかもこれら両相の共晶点以上のためかスケール層の融解が認められ, Al_2O_3 あるいは SiO_2 などよりなる耐酸化性保護層も検出されなかった。

FSA 6 のように約 3% Si と同時に約 6% の Al を含んだ合金は, 1100°C, 7 hr 空气中加熱でもきわめてすぐれた耐高温酸化性を示し表面が白赤色の薄いスケールで被覆された。その X 線回折結果は微細な $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 結晶の存在を示し, 酸化鉄からの回折像も認められず合金が $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 皮膜により保護されていることを示した(第2図)。写真2はこれら $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 皮膜が合金を被覆しているところである。しかしながら本合金も 1200°C では全くその酸化挙動を異にし, 合金は灰黒色の厚化スケール

第2図 3.16% Si—6.07% Al-Fe 合金の 1100°C 酸化スケールの X 線回折像

写真2 3.01% Si—6.07% Al-Fe 合金を 1100°C で 7 hr 酸化したときのスケールの断面 (×250)

ルで被覆された。その原因は FSA 1~5 と同じくスケール内層に形成した FeO と Fe_2SiO_4 両相の形成とその共晶点以上の加熱によるスケールの融解に基づくことが明らかとなった。

(3) 約 6% Si-Al-Fe 系合金 (FSA 7~9)

約 6% Si とともに約 1% Al を含有した FSA 7 を 1100°C, 7 hr 空気中加熱すると表面が灰色の薄いスケールで被覆され、その内側には茶褐色の皮膜が形成しているが、このスケールを外層部と内層部に大別採取後 X 線回折すると第3図のような回折像が得られる。すなわちスケールは $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と Fe_3O_4 を主体とした酸化物か

第3図 5.82% Si—1.35% Al-Fe 合金の 1100°C 酸化スケールの X 線回折像

らなり、その他本合金の 700°C および 1000°C 初期酸化面に認められた非晶質 SiO_2 皮膜が結晶化して常温では低温型の $\alpha\text{-cristobalite}$ および $\alpha\text{-quartz}$ となっていることを示す一、二の回折線が認められた。本合金が 1100°C の長時間酸化で良い耐酸化性を示す原因はかかる低電気伝導度の SiO_2 皮膜の保護作用による結果であ

ることが判明した。すなわち約 6% ほどの Si を含んだ本合金は同 Si 含量の Fe-Si 系合金と同じ酸化挙動を示し Al 含有の影響は認められない。このように 1100°C ではすぐれた耐酸化性を示した本合金も 1200°C, 3 hr 空気中酸化では試料もその原型をとどめないほど酸化し、スケール層は厚化とともに融解をした。X 線回折結果、スケール外層部からも $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 とともに Fe_2SiO_4 相が検出され、約 6% Si-Fe 合金の同条件酸化スケール³⁾と同じく FeO 相は検出されなかったが、耐酸化性皮膜としての SiO_2 層も消失していた。

また FSA 8 および 9 のように約 6% Si と同時にそれぞれ約 3% および 7% の Al を含有しても、その 1200°C, 3 hr 酸化ではいずれも厚化スケールが形成され耐高温酸化性が改善されなかった。しかもこれらスケール内層にはいずれも FeO とともに Fe_2SiO_4 相が検出され、加熱温度がこれら両相の共晶点以上のためスケール層が融解し耐酸化は劣化することが明らかとなった。すなわち 1~7% Al と同時に約 1~6% Si を含んだこれら Fe-Si-Al 系合金は 1200°C, 長時間空気中加熱ではいずれも Fe-Si 系合金と類似の酸化挙動を示すようになるし、また Fe-Al 系合金の方が Fe-Si 系合金よりも一般に耐高温酸化限界温度が高い²⁾ のであり、FSA 3, 6 あるいは 9 などのように約 6~7% ほどの Al を含んだ合金に Si を添加することは避けるのが賢明のようである。

5. 結 論

約 1~6% Si と同時に約 1~7% Al を含有した 9 種の Fe-Si-Al 系合金について、空気中 700°C および 1000°C で合金表面に形成した初期酸化膜を 1 cc $\text{Br}_2/50$ cc CH_3OH を用いて合金から剝離し電子回折透過観察した。また 1100°C, 7 hr ならびに 1200°C, 3 hr 空気中加熱保持した合金の表面生成スケールを X 線回折と断面組織の顕微鏡観察により究明した。その結果判明した事実を次に列挙する。

(1) いずれの合金も 700°C および 1000°C での空気中酸化初期に合金表面に接して Al_2O_3 か SiO_2 のいずれかからなる酸化膜の形成を認めた。その外層の酸化物は主として rhombohedral 型の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 結晶からなりたっていた。

(2) 約 6% Si-Al-Fe 系合金を除いて約 1~3% Al を含有した合金 (FSA 1~6) には同 Si 含有の Fe-Si 系合金よりも 1100°C 酸化スケールの厚化を見るものがあつたが、これら厚化スケール内層にはいずれも FeO および Fe_2SiO_4 の両相が X 線回折により検出された。すなわち約 1~3% Si-Al-Fe 系合金に 1100°C ですぐれた耐酸化性を与えるには 3% 以上約 6% ほどの Al を添加して、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ よりなる耐酸化性皮膜を合金表面に

形成させる必要がある。

(3) 約 6% Si-Al-Fe 合金 (FSA 7) は 1100°C ですぐれた耐酸化性を示したが、これは SiO₂ 皮膜の保護作用によることが判明した。また約 1~3% Si-6% Al-Fe 系合金 (FSA 3 および 6) が 1100°C で良い耐酸化性を示した原因は合金表面を被覆した α -Al₂O₃ 皮膜に基づいていた。

(4) 本研究に用いた Fe-Si-Al 系合金は、いずれも 1200°C, 3 hr 空気中加熱により厚化したスケールで被覆されたが、これら耐酸化性劣化の原因は Fe-Si 系合金の場合と同様、FeO および Fe₂SiO₄ 両相の生成と、共晶点 (約 1170°C) 以上の加熱によるスケール層の融解

と、それに伴う SiO₂ あるいは Al₂O₃ などからなる耐酸化性皮膜の融解消失に基づくことが明らかとなった。

(5) 約 6% Al-Fe 合金ではその耐高温酸化限界温度が約 1300°C 以上にあり²⁾、FSA 3, 6 および 9 のように約 6~7% Al を含んだ合金に約 1~6% Si を同時に添加することは、1200°C での空气中酸化が著しく進行するところから、耐高温酸化性に対してむしろ有害で避けるのが賢明である。(昭和 34 年 9 月 8 日受理)

文 献

- 1) E. Scheil & K. Kiwit: *Arch. Eisenhüttenw.*, 9, 405 (1936)
- 2) 三島, 相山: 鉄と鋼, 36, 184 (1950)
- 3) 相山, 中山: 日本金属学会誌, 23, 468 (1954)

技術トピック

油田用管類の応力腐食亀裂

油田で起る応力腐食亀裂には 2 種類ある。Sour Oil によるものと Sweet Oil によるものである。これを防ぐには次の 3 方法が考えられる。(1) 応力腐食亀裂を起さない材料の使用。(2) 応力腐食亀裂を生ずる材料を用い応力および硬度を亀裂を発生しない限度内で使用する。(3) 環境の性質を変える。鋼材で応力腐食亀裂を生じないものはないので第 1 の方法はだめである。第 3 の方法としては抑制剤の添加があるが実用的でない。ゆえに第 2 の方法すなわち各種鋼材の各種環境における応力腐食亀裂を生じない硬度—応力の限度を探究することが大切である。従来は磨いた Beam 試験片を用いて試験が行なわれていたが、この方法では硬度—応力の限度を決定するには成績のバラツキが多くて不適である。今回の試験ではノッチをつけた O リングを用い隙間の大さによって応力を加減した。この方法では成績の再現性がきわめて良い。Sour Oil に対する試験のため歪を弾性限度の 100, 80, 60, 40, 20, 10% (変形率と呼ぶ) の 6 種とし各変形率ごとに 4 枚の試験片を用い H₂S 飽和 (3,000 ppm) の 5% 食塩水に浸漬して亀裂発生までの時間を計測した。使用材料は N-80 (0.46 C, 1.0 Mn, 0.2 Mo) で硬度は Rockwell C 33~35 である。変形率 20, 10% のものでは破壊しなかった。成績を次図中に示す。次に N-80 と J-55 (0.45 C, 0.7 Mn, <0.1 Mo) に各種の熱処理を行なったものを各種の変形率のもとに飽和 H₂S 食塩水中に浸漬して硬度—応力限を求めた。亀裂を生じない限度は硬度 37 のとき変形率 20% 以下, 硬度 31 のとき変形率 60% 以下, 硬度 23 以下ではいかなる応力でも腐食亀裂は生じない。Sweet Well で故障を起す原因について調査したところ応力腐食亀裂を生じた油田では必ず微量でも H₂S が検出され、

H₂S が検出されないものでは他に種々の化合物が含まれていてもあるいはその液中で材料を陰極として通電しても故障を生じないことが明らかとなった。それで H₂S の濃度と応力腐食亀裂の関係を調査するため H₂S 50 ppm, 15.2 ppm およびそれ以下でノッチ付 O リング試験を行なった。その成績は上図に示した。図に明らかのように H₂S の含量 15.2 ppm あるいはそれ以下で変形率 40% でも応力腐食亀裂を発生する。

R. L. McGlasson & W. D. Greathouse: *Corrosion*, 15, No. 8, 437~442 (1959) Aug. (E. F.)

採油用海上作業台が示すメキシコ湾海上の炭素鋼の腐食度

最近メキシコ湾の海上に設けられた石油採取用作業台の 9 年ほど経過しているものを精しく調べた。その結果、その 24" 外径の管柱の腐食速度は平均水面から 0.5~1.5 ft 上方で最低値の 0.002 in/yr を示し (0.5 ft 下部は 0.005 in/yr) 9.5~10 ft 上部で最大値の 0.21 in/yr (11.5 ft 上方では 0.017 in/yr) を示すことが判明した。

D. Patterson: *Corrosion*, 15, No. 8, 103 (1959) Aug. (M. H.)