

鐵及び鐵合金の高温酸化に関する研究 (VIII)

(アルミニウム熔射による鐵鋼の高温酸化防止について)

(昭和 24 年 4 月, 本會講演大會にて講演)

梶 山 正 孝*

STUDY ON HIGH TEMPERATURE OXIDATION OF
IRON AND ITS ALLOYS (VIII)

(On the Protection of the Steel against Heating by Aluminizing)

Masataka Sugiyama

Synopsis:— The studies on the high temperature oxidation resistance of the aluminium sprayed steel were made. The surface of heat reacted specimens of aluminized steel consisted of two layers $FeAl_3$ and Fe-Al solid solution, and the latter became columnar crystal structure if heated on the temperature between A_{c_3} and A_{r_4} . Weight changing curves of the specimens by heating on 800, 900 and 1000°C after diffusion treatment at 1000°C for 15min., were shown on Fig 5, 6 and 7. The relations between the life which means the heating time until the weight decrease to 50%, and the thickness of the aluminium sprayed coating and heating temperature were shown on Fig 8. Fig 9 shows the quenching boxes of steel needles which were used for three monthes. at 900°C.

I 緒 言

鐵鋼製品のうちで高温で使用するもの、例えば滲炭箱焼入箱、焼鈍箱、火格子等は、高温酸化のために壽命が短かく、技術的にも經濟的にも不便を感ぜられている。従つてこれら鐵鋼製品の高温酸化防止處理を施すことが望ましく、かゝる處理法としては従來カロライズ法或いは Al 浴中の高温浸漬法等が擧げられるが、その操作上困難な點があり、大して普及化されたとは言えない状態である。そこでアルミニウム熔射を行つて、擴散滲透せしめる方法について研究を行つたところ、操作は極めて簡便であり、またその効果も顯著であることが認められたので、こゝに報告する次第である。

II 實 験 方 法

鐵鋼の試料として厚さ 1mm の軟鋼板の小型試片 (3×4×0.1cm) を採り、この表面を豫めサンドブラストを施して、純アルミニウムを熔射した。熔射方法としては、酸素及び水素を用ゆるガス式ピストル及び電弧式ピストルを以て熔射した。これら熔射した試片を管狀電氣爐にて擴散處理及び高温酸化試験を行つた。

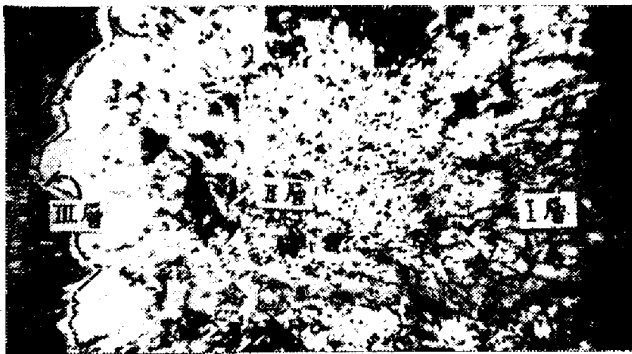
III 鐵表面とアルミニウム熔射層
との反應

アルミニウムを熔射した試料をアルミニウムの融點以上の温度に加熱すると、アルミ層は熔融し、鐵の表面にて鐵とアルミニウムとが反應して $FeAl_3$ 相が生成される。この $FeAl_3$ 相が生成される機構については種々の報告¹⁾²⁾³⁾があるが、例えば Ageew 等はアルミニウム被覆層中に鐵が熔解し、そのときの温度にて固相 ($FeAl_3$ 相) と平衡状態に達し、しかる後 Al-Fe 融體が鐵中に擴散すると説明している。即ち先づ鐵がアルミニウム中に溶解して飽和して、初めて $FeAl_3$ 相が形成されると言う譯である。然し非常に小型の試料を大量のアルミニウム浴中に數十秒程度浸漬したのみにて $FeAl_3$ 層が鐵表面に形成されるのであつて、かゝる事實より著者は $FeAl_3$ 層の形成される機構としては次の如く考えたい。即ちアルミニウム融體が鐵面に接觸すると、先づその界面にて $FeAl_3$ 相の結晶から成る薄層が生成される。この $FeAl_3$

* 東京大學第一工學部

相は、Fe-Al₃ 二元状態圖を見ると明らかなる如く、或濃度範圍を有し、生成された FeAl₃ 相の内外面に於ける濃度勾配が存在し鐵原子は外側に、アルミニウム原子は内側に向つて擴散し得る譯である。従つて (FeAl₃-Fe) 界面に於ては FeAl₃ 相が連続して形成される。他方 FeAl₃ 層の表面においては、アルミニウム融體中に FeAl₃ 相が溶解して行く、FeAl₃ 層が厚くなるに比例して濃度勾配も緩かになるから、FeAl₃ 相の (FeAl₃-Fe) 界面における生成速度は拋物線法則に従つて減少する。FeAl₃ 相の溶解速度はその温度において一定なりとすれば、兩速度が一致するとそれ以上 FeAl₃ 層の厚さは増大しない筈である。事實 1000° のアルミ浴中に軟鋼試料を浸漬すると、FeAl₃ 層は 0.01mm 以上には發達しない。

しかしながらアルミニウム熔射層では、その量が僅かあり、このアルミ層中に鐵原子が溶解するとき、比較的短時間にてその温度に於ける飽和量に達する。そうなれば、それ以上 FeAl₃ 相は溶解せず、FeAl₃ 層は厚さを増し、殘存するアルミニウムもやがて全部 FeAl₃ 相として固定される譯である。



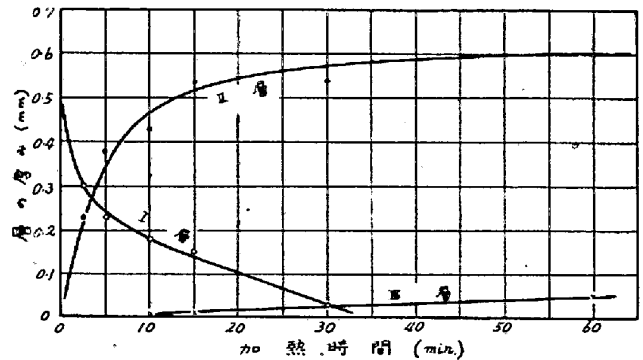
第1圖 0.5mm 熔射試料を加熱擴散せしめた試料表面の断面 (1000°×15min) (×100)

第1圖は 0.5mm の厚さに Al 熔射した試料を 1000° にて 15min 加熱したものゝ断面で、FeAl₃ 層は第II層である。第I層は殘存 Al 熔射層であるが、鐵を多量に溶存するため、冷却するとき FeAl₃ 相が晶出している。第II層 (FeAl₃) と鐵素地との間に、極めて薄い第III層と示した層が存在するが、この層は Fe と Al の化合物相であるか、或いは Fe-Al 固溶體であるかは明らかでないが、恐らく後者であろうと思われる。

IV 擴散層に及ぼす加熱時間の影響

耐高温酸化性を向上せしめるためには、Al 熔射層は最初に加熱する際、出来る限り多く鐵と反應せしめて固定することが望ましい。第2回目以後の加熱では、殘存熔射

Al 層は龜裂を生じて更に鐵と反應せしめることは困難であるからである。そこで、最初施すべき擴散處理の條件を求めるために、1000° にて各時間加熱して、擴散反應の構造を驗べた。この實驗の試料は 0.5mm 熔射層の場合でありその結果は第2圖に示す如くである。即ち



第2圖 試料表面の各層の厚さと加熱時間との關係 (加熱温度 1000°)

第I層 (熔射層) は約 30min 程度の加熱にて消失し、第II層 (FeAl₃ 層) は最大厚さに到達する。従つて擴散處理としては、1000° にて 20~30min 程度加熱するのが適當であると思われる。

更に加熱時間を延長すると、第III層 (Fe-Al 固溶體) は成長する筈である。然しながら、軟鋼中の鐵原子が FeAl₃ 層中に擴散して行くとその界面附近の軟鋼は炭素原子が富化し、炭素含量が増大し、そのために Al 原子が軟鋼に溶解する速度が減少する⁴⁾。しかし炭素含量の低いアムコ鐵の如きものでは、Fe-Al 固溶體層は發達し易い。Al は鐵の γ 域を強く狭める元素であるので、擴散處理温度を Ac₃ 點と Ar₄ 點との間に保持すると、Al 擴により $\gamma \rightarrow \alpha$ 變態を起し、Fe-Al 固溶體層は柱狀品として發達し、また擴散境界線も見られる。第3圖は



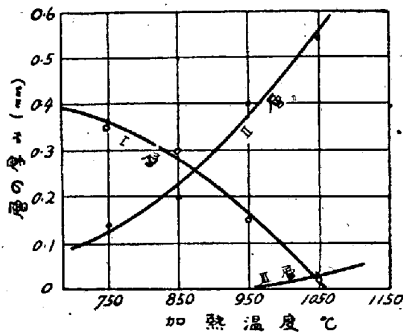
第3圖 1mm 熔射試料を 1050° にて 3hr 加熱擴散せしめた試料表面の断面 (×100)

Al を 1mm の厚さに熔射したアムコ鐵試料を 1050° にて 3hr 加熱した場合の表面層の断面である。 α 固溶體層の FeAl₃ 層と接する附近に於て、微粒晶の析出を見るが、これは恐らく α 固溶體の冷却時に θ 相が析出し

たものと考えられる。

V. 拡散層に及ぼす加熱温度の影響

拡散処理時間を 15min. とし、温度をそれぞれ 750°、850°、950°、1050° と変化せしめた場合に、拡散層の生成を調べると、第4圖の如き結果となる。従がつて、擴



第4圖 試料表面の各層の厚みと加熱温度との関係 (加熱時間 15min)

散処理時間を 15min. 程度にするならば、1050° 位の温度で加熱しないと、Al 熔射層が残留することが判る。

VI 拡散層に及ぼす溶射層の厚さの影響

Al 熔射層の厚さが小さいと、拡散処理によつて生成された $FeAl_3$ 層が不連続的となり、全面的に生成されない。例えば 0.1mm 程度の熔射層では不連続的な $FeAl_3$ 層しか出来ないが、0.2mm の厚さになると、その不連続性は幾分改良され、更に 0.3mm の厚さに熔射すると、殆ど連続的な $FeAl_3$ 層が得られる。従がつて

完全な耐高温酸化性の表面を得る目的で均一な $FeAl_3$ 層を形成せしめるには、少くとも 0.3mm 以上の厚さに Al 熔射する必要がある譯である。

VII 耐高温酸化性試験結果

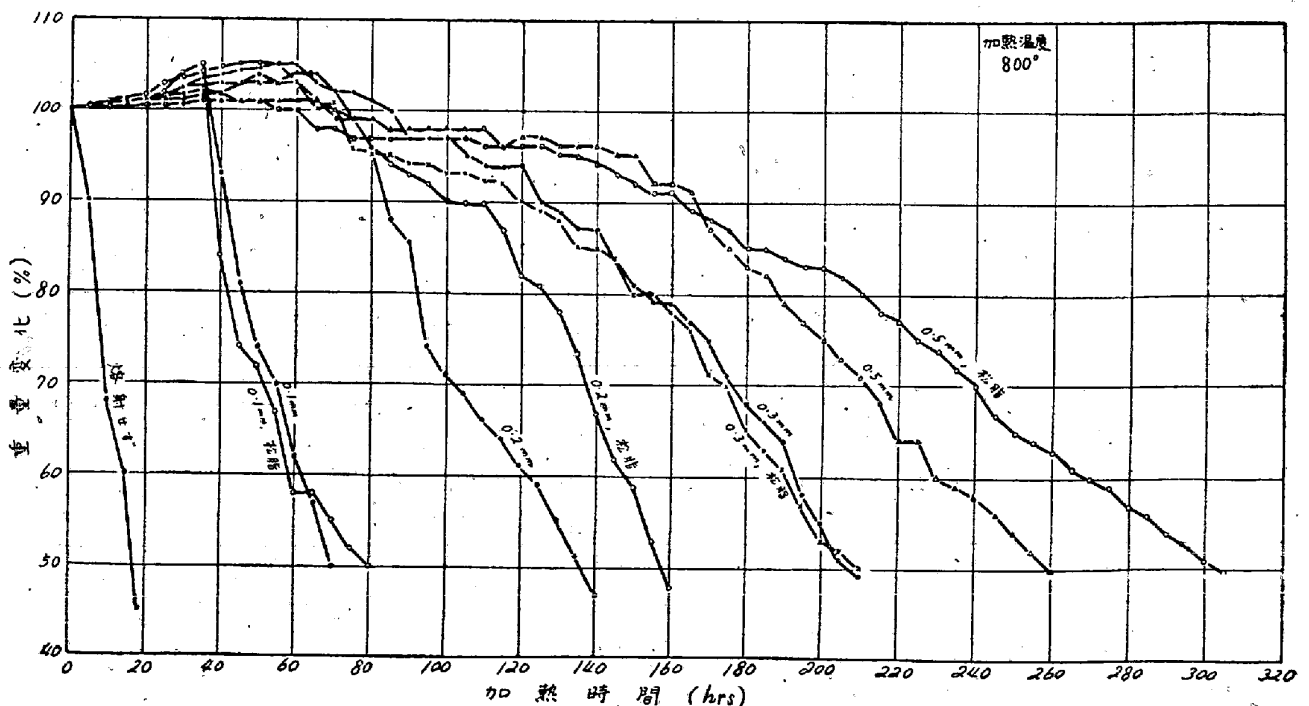
Al 熔射した軟鋼試料(厚さ 1mm) を 1000° にて 15min. 加熔して拡散処理を施し、しかる後 800°、900°、1000° の各温度にて高温酸化試験を行つた。即ち各温度にて 5h 加熱しては水中に急冷する操作を繰返しその都度重量変化を測定した。水中に急冷するのはスケールが発生したとき剥落させるためである。試料の種類としては、熔射層の厚さを 0.1、0.2、0.3、0.5mm の4種とし、また拡散処理前に松脂を塗つたものと然らざるものとの兩種がある。

a) 800° に加熱する場合

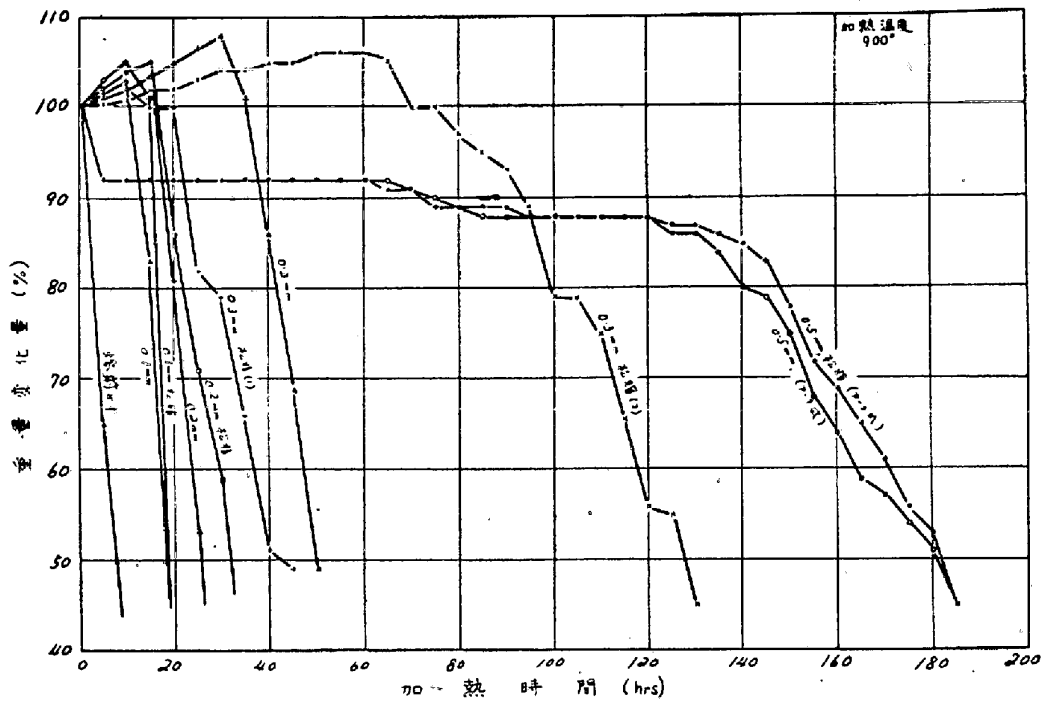
800° に於ける高温酸化試験結果は第5圖に示す如くである。拡散処理を施し、高温酸化試験を開始してから試料重量が 50% に減少するまでの加熱時間を寿命と定義すると、熔射しない試料の寿命が約 17.5hr であるが 0.1mm 厚さに Al 熔射した試料のそれは約 70~75hr に延びた。0.2mm 以上の厚さでは更に寿命が長くなることが、これら曲線からよくわかる。

b) 900° に加熱する場合

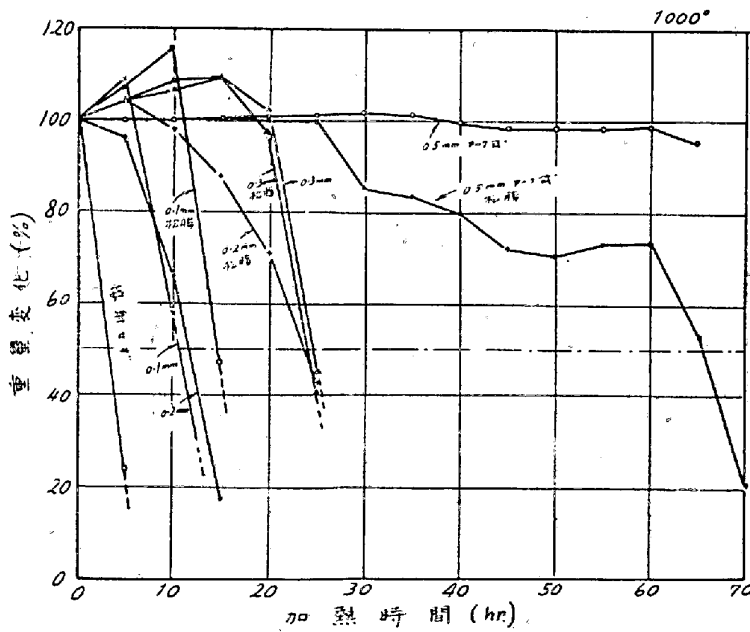
各試料の 900° に於ける高温酸化試験結果は第6圖に掲げる如くであつて熔射しない試料の寿命は約 8hr であるが、熔射した試料の寿命はかなり長くなつている。



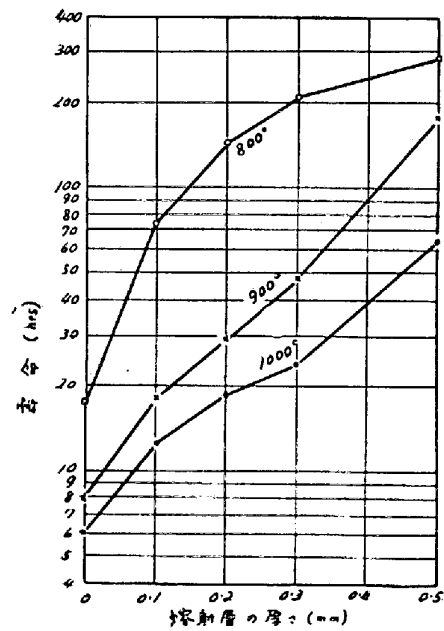
第5圖 各試料の 800° に於ける高温酸化による重量変化



第6圖 各試料の 900° に於ける高温酸化による重量變化



第7圖 各試料の 1000° に於ける高温酸化による重量變化



第8圖 アルミニウム熔射層の厚さと各温度に於ける壽命との關係

c) 1000° に加熱する場合

1000° に於ける高温酸化試験結果は第7圖に掲げる如くであつて、熔射しない試料の壽命は僅か 3hr. 程度に過ぎないが、熔射したものの壽命はかなり長い。

以上各温度にて試験した試料について見るに、擴散處理に際してフラックスとして塗附した場合の効果は、Al 熔射層の厚さが 0.3mm 以下のときに認められ、松脂を塗附した試料の方が壽命が若干長い結果を示してい

る。

d) 熔射試料の壽命

前記各温度における高温酸化試験により、熔射試料の壽命が實測された譯であるが、これらの壽命の値を酸化温度及び熔射層の厚さとの關係においてまとめると第8圖に示す曲線が得られる。即ち酸化温度と壽命との關係を見るに、800° に於ては Al 熔射による効果が極めて顯著であり、僅か 0.1mm 厚さの熔射により壽命が約 4 倍に増加している。900° に於ては 800° における如

く顯著ではないが、熔射層の厚さが0.3mm以上になれば寿命は著しく長くなることが認められる。1000°に於ても大體900°と同様であるが、寿命は少し短い。

従がつて寿命の點からは、800°程度の使用温度の鐵鋼製品ならば0.3mm以上、900°程度では0.5mm以上の厚さにAl結射することが望ましい。

e) ガス式熔射と電弧式熔射との比較

前記高溫酸化試験において、900°及び1000°の0.5mm熔射試料は電弧式ピストルによるものであるが、この試料の重量變化曲線は、他のガス式熔射試料のそれと異なる傾向を持ち、高溫酸化初期における重量増加が殆ど見られないことである。この初期の重量増加はAlの高溫酸化によるものであるが、電弧式熔射層の場合、その中に含まれる酸化物量がガス式のそれに比較して多量であり、擴散處理中に既に残存すべきAlは酸化して去うからであろうと思われる。熔射層中に酸化Alが多く含まれることは、また擴散處理においてFe-Alの反應を妨害することは容易に想像されるところで、事實、電弧式にて0.1、0.2mm程度の厚さに熔射した試料を擴散處理するとき、FeAl₃層の生成が均一に行われず、甚だしいときは熔射層が鐵表面から剝離することが屢々であり、高溫酸化の寿命を測定する場合も、電弧式による試料では結果がばらついてしまつたのである。従つてかゝる擴散處理を施す必要のある熔射層を形成せしめるには、是非ともガス式を採用することが望ましい。但し0.5mm程度の厚い熔射を施す場合には、電弧式ピストルによつても、かなり効果を擧げることが出来ることは第6圖及び第7圖に見ても明らかである。

f) 長時間加熱した場合の試料の断面組織

4節にて、Ac₃點とAr₃點との間の温度で長時間加熱するとFe-Al固溶體層の柱狀晶が發達することを述べ、1050°で3hr.加熱したアムコ鐵試料の擴散層を示した。更に長時間加熱した場合に、擴散層は如何に變化するかを見るために、0.5mm熔射の軟鋼試料を擴散處理後、1000°にて70hr.加熱したものについて觀察したところ、試料全體が非常に脆くなり、試料表面は灰黒色の極めて脆弱な層が被つていた。この層の下に、脆い柱狀晶で破断面が灰赤色の層が厚く發達し、その内側にはこれまた柱狀晶の中心部が存在する。

この中心部のX線粉末寫眞を觀察するとFe-Al固溶體より成ることがわかる。この中心部の上に存在する中間層のX線粉末寫眞を見ると、Fe-Al固溶體のΓc格子の廻折線の他に極めて微弱ながら(222)、(311)の

廻折線も認められる。したがつてこの中間層は、一部分Fe₃Alの整格子の相も存在することがわかる。表面の極めて脆弱な薄層のX線廻折像を見ると、前の中間層の場合の廻折線以外に、更にα-Al₂O₃のそれもかなり強く現われているので、この表面の薄層は中間層の一部分酸化したものである。

この様に長時間加熱した試料の構造は、前述の數時間程度加熱したものに較べて異なるのであつて、鐵鋼の比較的深部までAlの擴散が認められ、また脱炭も強く起つている。したがつて前記1mm程度の厚さの薄鋼板では、長時間加熱において、脆弱化するため、高溫酸化防止は出来ても、強度の點で使用不能の状態に立ちいたるのであるから、注意を要する。

VIII Al 溶射した實例

Al 溶射して耐高溫酸化性を保有せしめ、好結果を得た一實例として、針の焼入箱の場合を報告する。この焼入箱は厚さ7mmの鋼板を曲げて熔接して製作したもので、10cm角、深さ5cmの寸法である。この焼入箱は約900°にて加熱使用するので、約3ヶ月で酸化して底が抜ける。第9圖の右がそれであるが、0.3mmAl溶射を施したものはその左に見える如く3ヶ月使用しても熔接部を除いては殆どスケールが發生していない。熔接部にスケールが發生したが、これは熔接部が隅角部にあるため、熔射が十分に施されなかつた爲ではないかと推測される。



第9圖 ミシン針の焼入箱の3ヶ月使用したもの(左はAl溶射したもの右はないもの)

XI 總 括

鐵鋼表面にAlを溶射して、更に加熱擴散處理して、表面にFe-Al合金層を形成せしめ、耐高溫酸化性を保持せしめることに關し研究したが、この結果を要するに從來のカロライズ法或いは高溫浸漬法に比較して熔射に

(以下32頁へ續く)

ない。轉位論自身が未だ問題となる點を残し特に破壊の問題に對してさうである時に⁶⁷⁾ 斯る鋼中の小空隙に轉位の移動集中が起ると考える事は誤であるかも知れない。併し従來の考え方の如く鋼に存在する一點に集中した水素によつて發生する内部應力によつて白點が發生するという考え方は實驗的に見て不十分であると考えられ、又外部應力の作用は單に水素によつて發生する内部應力の補助的作用をすると考える以外に外部應力には一局部に水素の集積を高めその分子水素によつて發生する内部應力を大ならしめるといふ白點發生の見地から見て極めて重要な作用があると考えられる。斯様に考える事によつて前報の應力下に於る酸洗の際外部應力に白點發生の爲の臨界値のある事が首肯されるわけである。併し以上の如き飛躍的な決論を出すには尙實驗資料が不十分であり更に斯様な見地に立つて行ふ他方面からの實驗を必要とし、又理論的にも多結晶體の塑性變形理論、破壊理論の發展によつて補正され又は訂正される可能性はあると思われる。

IV 結 語

本報は白點狀缺陷が發生し難くなる條件を求めそれより鋼中に於る水素の舉動存在状態及び外部應力の作用等

を総合的に考察した結果である。併し本報迄の結果を綜合しても水素の舉動白點狀缺陷の發生機構に關し尙不十分な點のある事が感ぜられる。併し之等の多くは結局鋼自身に關する本質的な諸性質の不明な點に基く點が多いので一應本報に可能な結果を取纏めた次第である。最後に不十分な點に關しては今後研究の進展と共に再検討して行きたいと考えている。(昭和 24, 7 月寄稿)

文 献

- 1) D. S. Clark, G. Dätwyer: Amer. Soc. for Test. Material 38 (1938) part II 71
- 2) A. V. deForest: A. I. M. E. Metal. Techn. 8 (1941)
- 3) 下川義雄: 鐵と鋼 35 (1949) 128
- 4) C. A. Zaffe, F. K. Landgraf, C. O. Worden: Iron Age (1948) April 1, 8
- 5) C. A. Zaffe, C. E. Sims: Metals & Alloys 11 (1940) 145
- 6) F. Seitz, T. A. Read: Journ. Applied phys. 12 (1941) 470
- 7) R. Füstth: Proc. Roy. Soc. Series A 177 (1941) 217

(37 頁より續く)

よる方法は操作上格段の利點を有し、その實用性は十分に確認されたのである。Al 熔射法により耐高温酸化性を得る場合に注意すべき點としては、(1) 熔射前の清淨及びサンドブラスト(スチールグリットによれば更に可)を十分に行ふこと、(2) 熔射は成るべくガス式ピストル

を使用すること、(3) 熔射後速かに擴散處理を行うこと等である。

なお本研究の試料作製に多大の便宜を供與された櫻金屬工業株式會社の佐野孝治氏に深謝の意を表する次第である。(昭和 24, 7 月寄稿)