

鐵及鐵合金の高温酸化に関する研究

(日本鐵鋼協會第 28 回講演大會講演 昭17. 10 於東京)

三 島 德 七*
 梶 山 正 孝*

DIE FORSCHUNG UEBER DIE VERZUNDERUNG DES EISENS

Tokusiti Misima, Kôgakuhakusi, und Masataka Sugiyama

ZUSAMMENFASSUNG:—Die Verzunderung von Armcoeisen ist folgendermassen untersucht worden:

1) Es ist nachgewiesen, dass beim A_2 Umwandlungspunkt und etwa 1140°C die Sprünge in der Geschwindigkeit der Luftoxydation von Eisen eintreten.

2) Den Aufbau der Oxydhäute, die bei der Oxydation von Eisen mit Luft, Sauerstoff, Kohlen-säuregas und Wasserdampf entstehen, beobachteten die Autoren durch Mikroskop und Röntgenstrahlen, und betrachteten zugleich über die Wachstumsgeschwindigkeit des Schichtdickes.

3) Am Anfang der Oxydation von Metallen, waren Phasengrenzreaktionen und Diffusion gleichzeitig zeitbestimmend, und ist ein Zeitgesetz folgender Form zu erwarten:

$$(\Delta\xi/l) f(\Delta\xi) + (\Delta\xi^2/\kappa) \{1 - f(\Delta\xi)\} = t$$

Diese Formel wurde für die Eisenoxydation mit Luft behandelt.

4) Die Einwirkung von Rissen und Abschwellung des Zunders auf die Verzunderung wurde geforscht.

内 容

- I 緒 論
- II 實驗方法
- III 鐵の特殊温度附近に於ける高温酸化
- IV 鐵の酸化物被覆の構造に関する觀察
- V 酸化物被覆各層の成長速度の測定結果
- VI 酸化物層の成長速度に就いての考察
- VII 酸化物被覆の金属面よりの剝離の影響
- VIII 總 括
- IX 文 獻

I. 緒 論

鐵及び鐵合金の高温酸化に関する研究報告は過去に於て數多見られ、酸化速度或ひは酸化機構に就いてかなり解明されてゐる。然し乍ら高温酸化現象はかなり複雑なる過程により行はれるのであつて、殊に金属表面に生成される酸化物被覆は酸化条件により大に影響される。又比較的長時間に渉る高温酸化による増量の測定に際しては、酸化物被覆の加熱中に於ける剝落等を懸念する必要がある。従來の高温酸化増量の測定結果が必ずしも一致を見てゐない様である。著者等は比較的短時間の高温酸化増量を鐵及び鐵合金に就いて測定し、各温度に於ける酸化量を觀測し、特に酸化物被覆の構造と關聯せしめて考察を加へた、本報告に於ては専らアームコ鐵に関する研究結果を掲載する次第である。猶本研究は日本學術振興會第5小委員會の援助の下

に成されたものであることをこゝに明記し、同委員會に對し深謝する次第である。

II. 實 驗 方 法

アームコ鐵の高温酸化量測定用の試片としては徑約 5 mm, 長さ約 30 mm 程度の大いさのものとし、表面をエメリー紙 03 迄研磨した。高温酸化増量は熱天秤又は化學天秤を使用した。空氣中に於ける高温酸化の場合は爐内の石英管(内徑 40 mm)中に CaCl_2 にて乾燥した空氣を毎 mn 約 50 cc の割合で送入せしめた。炭酸ガス中の高温酸化に際しては、キツブ装置にて發生せしめた CO_2 ガスを硫酸銅水溶液及び炭酸加里水溶液にて洗滌し、 CaCl_2 にて乾燥したものを毎 mn 30~40 cc の割合で石英管内に送入した。水蒸氣中での高温酸化に於ては、水蒸氣をフラスコで發生せしめ、豫熱して石英管内に導いた。酸素中の實驗では、酸素ガスを二酸化マンガと鹽素加里の混合物を加熱して發生せしめ、苛性曹達にて洗滌して CaCl_2 により乾燥せしめ石英管内に送入した。その送分量は同じく毎 mn 30 cc 程度である。

III. アームコ鐵の特殊温度附近 に於ける高温酸化

鐵の高温酸化に関する研究は従來數多見られ、比較的近年に於ける主なる報告は Fischbeck 並びに Salzer¹⁾, A. Portevin 並びに共同研究者²⁾, Pfeil 並びに Winterbottom

* 東京帝國大學冶金學教室

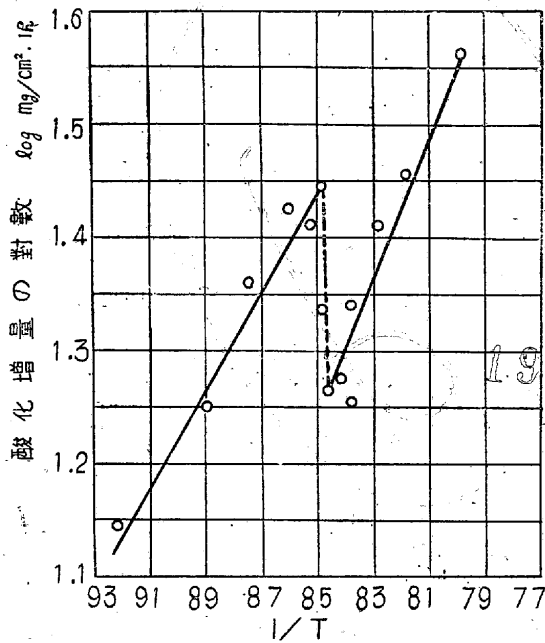
3) 等に依るものがある。これらの諸研究により、高温酸化反応速度及び生成される酸化物被覆の構造に就いて大體明かにされたが、細目に涉つて明瞭になつたとは未だ言ひ難い。

A₃ 變態點に於て高温酸化速度に異常的變化の存在することを最初に見出したのは Pickenson⁴⁾ であるが、更に Fischbeck¹⁾ 等は各種酸化性氣體中に於て、該變態點に於て酸化速度の飛躍的變化のあることを明らかにした。然し乍ら空氣中に於ける彼の高温酸化曲線は Hatfield⁵⁾ の測定數値を用いたものであり、A₃ 點に於ける高温酸化速度の飛躍的變化は餘り明瞭ではない。著者等は空氣中にてアームコ鐵を高温酸化せしめた所、A₃ 點附近に於て、高温酸化増量

アームコ鐵の高温酸化反應が進行すると説明した。一般に金屬酸化物は半導體であり、電子傳導性を有し、又高温に於て格子缺陷を有することを考慮すれば、Wagner の高温酸化理論は正しいと信ぜられるが、未だ直接的證明となるべき實驗は見當らない。酸素イオンの半径は鐵イオン半径に比較して大であり、従つて酸化物中に於ける酸素イオンの擴散能は無視すべきものである。

鐵の變態が高温酸化速度に影響を及ぼすに際して、その原因の存する反應過程としては鐵金屬と酸化鐵との界面に於ける反應が擧げられる。即ち前述の高温酸化理論によれば、鐵金屬と酸化鐵との界面に於て、鐵金屬より離脱した鐵原子は Fe⁺⁺ イオンと電子に分離して、鐵酸化物 (FeO 相) 層中に移動する筈である。その場合に鐵原子が金屬結晶格子より離脱する場合にエネルギーを必要とし、該エネルギー量の小なる程この界面に於ける反應過程が容易に、従つて速に進行し得ると考へられる。

α鐵が γ 鐵に變態する場合に、鐵結晶の空間格子型は Γ'' 型より Γ' 型に變化するは言ふ迄もないが、變態點近傍の溫度に於ける Γ'' 及 Γ' の兩結晶を成す鐵原子の自由エネルギーを比較すると、Γ'' 型の鐵原子の自由エネルギーは Γ' 型のそれに比して小なることは容易に想像される所である。従つて前述の理由により、鐵金屬面と酸化鐵との間の界面反應速度は α 鐵に於ける方が γ 鐵に於ける場合より大である筈であり、換言すれば高温酸化速度も亦 α 鐵

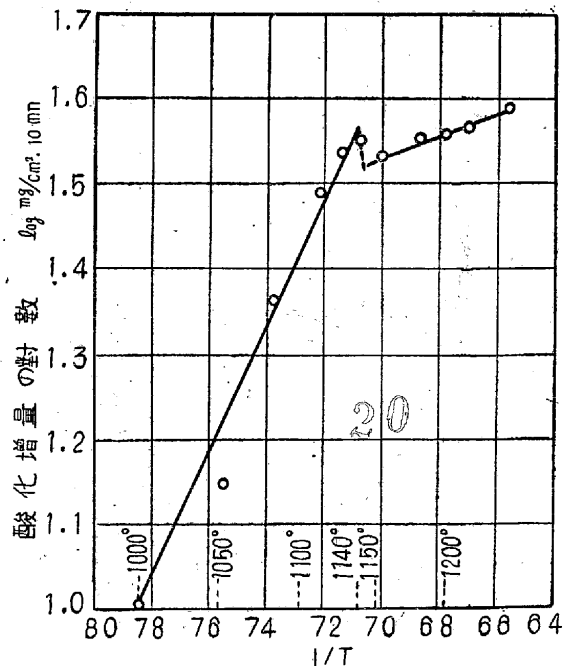


第1圖 A₃ 點附近の溫度に於けるアームコ鐵の高温酸化増量 (1h)

の明かなる飛躍的變化を確認したので、その結果を第1圖に掲げることとする。

この圖より明かなる如く、アームコ鐵の α→γ 變態により高温酸化速度は飛躍的に低下する。何故に飛躍的變化が變態點に於て生ずるかを考察するには、先づアームコ鐵の高温酸化過程の機構を考慮する必要がある。

金屬の高温酸化反應の機構は Wagner⁶⁾ により明快に説明された。彼は液態硫黃と銀との高温反應に於て、銀表面に生成された硫化銀層中を Ag⁺ イオンと電子とが擴散移行することにより、反應が進行することを結論し、金屬の高温酸化反應の過程に就いても、今の場合と同義的に解釋し、酸化物層中を鐵イオンと電子とが移行することにより



第2圖 1140° 附近の溫度に於けるアームコ鐵の高温酸化増量 (10min)

が γ 鐵に變態することにより、飛躍的に低下する譯である。

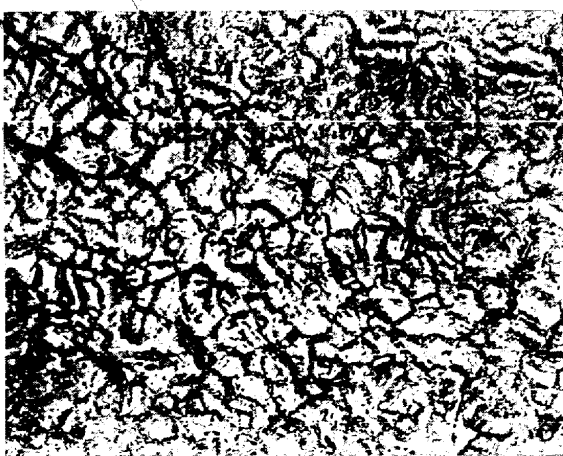
先に早矢仕氏⁷⁾は、1137°C 附近に鐵の化學的變態點が存在し、該溫度附近に於て窒素或ひは酸素の吸収量に飛躍的變化があることを報告した。この現象は鐵の高温酸化と密接なる關係があるものと著者は考へ、該溫度附近に於ける酸化増量 (Δm) を繰返し測定し、それらの平均値を曲線に示すと第2圖の如くなつた。この圖は $\log(\Delta m)$ と $1/T$ とで表はしてあるが、約 1140° 以下の溫度に於ては、かなり急なる傾斜を有する直線を呈するが、1140° を越えると直線の傾斜は急激に緩慢となる。かくの如く 1140° 附近に於て、高温酸化量の溫度係數は飛躍的變化を呈する。而してこの飛躍的變化の原因を考察するに、A₃ 點の場合の如く鐵の結晶の對稱的變化は認められないのであるから、寧ろ酸化物被覆自身の變態を假想し、これにより酸化物被覆層内の擴散性の突然變化を説明すべきであると推察されるが、未だそこ迄實驗が行き届いてゐないことを遺憾とする。

IV. 鐵の酸化物被覆の構造に関する觀察

アームコ鐵を高温酸化せしめる際、金屬表面に生成される酸化物被覆の外観並びに内部の構造に就いて説明する。

a. 酸化物被覆表面の外観：—

空氣又は酸素の如き氣體中にてアームコ鐵を高温酸化せしめるとき生成される酸化物表面を觀察すると、比較的平滑なる面を呈する部分と皺曲狀をなす部分とがある。前者は灰白色で或程度光澤を有し、後者は黒灰色で光澤は全く無い。平滑なる表面部は被覆物下の金屬面と密着してゐて



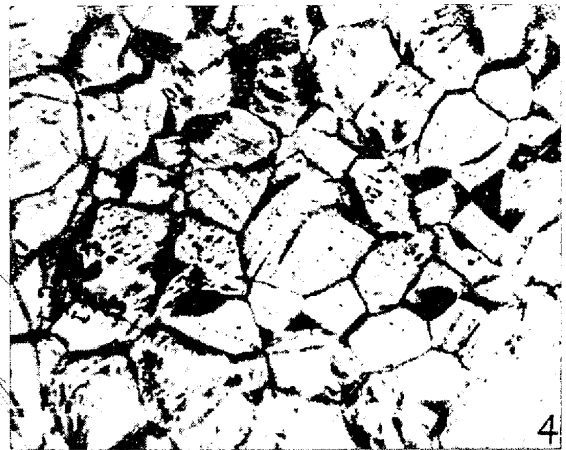
第3圖 空氣中にて高温酸化 (1000° にて 2h) せしめた場合のアームコ鐵の酸化物被覆表面の一部
但し金屬部と密着しつゝ發達せしもの (× 500)

厚く發達し、皺曲狀を呈する部分の被覆は金屬面より剝離してゐ、且 その厚さが薄い。この事柄の説明は第7節に詳述する。

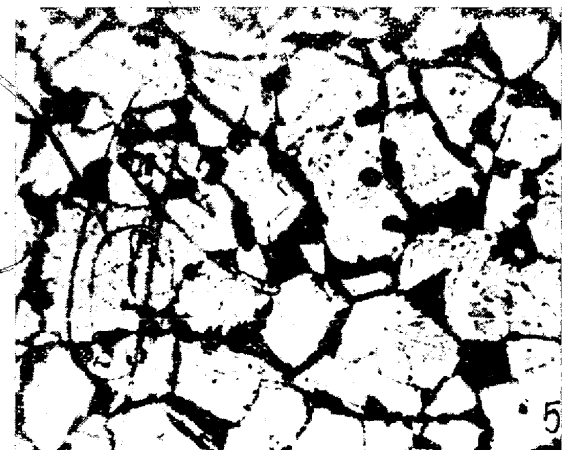
金屬面と密着しつゝ成長せる部分の酸化物被覆の表面は前述せし如く平滑であるが、これを顯微鏡下に觀察すると、第3圖に示す如く、龜甲狀に結晶が相並んでゐる。

次に炭酸ガス中にてアームコ鐵を高温酸化せしめると、酸化反應の経過と共に、酸化物被覆表面の結晶粒が著しく發達し、美麗なる外観を呈するに至る。

又高温水蒸氣中にて鐵を酸化せしめても、炭酸ガス中に於ける如く、酸化物被覆表面に結晶粒が大きく發達し、石垣式に見える。即ち第4圖及び第5圖はそれぞれ炭酸ガス



第4圖 アームコ鐵を炭酸ガス中にて高温酸化 (1000° にて 2h) せしめた場合の酸化物被覆表面 (× 40)



第5圖 高温水蒸氣 (1000°) 中にてアームコ鐵を (2h) 酸化せしめた場合の酸化物被覆の表面 (× 40)

或は水蒸氣中にてアームコ鐵を高温酸化 (1000° にて 2h) せしめた場合の酸化物被覆の外観である。第5圖の水蒸氣中で高温酸化した場合は、正八面體の結晶面と思はれる面 (微斜面が發達してゐて明かとは言ひ難い) がよく發達してゐる。

酸素中にて高温酸化せしめた場合は空気中に於ける場合と殆ど表面の外観に差異はない。

酸化物被覆断面の顕微鏡的並びにX線の観察： 高温酸化により生成された鐵の酸化物被覆の構造に関しては既に Pfeil⁸⁾, Bozorth⁹⁾, Jominy¹⁰⁾, Fischbeck¹¹⁾ 等の研究がある。これらの諸報告を要約すれば、空気中に於て生成された酸化物被覆は3層から成り、外表面より Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO の各層の順に成つてゐる。著者は更に詳細に観察し、各層の厚さ、構造等に関して得られた結果を次に述べることにする。

空気中にて得られた鐵の酸化物被覆の断面の顕微鏡寫眞は Pfeil, Scheil 等の報告に見られるが、該断面の構造は酸化物被覆の生成条件により幾分差異が認められる。即ち金屬面と密着しつゝ成長した部分は内層が著しく發達するが、高温酸化の中途にて剝離せる部分は外層が發達して來る。第6圖は密着しつゝ成長せる酸化物被覆の断面寫眞で



第6圖 空気中にて鐵を高温酸化 (1000°×2h) せし場合の酸化物被覆断面(×150)

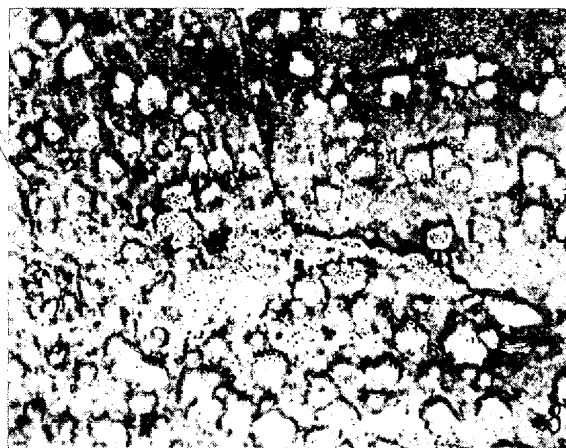
あり、内層は著しく厚く、例へば 1000°にて 1h 酸化した場合には内層は全體の厚さの約 90% を占める。又最外層は極めて薄く、被覆層全體の厚さの約 2% 程度に過ぎない。然るに酸化中途にて金屬面と剝離せし部分に於ては、外層及び最外層がよく發達し、第7圖に示す如くである。何れも 1000°にて 2h 高温酸化せしめたものである。

酸化物被覆断面の研磨面を見ると、前述した如く、明かに3層より成ることが判るが、最外層は最も光の反射能が強く、外層これに次ぎ、内層の素地質部が最も反射能が弱い。前掲の第6圖並びに第7圖に示す酸化物被覆には何



第7圖 第6圖のものと同一条件にて高温酸化せし場合に、剝離した部分の酸化物被覆断面(×100)

れも、高温酸化後爐外に取出して、常温空気中にて冷却せしめたものである。これらの内層を見ると粒狀晶の析出してゐるのが認められる(第8圖参照)。但し金屬面に近い部



第8圖 第6圖に示した酸化物被覆の内層の一部(×900)

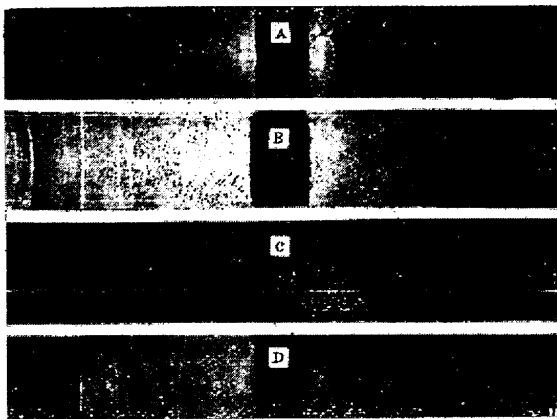
分は均質である。この粒狀晶の色澤は外層のそれと一致してゐるから、外層を成すものと同一物質と認められる。内層部は柱狀結晶より成り(鍍金層と似てゐる)。粒狀晶の析出は該結晶粒界に比較的多く存在する。

次に前同様にアームコ鐵を 1000°にて 2h 高温酸化せしめた後、水中急冷した場合の酸化物被覆断面を観察すると、内層は均質で、析出粒は見られない。従つて高温にあつては内層部は均質である筈である(第9圖参照)。



第9圖 第6圖のものと同条件にて高温酸化せしめた後水中急冷した場合の酸化物被覆断面 (×150)

酸化物被覆の室内空気にて冷却したもの及び、水中急冷せしめたもの兩種を、夫々粉末にし、磁石に強く吸引せられるものと、然らざるものとに分離し、X線粉末寫眞を撮ると次の如き結果が得られた (第10圖参照)。



第10圖 空気中の高温酸化により生成された酸化物被覆の X 線粉末寫眞

- A : 空気中冷却, 磁石に強く吸引されたもの。
- B : 空気中冷却, 磁石に吸引されざるもの。
- C : 水中急冷, 磁石に強く吸引されたもの。
- D : 水中急冷, 磁石に吸引されざるもの。

FeO 相が磁石に強く吸引された粉末試料中に僅少量含有されるのは、粉末の磁氣的分離の不安全なことによる。而して磁石により強く吸引される粉末試料の量の割合は、

第 1 表

種	類	主成分	副成分
空気中にて冷却せるもの	磁石に強く吸引したもの	Fe ₃ O ₄	FeO
	然らざるもの	FeO	Fe ₂ O ₃
水中急冷したもの	磁石に強く吸引したもの	Fe ₃ O ₄	FeO
	然らざるもの	FeO	Fe ₂ O ₃

備考 * Fe₂O₃ の干渉線は極めて弱い。

水中急冷した場合よりも空気中冷却の方が大である。又 Fe₂O₃ 相の線は何れの場合も弱い。これらの結果より最外層は Fe₂O₃ 相、外層及び内層中の析出晶粒は Fe₃O₄ 相、内

層の素地部は FeO 相より成ることが確認される。

高温酸化後、常温空气中にて冷却したアームコ鐵の酸化物被覆内層は、前述の如く、FeO 相の素地部と Fe₃O₄ 相の析出粒から成る。FeO 相は 575° 以下にては不安定であり、平衡状態では Fe と Fe₃O₄ とに分解する筈である。が、この反應はかなり遅いもので、空气中冷却では起り得ないものと考へられる。酸化物被覆内層中に Fe₃O₄ 相の析出する機構としては次の如く考察したい。

FeO 相はイオン型結晶で、高温にては Schottky 型の格子缺陷を有し、即ち Fe⁺⁺ の不在格子點が存在し、FeO 相は化學量論的組成を示さないで、金屬不在を呈する。この Fe⁺⁺ 不在格子點の濃度は FeO 相の外層に近い程大である。Fe⁺⁺ イオンの不在により、結晶として電子的中性を保持する爲に、それに對應して Fe⁺⁺⁺ イオンが存在しなくてはならぬ。この Fe⁺⁺⁺ イオンが低温になると過剰になり、Fe⁺⁺, Fe⁺⁺⁺, O⁻ より成る Fe₃O₄ 相が生成され、FeO 相中に析出して來るものと考へられる。

高温酸化後、其の儘試料を爐中にて徐冷せしめると酸化物被覆の構造が又異なるのである。即ち第11圖に於て、



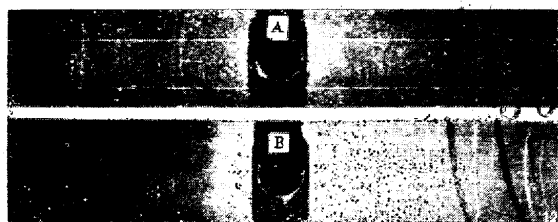
第11圖 アームコ鐵を 1000° にて 2h 高温酸化せしめその後爐中冷却した場合の酸化物被覆の断面 (×250)

1000° にて 2h 高温酸化物被覆の断面を示す。この圖に明かなる如く Fe₂O₃ 相 (最外層) 及び Fe₃O₄ 相 (中間層) が厚く發達し、内層は Fe₃O₄ 相より成る素地部と紐狀に残存せる FeO 相とから成る。

この場合に於ては爐中放冷である爲 575° 附近に於ける FeO の分解反應が行はれ、FeO が Fe₃O₄ と Fe とに分解

し、この Fe は更に酸化して Fe_3O_4 となる爲、内層に於ては FeO 相の大部分が結局 Fe_3O_4 相になつたものであると考へられる。

次に炭酸ガス中にて高温酸化せしめると、空氣又は酸素氣中に於ける場合と異なり、酸化物被覆は2層から成り、内層は FeO 相、外層は Fe_3O_4 相である。CO₂ 中にて 1000° 2h 高温酸化せしめた後水中急冷したアームコ鐵の酸化物被覆を粉末にし、磁石に吸引するものと、然らざるものに分離してX線粉末寫眞を撮ると、第 12 圖に示す如く、前

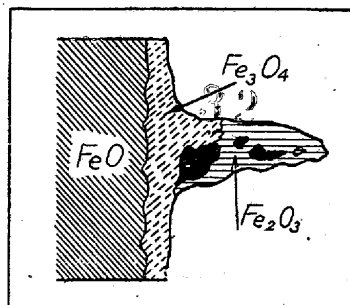


第 12 圖 CO₂ 中にて高温酸化 (1000°×2h) せしめたアームコ鐵の酸化物被覆試料の粉末寫眞 A: 磁石に強く吸引されたもの、B: 磁石に吸引されなかつたもの



第 13 圖 炭酸ガス中に於て、アームコ鐵を 1000°, 2h 高温酸化させた場合の酸化物被覆の断面 (×250)

者は FeO 相と Fe_3O_4 相との混合であり、後者は FeO 相より成ることが判る。又第 13 圖に炭酸ガス中にて高温酸化せしめたアームコ鐵の酸化物被覆断面を示す。この程度高温酸化せしめた場合には表面に美麗なる結晶 Fe_3O_4 が能く發達することは前述の如くであるが、その結晶断面を仔細に觀察すると、結晶尖端部には Fe_2O_3 相が存在することが判る。従つて Fe_2O_3 相は層狀には發達しないが、全く生成されない譯ではない。第 14 圖はその 1 例である。



第 14 圖 Fe_3O_4 結晶の尖端部に Fe_2O_3 相が局部的に生成されたる所を示す

但しこの Fe_2O_3 相は高温酸化後、試料を空氣中にて冷却する時に生成されたものと考へられる。

高温水蒸氣中に於ても高温炭酸ガス中と同様にアームコ鐵の酸化物被覆を發生し、内層 FeO と外層 Fe_3O_4 相

との 2 層より成り、又局部的に極めて薄く Fe_2O_3 相が見られることがある。第 15 圖は 1000° の水蒸氣中にて 2h 高



第 15 圖 水蒸氣 (1000°) 中にてアームコ鐵を 2h 高温酸化せしめた場合の酸化物被覆断面 (×60)

温酸化せしめた場合のアームコ鐵の酸化物被覆の断面を示す。この場合に於ては FeO 相が著しく厚く發達し、酸化物被覆全體の厚さの約 97% を占める。又高温水蒸氣中に於ては高温酸化速度が酸素ガス中に於けるよりも大であるが、酸化物被覆の厚さの成長も著しく速かであることは次節にて述べる如くである。

V. 酸化物各層の成長速度

金屬表面の高温酸化により生成される酸化物被覆の厚さ $\Delta\xi$ の成長速度に関しては G. Tammann¹²⁾ の拋物線法則がある。

$$\frac{d\Delta\xi}{dt} = \frac{k}{\Delta\xi} \text{ 或ひは } (\Delta\xi)^2 = 2kt \dots\dots (1)$$

但しこの場合に於ては酸化物の容積が相當する金屬のそれよりも大であり、酸化物被覆が緻密に金屬表面を被ふものとする。

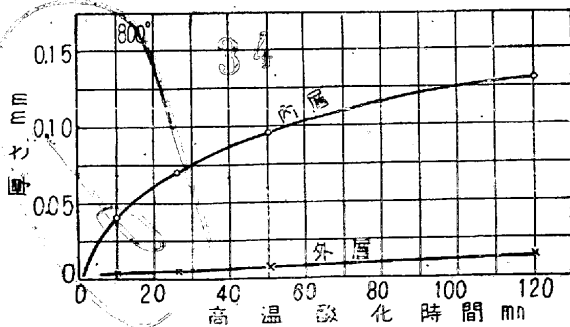
酸化物被覆が極めて薄い場合、即ち高温酸化の初期段階に於ては、成長速度が拋物線法則によれば無限大に近くなる筈であるが、かゝることはあり得ず、この初期段階に於て酸化物被覆の成長速度を律する因子は化學反應速度であつて、擴散速度ではない。又拋物線法則の根據は單一層より成る酸化物被覆に置いてあるのであつて、空氣中に於ける鐵の高温酸化の如く3層から酸化物被覆が成る場合には再検討する必要がある。

著者等は鐵の高温酸化により生成される酸化物被覆の各層の厚さの成長速度を別々に測定して見た。

800°, 1000°, 1200° の各温度の空氣中に於てアームコ鐵を酸化せしめ、酸化物被覆各層の成長速度を調べると、第1表並びに第16圖乃至第18圖に掲げる如き結果が得ら

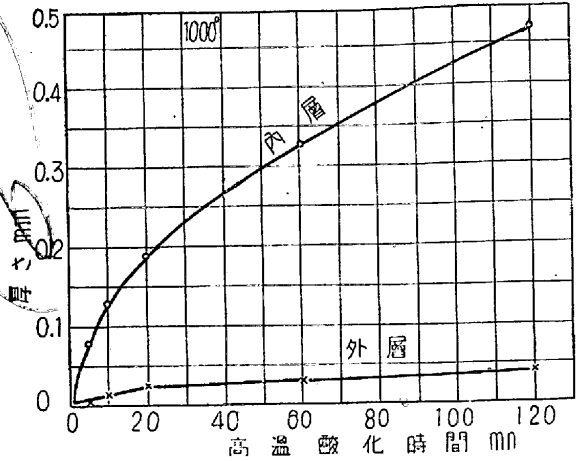
第1表

温度 °C	酸化時間 mn	酸化物被覆各層の厚さ mm		
		内層FeC	外層Fe ₃ O ₄	最外層Fe ₂ O ₃
800	10	0.04	<0.005	—
	26	0.070	<0.005	—
	50	0.095	<0.005	—
	120	0.13	0.005	—
	240	0.175	0.005	—
1000	5	0.08	0.005	—
	10	0.13	0.015	—
	20	0.19	0.025	0.002
	60	0.33	0.030	0.005
	120	0.47	0.040	0.005
1200	5	0.145	0.045	0.005
	10	0.20	0.05	0.01
	20	0.30	0.06	0.01
	60	0.55	0.085	0.02
	120	0.76	0.12	0.03

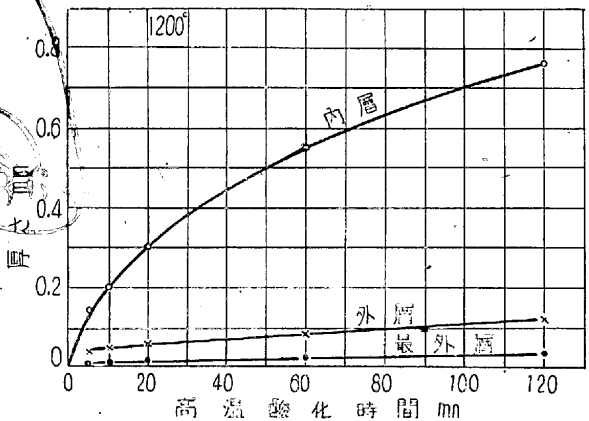


第16圖 800° 空氣中に於ける酸化物被覆の各層の成長曲線

れた。酸化物被覆の構造は、前節にて述べた如く、金屬面と密着せる部分と剝離せる部分とでは異なるのであるが、こゝに掲げる測定値は、金屬部と密着しつつ順調に成長した部分の酸化物被覆各層の厚さの平均値である。800° に於



第17圖 1000° 空氣中に於ける酸化物被覆の各層の成長曲線



第18圖 1200° 空氣中に於ける酸化物被覆の各層の成長曲線

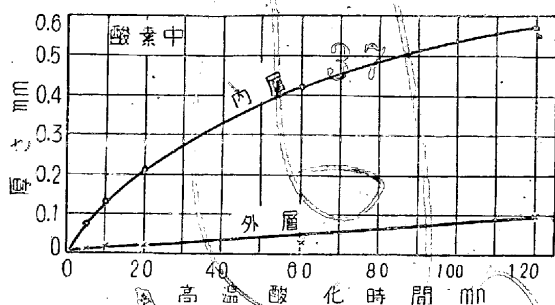
ける2h程度の酸化では最外層のFe₂O₃相の厚さが極めて薄く、顯微鏡的測定は不可能であつた。

次に空氣以外の酸化性氣體、即ち酸素、炭酸ガス、水蒸氣中に於てそれぞれ高温酸化せしめた場合の酸化物被覆の各層の成長の模様を験べると、第2表並びに第19圖乃至

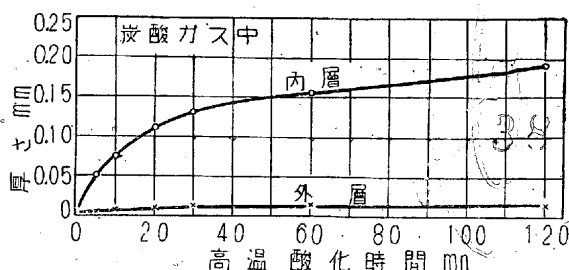
第2表

酸化性氣體の種類	酸化時間 mn	酸化物被覆各層の厚さ mm		
		内層FeO	外層Fe ₃ O ₄	最外層Fe ₂ O ₃
酸素ガス	5	0.07	0.01	—
	10	0.13	0.015	—
	20	0.21	0.02	0.005
	60	0.42	0.04	0.005
	120	0.57	0.10	0.03
炭酸ガス	5	0.05	0.005	—
	10	0.075	0.01	—
	20	0.11	0.01	—
	30	0.13	0.015	—
	60	0.155	0.015	—
	120	0.19	0.015	—
水蒸氣	5	0.065	0.005	—
	10	0.125	0.01	—
	20	0.22	0.01	—
	60	0.49	0.015	—
	120	0.79	0.035	—

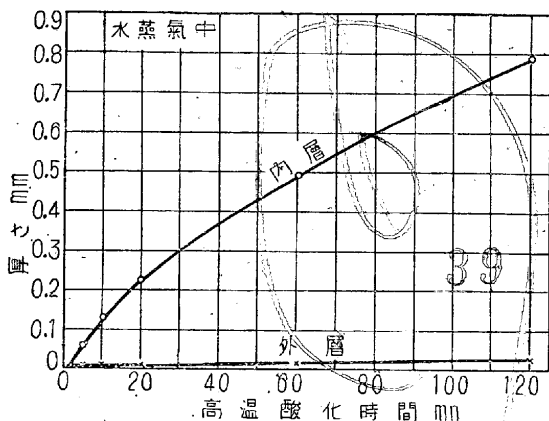
第 21 圖に示す如くである、但し酸化速度は何れも 1000°
である。



第 19 圖 酸素(1000°)中にてアームコ鐵を高温酸化せしめた場合の酸化物被覆各層の成長曲線



第 20 圖 炭酸ガス(1000°)中にてアームコ鐵を高温酸化せしめた場合の酸化物被覆各層の成長曲線



第 21 圖 水蒸氣(1000°)中にてアームコ鐵を高温酸化せしめた場合の酸化物被覆各層の成長曲線

VI. 酸化物層の成長速度に就いての考察

高温酸化の初期に於て、金属表面の酸化物被覆の厚さが極めて薄い場合には、前述の如く抛物線法則には従はない。即ち擴散速度が大となり、金属と酸化物との間の界面反應速度が擴散速度より小となると界面反應速度が高温酸化速度を律する様になる。この界面反應速度は一定温度に於ては一定値を示す。酸化物被覆の厚さが殆ど零に近い場合には、高温酸化速度は界面反應速度に支配される筈である。即ち

$$\Delta\xi = kt \dots\dots\dots(2)$$

然し乍ら、僅か厚さが増すと、高温酸化速度は界面反應と擴散速度の兩者に關係すると考へられるから次の如く表はせばよい。

$$\frac{\Delta\xi}{l} f(\Delta\xi) + \frac{\Delta\xi^2}{k} (1-f(\Delta\xi)) = t \dots\dots(3)$$

$f(\Delta\xi)$ は高温酸化速度に及ぼす界面反應速度の作用因子であつて、 $1 \geq f(\Delta\xi) \geq 0$ である。

(3) 式を $\Delta\xi$ で除せば、

$$\frac{f(\Delta\xi)}{l} + \frac{1-f(\Delta\xi)}{k} \cdot \Delta\xi = \frac{t}{\Delta\xi} \dots\dots(4)$$

$$\frac{d\left(\frac{t}{\Delta\xi}\right)}{d(\Delta\xi)} = \frac{1-f(\Delta\xi)}{k} \dots\dots(5)$$

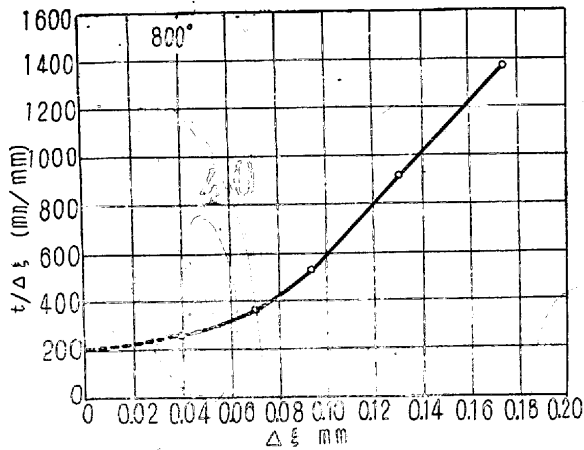
$\Delta\xi \rightarrow 0$ のとき $f(\Delta\xi) \rightarrow 1$ で $(t/\Delta\xi) - (\Delta\xi)$ 曲線は $\Delta\xi$ 軸に平行となり、又 $\Delta\xi$ が或値 $\Delta\xi_0$ 以上に於ては抛物線法則が成立し、 $f(\Delta\xi) = 0$ で、 $(t/\Delta\xi) - (\Delta\xi)$ 曲線は直線になる。この $\Delta\xi_0$ の値をとゞでは臨界厚さと言ふことにする。酸化物被覆の厚さが臨界厚さに達する迄に $f(\Delta\xi)$ は 1 から 0 に變化する。

今、アームコ鐵を 800°, 1000°, 1200° の乾燥空気中に於て高温酸化せしめた場合の、酸化物被覆内層に就いて $t/\Delta\xi$ の値を求め、 $(t/\Delta\xi) - (\Delta\xi)$ 曲線を作ると第 3 表並びに第 22 圖乃至第 24 圖の如くなる。本結果により k 値及び外挿法により l 値を求めると第 1 表の如くなる。

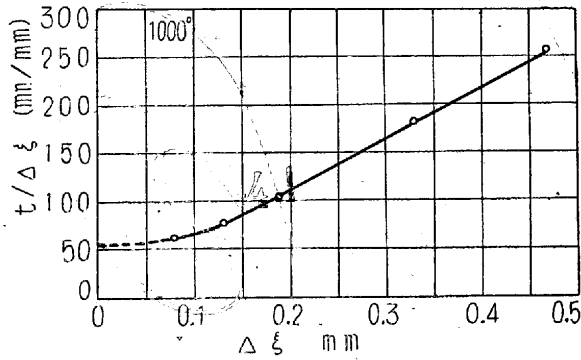
第 3 表

温度°C	$k(\text{mm}^2/\text{mn})$	$l(\text{mm}/\text{mn})$
800°	0.95×10^{-4}	4.75×10^{-3}
1000°	1.89×10^{-3}	1.84×10^{-2}
1200°	6.85×10^{-3}	5.5×10^{-2}

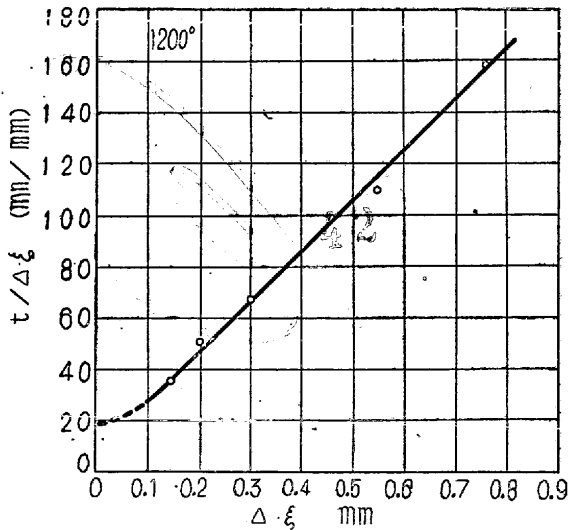
温度°C	t min	$\Delta\xi$ mm	$t/\Delta\xi$ mn/mm
800°	10	0.04	250
	26	0.07	372
	50	0.095	526
	120	0.13	925
	240	0.175	1370
	1000°	5	0.08
10		0.13	77
20		0.19	105
60		0.33	182
120		0.47	255
1200°		5	0.145
	10	0.20	50.0
	20	0.30	66.7
	60	0.55	109
	120	0.76	158



第22圖 $(t/\Delta\xi)-(\Delta\xi)$ 曲線 (800°)



第23圖 $(t/\Delta\xi)-(\Delta\xi)$ 曲線 (1000°)



第24圖 $(t/\Delta\xi)-(\Delta\xi)$ 曲線 (1200°)

次に酸化物被覆内層に就て $f(\Delta\xi)$ の値を、例へば 800° の乾燥空氣中に於ける高温酸化の場合に關して求めて見る。(5)式より

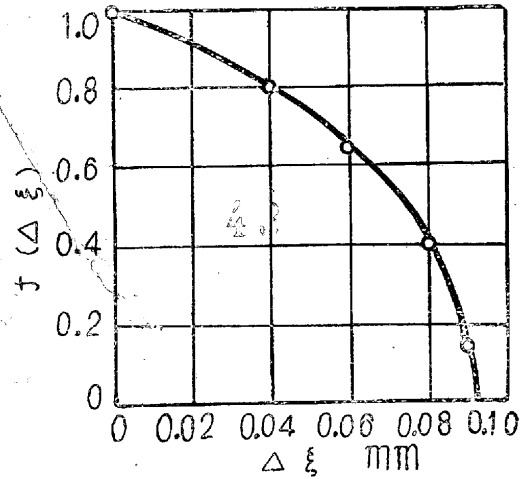
$$f(\Delta\xi) = 1 - k \frac{d(t/\Delta\xi)}{d(\Delta\xi)} \dots\dots\dots (6)$$

(6)式に k 及び $\frac{d(t/\Delta\xi)}{d(\Delta\xi)}$ の實測値を代入して $f(\Delta\xi)$ を計算すると第4表及び第25圖に示す如くなる。

第4表

$\Delta\xi$ mm	$\frac{d(t/\Delta\xi)}{d(\Delta\xi)}$	$f(\Delta\xi)$
0	0	1
0.04	2.10×10^3	0.80
0.06	3.61×10^3	0.65
0.08	6.30×10^3	0.40
0.09	9.10×10^3	0.14

第25圖より $f(\Delta\xi)=0$ の場合の $\Delta\xi$ の値は約 0.91mm で、これが臨界厚さであり、これ以上酸化物被覆内層の厚



第25圖 $f(\Delta\xi)-\Delta\xi$ 曲線

さが大になれば、この内層の成長速度は拋物線法則に従ふ譯である。

VII. 酸化物被覆の金屬面よりの剝離の影響

高温酸化反應の進行の途中に於て、表面に生成された酸化物被覆に剝離箇所を生じたり或ひは龜裂を起したりすると、高温酸化速度に異常性を齎らす。J. S. Dunn¹³⁾, N. B. Pilling 並びに R. E. Bedworth¹⁴⁾, E. M. Portevin, E. Prétot 並びに H. Jolivet¹⁵⁾ 等の研究に於て、Cu 或ひは W 等の酸化反應速度が飛躍的に變化することを指摘してゐる。その理由としては、金屬表面に凹凸のある場合に於て、酸化物被覆の成長と共に歪力を發生し、酸化物中に龜裂或ひは孔隙を生じ、その龜裂より酸素ガスの侵入する爲であると説明されてゐる。

然し乍ら酸化物被覆に龜裂或ひは孔隙を生ずる他の原因として酸化溫度の急激なる變化が考へられる。即ち酸化物と金屬或ひは各種酸化段階の酸化物相互の間の熱膨脹率の差異が存在するからである。この溫度の急激なる變化が酸化量に對して及ぼす影響を驗べる爲に、徑 5mm、長さ 30mm 程度のアームコ鐵試験片を 1000° の乾燥空氣中にて

2h 高温酸化せしめた。而してこの際、實驗中途にて試片を一旦爐外に摘出し、常温空气中にて約 100° 程度に迄冷却せしめ、再び爐中に入れて高温酸化を續行せしめた。この爐外に摘出冷却せしめる操作の回数が酸化量に如何なる影響を有するかは、第 5 表の實驗結果に明かである。即ち該操作回数の増加と共に酸化量は増大する。

第 5 表

摘出冷却回数	酸化減量 g/cm ² -2h.
全く摘出冷却せざるもの	0.076
酸化開始後 60mn にて 1 回摘出したもの	0.117
同じく 60mn, 90mn の 2 回摘出したもの	0.137
同じく 30mn, 60mn, 90mn の 3 回摘出したもの	0.143

然し乍らアームコ鐵を一定温度に於て、高温酸化せしめる時に、局部的に酸化物被覆の剝離することは既に第 4 節及び第 5 節にて説明した如くである。(第 3 圖～第 15 圖参照) この剝離部は高温酸化の初期に於て、比較的薄い酸化物被覆に生じた歪力の爲に、局部的に金屬面より剝離することによるものと考へられる。そして酸化物は高温に或程度の可塑性を有するから、この薄い酸化物被覆は龜裂を生ずることなく、變形し膨れ上り、金屬面を氣體を介して包被する様になる。この剝離した酸化物被覆は初め主として FeO 相より成るが FeO 相中へ Fe⁺⁺ の擴散補給が行はれない爲に、更に酸化段階の高い Fe₃O₄ 並びに Fe₂O₃ 兩相が厚く發達し、安定強固なる被覆膜を形成し、酸化物被覆と金屬面との間の空隙部に對して酸素の供給を絶ち、



第 26 圖 高温酸化(1000° にて 1h) 後のアームコ鐵試片の上半部の酸化物被覆を除去したもの(實物の 5 倍大)

該部分の金屬の高温酸化を抑止する作用を呈する。

酸化物被覆の金屬面と密着を保持しつつある部分に於ては、正常の高温酸化反應が進行する。従つて高温酸化後、試片表面の酸化物被覆を除去して金屬面を觀察すると、剝離部は金屬の侵蝕量が少ない爲に凸出して居り、密着部はえぐり取られて凹部を呈する。第 26 圖はかかる状態の試片外觀の 1 例である。A 部は酸化物被覆の剝離部、B は同じく密着部である。

VIII. 總 括

以上報告した各事項を總括すると次の如くなる。

1. アームコ鐵の空氣中に於ける高温酸化速度は、A₂ 點及び 1140° 附近に於て不連続的變化を呈する。その原因として前者に對しては A₂ 點に於ける結晶格子の變態により、又後者に對しては 1140° 附近に於ける酸化物自體の或變化によるものと推定した。
2. アームコ鐵を、空氣、酸素、炭酸ガス、水蒸氣中に於て高温酸化せしめた場合に生成される酸化物被覆の構造を觀察し、且その各層の成長速度を測定し、これに考察を加へた。又酸化物被覆の剝離の酸化物被覆の成長狀況に及ぼす影響を觀察した。

文 獻

- 1) K. Fischbecku. F. Salzer: Metallwirts.; **14** (1935), 733, 753.
- 2) A. Portevin, E. Prétet et H. Jolivet: Rev. Métall. **31** (1934), 31, 101, 186, 219.
- 3) L. B. Pfeil. A. B. Winterbottom; Review of Oxidation and Scaling of Heated Solid Metals; London, H. M. Stationary Office, 1935.
- 4) Dickenson: J. of Iron Steel Inst., **106** II (1922), 103.
- 5) Hatfield: Stahl u. Eisen, **47** II (1927) 1583.
- 6) C. Wagner: Z. Physik. Chemie: (B) **21** (1933), 25.
- 7) 早矢仕功: 鐵と鋼 27 年 8 號.
- 8) L. B. Pfeil: J. Iron Steel Inst.; **119**; (1929), 101, 同じく **123** (1931), 237.
- 9) R. M. Boz rth: J. Amer. Soc. Metals.; **49** (1927), 967
- 10) W. E. Jominy, D. W. Murphy: Trans. Amer. Soc. Steel Treat.; **18** (1930), 19.
- 11) 1) 参照.
- 12) G. Tammann: Z. anorg. allg. Chem.; **111** (1920), 78.
- 13) J. S. Dunn: Proc. Roy. Soc. London (A) III (1926), 210.
- 14) N. B. Pilling, R. E. Bedworth: J. Inst. Metals, **29**. (1923), 520.
- 15) E. M. Portevin, E. Prétet et H. Jolivet: Rev. Mét. **31** (1934), 223.