

鐵及び鐵合金の高温酸化に関する研究 (V)

耐酸化限界温度について

(昭和 20 年 1 月 日本鐵鋼協會講演會にて講演)

三島 徳七*・楢山 正孝*

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

— On the Temperature of Oxidation Resistance Limit —

Tokushichi Mishima & Masataka Sugiyama

Synopsis:— The oxidation test on steels which was reported as in the past, was proceeded below 1200°C, and the authors studied on the oxidation beyond 1200°C. By our studies the existence of the temperature of oxidation resistance limit was confirmed. The values of the limiting temperature was laying at 1350°C as armco iron, at 1300°C as Fe-Al alloys, at 1170°C as Fe-Si alloys, at about 1150°C as Fe-Al-Si alloys, at about 1250°C as Fe-Cr-Si alloys. Beyond the limiting temperature, the part of the scale begin to melt and the oxidation resistance become worse suddenly.

I. 緒 言

前回までに報告した鐵及び鐵合金の高温酸化現象に関する事項は、主として最高 1200°C までの温度における實驗であつたが、本報告に於ては更に 1200°C 以上の高温において、鐵及び鐵合金の酸化現象について験べた結果を記載する。本研究第 2 報¹⁾にて、Fe-Si 合金の酸化物被覆は約 1170°C 附近にて熔融し、この温度以上にて高温酸化速度が著増することを報告したが、これに類する現象を他種鐵合金に關しても實驗し、高温酸化速度が急激に増大する限界温度を測定した。

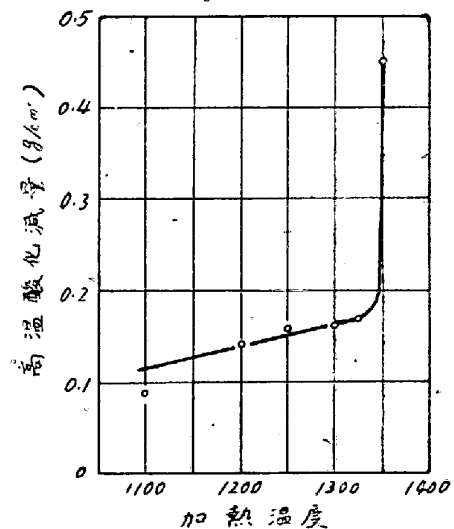
II. 實 驗 方 法

高温酸化實驗に供した試料は 10×20×2mm 程度の小型のもので、05 紙まで研磨した。これら試料をシリマナイト管に入れ、乾燥空気を 0.8l/min の割合で送入しつつ高温酸化せしめた。

III. アムコ鐵の限界温度

アムコ鐵試料を 1100°~1350° の間の各温度にて 10 min 高温酸化せしめて、酸化減量を測定したところ、第 1 圖に示す如き結果が得られた。この結果より明らかなる如く、1350° に於て酸化量が著しく増加している。

アムコ鐵の酸化物被覆(スケール)は Fe_2O_3 , Fe_3O_4 及



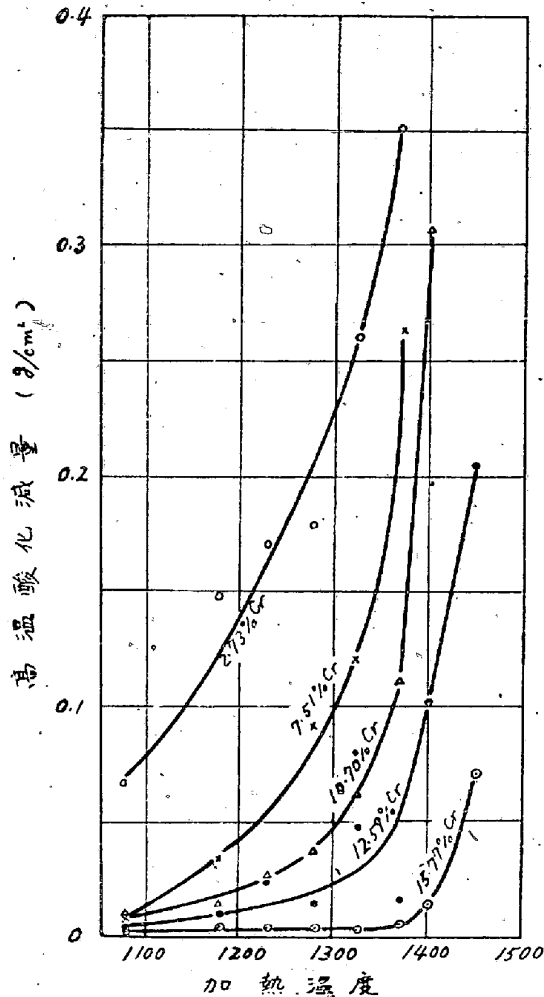
第 1 圖 アムコ鐵の各温度に於ける
高温酸化減量

び FeO の 3 層から成り、そのうち内層にして最も厚さの大なる FeO 層の融點は約 1350° であるから、その温度以上においては FeO 層が熔解し、その層内におけるイオンの擴散速度は固體結晶のときに比較して遙かに大きく、従つて高温酸化速度が 1350° を越えると急激に増すのである。

IV. Fe-Cr 合 金

* 東京大學第一工學部

Cr 含量約 3% 及至 23% までの Fe-Cr 合金の試料を各温度にて 10min 酸化せしめたところ、第 2 圖の如き結果を得た。この結果を見るに、約 10% Cr 以下の



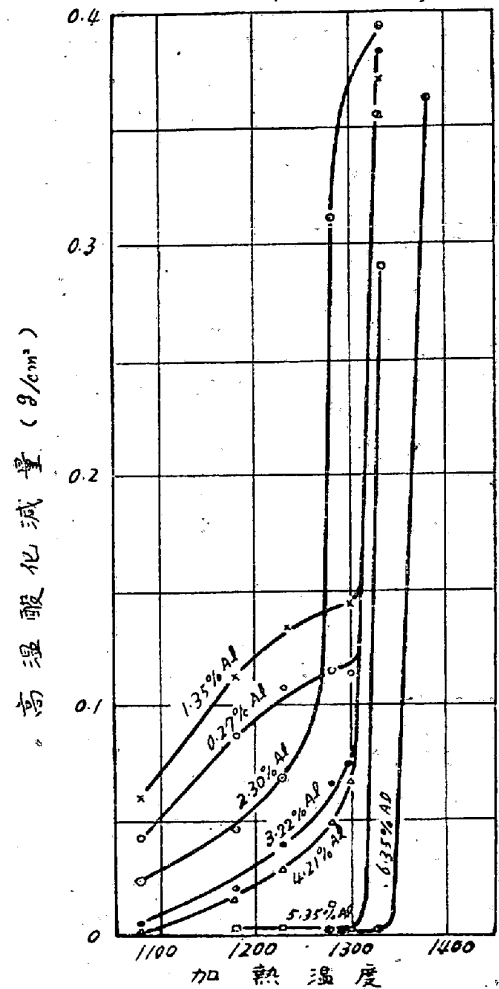
第 2 圖 Fe-Cr 合金の各温度に於ける高温酸化量

合金は 1350° 以下において高温酸化量は温度の上昇と共に連続的に増加するが、1350° 以上にて急激に酸化量を増す。このことはアムコ鐵の場合と同様であつて、10% Cr 以下の Fe-Cr 合金のスケールは最も内側の層として FeO 層が存在する (第 6 報にて Fe-Cr 合金のスケールの構造を説明する) から、1350° が限界温度になるのである。12.59% Cr 合金では 1400°、15.77% Cr 合金では 1450° に耐酸化限界温度が存在する。12.59% Cr 合金のスケールに FeO 層が 1350° 程度の温度では生成されず、1400° になると、耐高温酸化性が漸く劣化して FeO 相が生成され始めるからであると思われる。15.77% Cr では 1400° においても猶耐高温酸化性を保持するが、1450° に至つて漸次それが劣化して FeO 相が生成されるものと解せられる。19.23% Cr 合金になると、1450° 以上その合金の熔融開始温度まで猶耐高温

酸化性を保持する。

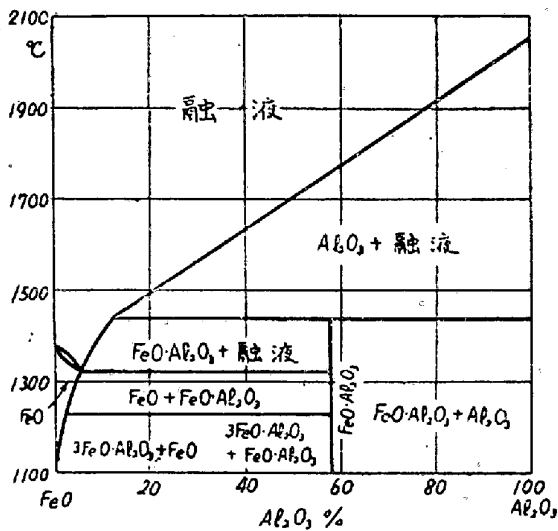
V. Fe-Al 合金の酸化限界温度

Fe-Al合金の試料を高温酸化せしめ、第 3 圖の如き結果を収めた。Al 含量が 1.35% 以下及び 3.22% 以上



第 3 圖 Fe-Al 合金の各温度に於ける高温酸化量

の試料では、1330° 以上の温度になると高温酸化量が急激に増加し、スケールが熔融状態になる。2.30% Al 合金では、1230° に至つて既に著しく酸化量を増す。6.35% Al 合金では 1380° 附近に耐酸化限界温度が存在する。温度を一定としたときの曲線を見るに、1230° 以下の温度では 1.35% Al、1280° 以上の温度では 2.30% Al 附近に極大を示す。Fe-Al 合金の耐酸化限界温度は上述の如く、Al 含量により 1280°、1330°、1380° の 3 種の値を示したが、Fe-Cr 合金に比較すると低い譯である。第 4 圖に FeO-Al₂O₃ 系状態圖²⁾を掲げるが、FeO と FeO·Al₂O₃ との兩相は約 1320° にて共晶を造る。この様に低い共晶温度が存在するため、Fe-Al 合金のスケールは、アムコ鐵よりも低い温度にて熔融を開始し、



第4圖 FeO-Al₂O₃ 平衡状態圖

耐高温酸化性を失うに至るのである。Al 含量が高くなると、例えば約 6% Al の合金では、耐酸化限界温度が少しく高く 1380° となつてゐるが、これは 1380° 附近になつて漸くスケール中に FeO 相が生成され始めるからであると思われる。

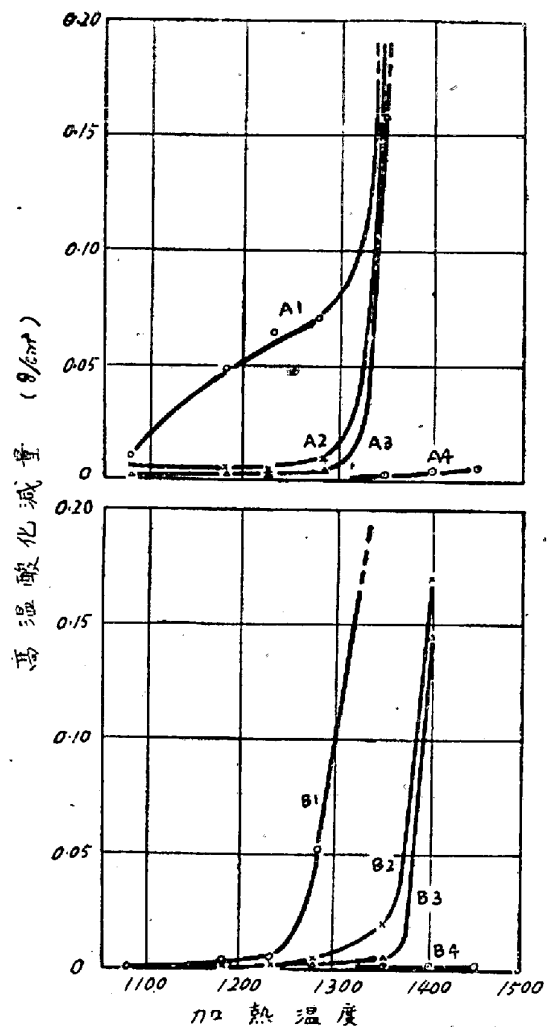
VI. Fe-Cr-Al 合金の酸化限界温度

Fe-Cr-Al 合金試料として、第1表に掲げる如き組成の合金を採り、高温酸化を 10min 行つたところ、第5圖及び第6圖に示す如き結果を得た。

Al 含量が 1.5% 程度の A 種合金に於ては、15% Cr までの範囲では、1350° にて耐高温酸化性を失うに至る。Al 含量が約 3% である B 種合金においても、A 種合金と同様に 15% Cr までの合金が耐高温酸化限界温度を示し、B2 及び B3 兩種合金はその値が 1400° 邊である。A, B 兩種合金において、Cr 含量が約 20% 附近になると、耐高温酸化性が良好である。このことは Al を含まない Fe-Cr 合金においても既に認められることである。Al 含量が約 5% の C 種合金では、1450° に於ても良好なる耐高温酸化性を保持し、恐らく合金の熔融開始温度附近までこれを有するものと思われる。

第1表 Fe-Cr-Al 合金試料化學組成

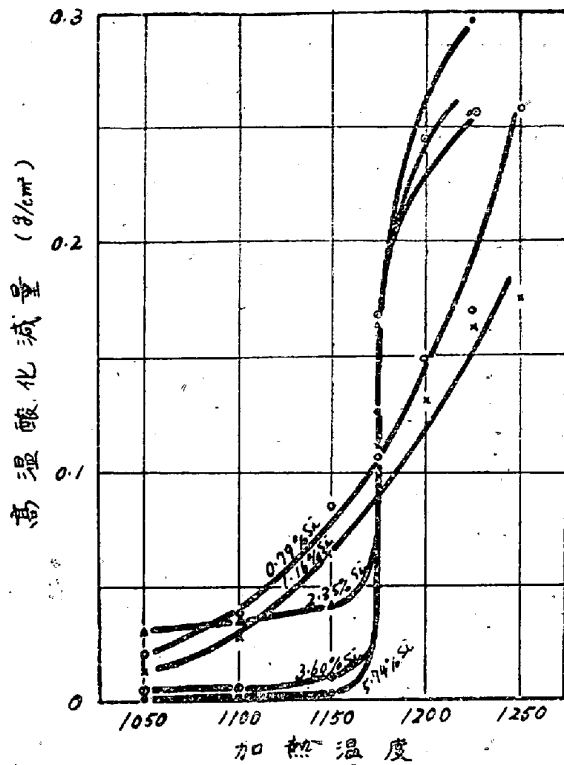
試料	組成		試料	組成		試料	組成	
	Cr %	Al %		Cr %	Al %		Cr %	Al %
A1	5.00	1.37	B1	4.15	3.39	C1	4.97	4.94
A2	9.50	1.33	B2	7.49	2.99	C2	9.19	5.04
A3	15.02	1.11	B3	12.81	3.26	C3	13.50	4.50
A4	19.39	1.30	B4	17.26	3.46	C4	19.24	5.03
A5	24.13	1.65	B5	23.70	3.02	C5	22.32	5.30
A6	30.04	1.06	B6	28.86	3.54	C6	25.00	5.25



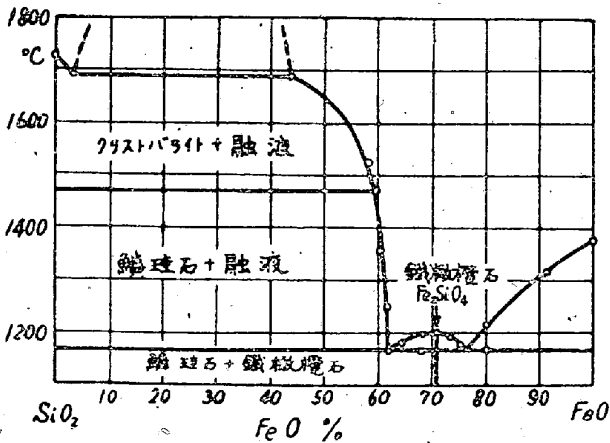
第5圖 Fe-Cr-Al 合金の各温度に於ける高温酸化減量

VII. Fe-Si 合金の耐酸化限界温度

Fe-Si 合金の高温酸化に際し、耐高温酸化性の急激に消失するに至る温度の存在することは、既に第2報にて記したが、更に各種 Si 含量の合金試料について験べた結果を示す。實驗結果は第6圖に掲げる如くであつて、即ち Si 含量 1.16% までの合金においては、1250° までの温度では急激な變化が認められないが、2.35% Si



第6圖 Fe-Si 合金の各温度に於ける高温酸化量



第7圖 FeO-SiO₂ 平衡状態圖

以上の試料では 1170° 附近にて、耐高温酸化性の急に消失する温度が存在し、スケールが熔融する。第7圖は FeO-SiO₂ 系状態圖³⁾であるが、FeO と Fe₂SiO₄ 兩相の共晶温度が 1170° であり、この温度が Fe-Si 合金の耐酸化限界温度となつている譯である。スケールの金屬面と接する部分の一旦熔融して凝固した組織を第8圖に掲げる。初晶 FeO がスケールの FeO 層に近い側に晶出し、素地組織は FeO と Fe₂SiO₄ との共晶から成る。この様に Fe-Si 合金は僅か 1170° と言う比較的低い温度にて耐高温酸化性を失うから、耐高温酸化性材料としては注意を要する譯である。



第8圖 3% Si 合金を 1200° にて 1 hr 酸化せしめた場合のスケールの最も内側の層 (×100)

VIII. Fe-Al-Si 合金の耐酸化限界温度

Fe-Al-Si 合金としては、第2表に示す如き3種の試料を採り、高温酸化試験を行つた。その結果は第9圖に

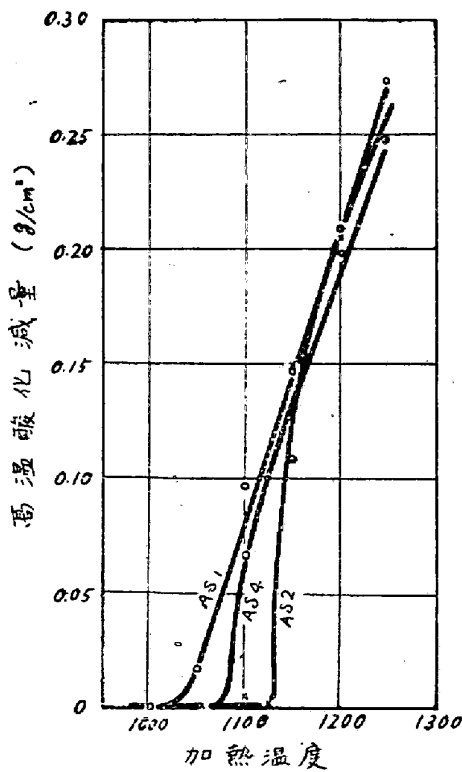
第2表 Fe-Al-Si 合金組成

合金種	Al %	Si %
AS ₁	2.33	2.03
AS ₂	3.20	5.18
AS ₃	3.45	2.77

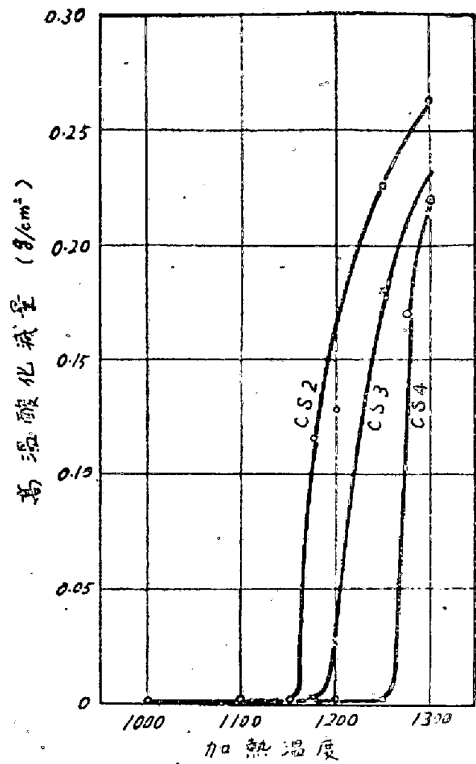
示す如くであつて、AS₁ 及び AS₃ 兩種合金は既に 1100° にて耐高温酸化性をかなり失ひ、Si 量の高い AS₂ は 1150° 附近にて急激に高温酸化が著しくなる。第10圖は FeO-Al₂O₃·2SiO₂ 系状態圖⁴⁾を示すが、FeO 約40% にて 1170° 附近にて熔融することがわかる。上記 1100° にて Al₂O₃·2SiO₂ 相が生成されるか否かは疑問である。しかしもしそれが生成されないとすれば、Fe-Si 合金と同様な原因によつて耐高温酸化性を失うと考えることも出来る。

IX. Fe-Cr-Si 合金の耐酸化限界温度

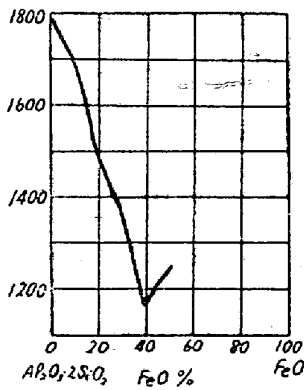
Fe-Cr-Si 合金としては第3表に示す如き組成のものを試料として高温酸化せしめたところ、第11圖の如き結果が得られた。CS₂ 及び CS₃ 兩試料は 1175°、CS₄ は 1275° 附近にて耐高温酸化性を害うにいたる。本系合金



第9圖 Fe-Al-Si 合金の各温度に於ける高温酸化減量



第11圖 Fe-Cr-Si 合金の各温度に於ける高温酸化減量



第10圖 FeO-Al₂O₃·2SiO₂ 平衡状態圖

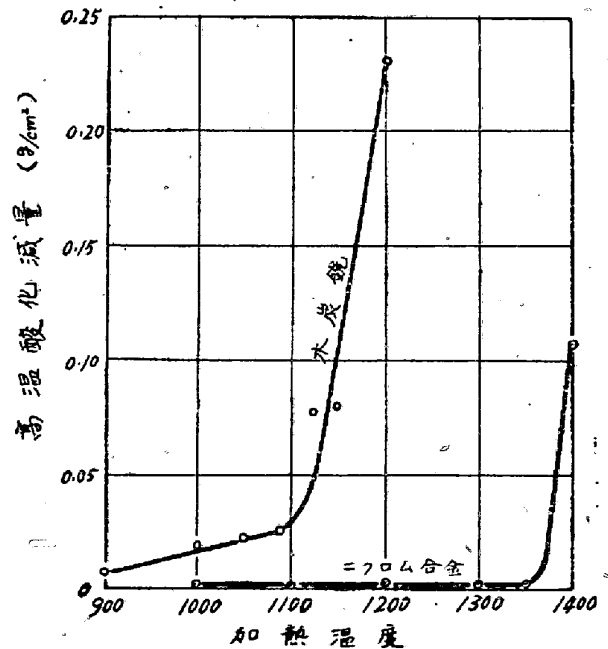
第3表 Fe-Cr-Si 合金組成

合金種	Cr %	Si %
CS ₂	4.81	3.80
CS ₃	9.59	3.40
CS ₄	9.52	3.90

の耐高温酸化性劣化の原因は Fe-Si 合金の場合と同様に考えられる。

X. 鉄鐵及びニクロム合金について

参考のために、鉄鐵及びニクロム合金の高温における耐酸化限界温度の在否を調べて見た。その結果は第12圖に示す如くである。即ち鉄鐵(組成: 4.30% C, 0.13%



第12圖 鉄鐵及びニクロム合金の各温度に於ける高温酸化減量

Si, 0.17% P, 0.015% S, Mn tr.)にあつては、1125°において著しく酸化量が増加し始めているが、このとき金属部も熔融變形している。またニクロム合金(組成: 62.40% Ni, 14.12% Cr, 残部 Fe)は1350°までよく高温酸化に耐えるが、1400°に至つて著しく酸化し、合金もまた熔融し、酸化物殻内より流出し、空洞状を示す。

したがって、鉄鐵及びニクロム合金に於ては、高温酸化の著しくなる温度は熔融開始温度と一致して、酸化物の熔融開始によるのではない。

XI. 總括

鐵及び鐵合金の高温酸化に際し、或温度以上にて高温酸化量が急激に著増する現象を示し、この温度を耐高温酸化限界温度と呼ぶことにした。その温度は、アムコ鐵は 1350°、Fe-Al 合金では 1300° 附近、Fe-Si 合金では 1170°、Fe-Al-Si 合金では 1150° 附近、Fe-Cr-Si

合金では 1250° 附近に存在することが認められた。
(昭, 24, 7 月寄稿)

文 献

- 1) 三島, 相山: 鐵と鋼, 30, (昭 19), 231.
- 2) A. B. McIntosh, J. R. Rait, R. Hay: Jour. Roy. Tech. Coll., 4, (1937), 72.
- 3) N. L. Bowen, J. F. Schairer: Amer. Jour. Sci., 5th Ser., 24, (1932), 177.
- 4) R. Rieke: Sprechsaal, No. 16 (1910), 229.

白點狀缺陷に関する研究 (VI)

極軟鋼の酸洗の際に生ずる白點狀缺陷について

(昭和 23 年 4 月第 35 回講演大會に於て發表)

下 川 義 雄*

STUDIES ON THE FLAKE-LIKE DEFECTS IN STEEL (VI)

— Flake-like defects in soft steel by acid pickling. —

Yoshio Shimokawa

Synopsis :— This experiment is the continuation of former report (v). The results are summarized as follows :

(1) If the soft steel (rimmed and killed) with 0.1~0.2% C be pickled and broken immediately, we can always find the fish-eye-like defects on the fracture of tensile test pieces. And the appearance of this defects (with round or irregular round shape, bright surface and gas-pipe-like hole in the centre) is similar to fish-eye or bird-eye in the welded steel.

(2) The tensile properties and the appearance of defects hardly vary with its heat treatment or duration of pickling.

(3) This defect does not occur during the pickling.

(4) This defect vanishes, if the pickled test piece be left long time in the room or boiled several hours in water.

(5) It is supposed that this defect also would be occurred by the same cause as the normal flake-like defect of special structural steel and the difference of its appearance be caused by the difference of mechanical or plastic properties of steel against the stress.

I. 緒 言

前報に於ては白點が比較的發生し易いといわれている各種の構造用特殊鋼について酸洗試験を行い、その脆化状況、破面状況等を観察した。本報に於ては普通白點は發生しないといわれている極軟鋼に就いて同様の實驗を

行つた結果について報告する。試料としては當所鹽基性平爐製リムド鋼 (J, L, M, N, O 鋼) と當所鹽基性電弧爐製キルド鋼 (K 鋼) 及び高周波電氣爐製キルド鋼 (P, Q 鋼) を併用した。各試料の化學成分は第 1 表に示した。酸洗方法としては前報と同様に 3% 硫酸に脆化

* 新扶桑金屬工業鋼管製造所