

長されるのに對し後者では鋼自身が應力を減少する方向に塑性變形して外部應力の影響は減少し破壊の進行は阻止される傾向となる。又分離抗力と滑り抵抗の相対比が1に近く歪に對して益々1に接近する様に進めば更にこの局部分離破壊は容易となり、逆にこの値がもつと大きく且益々大となる傾向にあればこの局部分離破壊は困難となる。結局水素によつて生じた白點核が白點狀缺陷に迄進行するかしないかは、一つにはその鋼の上述の性質に基くものと考えられ鋼種による白點發生感度の差はある程度その鋼種の上述の性質の差によつて必然的に決定されて來る本質的なものであると考えられる。例えば18~8 オーステナイト鋼に白點を生じない原因は此處にあると考えられる。併しこれは同一の水素の適飽和度を假定した上である故、この水素の過飽和度を決定する合金元素による水素の吸収能、擴散能或いは自硬性等が實

際には大きな原因である事は云う迄もない。

IV. 結 語

第5報、第6報及び本報は各種の鋼について酸洗後抗張試験を行い、そこに發生する白點狀缺陷の形態と機械的性質との關係を考察したもので、之等の結果より白點狀缺陷の發生並びに形態は鋼の有する機械的性質と密接な關係にある事を定性的ながら明らかにし得た。併し更に本質的な外部應力或いは水素の存在状態の影響等に關しては次報以下で報告する豫定である。

(昭和24年、7月寄稿)

文 獻

- 1) Kuntze: Z. Metallk. 22 (1930) 264.
- 2) D. J. Mc Adam: A. I. M. E. 150 (1942) 311

鐵及び鐵合金の高温酸化に関する研究 (VI)

—Fe-Cr 合金の酸化物被覆の構造—

(昭22,10月、本會講演大會にて講演)

三 島 徳 七* 梶 山 正 孝*

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

(On the Structure of the Scale Produced on the Iron-Chromium Alloys)

Tokushichi Mishima & Masataka Sugiyama

Synopsis :— The structure of the oxide coating of the Fe-Cr alloys which was produced high temperature oxidation was studied and the difference of the scale structure owing to chromium content was clarified. The thickness of the each layer of the scale produced by oxidation (1200° × 2hrs) was shown in Fig 2, and the scale structure of the alloys was illustrated in Fig 3 and Fig 5.

The layer I, II, III and IV is consisted of Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO and $FeO \cdot (Fe, Cr)_2O_3$ respectively.

The oxidation velocity is decreased by the glowing of the $FeO \cdot (Cr, Fe)_2O_3$ layer, but the excellent oxidation resistance of the high chromium alloys is due to the Cr_2O_3 film.

I. 緒 言

鐵の高温酸化に際し金屬表面に生成される酸化物被覆(スケール)の構造並びに生成機構に關しては、第1報に於て既述した通りである。鐵合金の高温酸化により生成された酸化物被覆の構造に就ても著者は系統的に驗べた

が、本報告に於ては Fe-Cr 合金に關し記載する。優秀なる耐高温酸化性を保持する高合金量の鐵合金の酸化物被膜に就ては、X線或ひは電子線的研究報告が發表されてあるが、合金元素量と酸化物被覆との關係に就て詳

* 東京大學第一工學部

細なる研究は未だ見られない。高 Cr 含量の Fe 合金は耐高温酸化性が優れているが、その耐高温酸化性を考察する場合に、Cr 含量の変化による酸化物被覆層の構造の差異を明確に知ることが必要である。本報告に於てこの関係を明らかにし、Fe-Cr 合金の耐高温酸化性を考察したい。

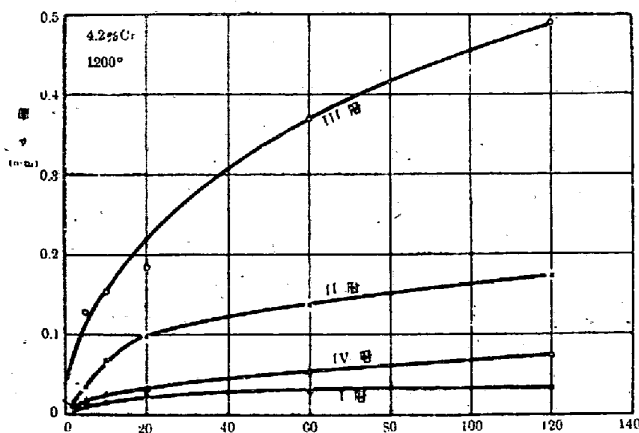
II. 実験方法

実験に供した試料は各種 Cr 含量の Fe-Cr 合金で、小型板状試片に仕上げ、各温度の乾燥空気流中にて高温酸化せしめ、その酸化状況を観察すると共に、生成された酸化物被覆の構造を顕微鏡的並びに X 線的に検討した。

III. 酸化物被覆各層の成長速度

鐵の高温酸化により金属表面に生成される酸化物被覆は三層より成り、表面より Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO の各層があることは第 1 報にて既述したが、鐵合金になると、一般に更に FeO 層と金属面との間に、合金元素に富む新しい層が生成され、全部で四層から酸化物被覆が成ることは、E. Scheil 並びに K. Kiwit¹⁾, A. Portevin 等²⁾, R. L. Rickett³⁾, 飯高博士⁴⁾ 等の報文にも見られる如くである。但し合金元素量によりこれら四層中の或層を缺くことは後述する如くである。従つて Cr 含量の低い Fe-Cr 合金に就ては酸化物被覆は表面より Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO 及び Cr に富む酸化物層の四層から成る譯である。今これら各層をそれぞれ第 I, 第 II, 第 III, 第 IV 層と呼ぶこととする。

Fe-Cr 合金試料を 1200° にて高温酸化し生成された酸化物被覆の各層の厚さを顕微鏡的に測定し、各層の成長曲線を求めた。例えば 4.20% Cr の合金試料に就

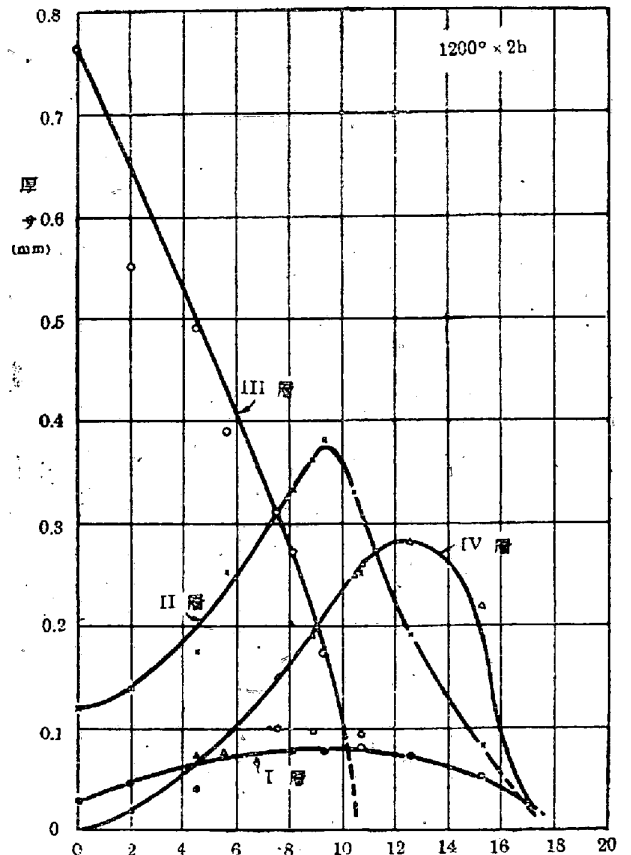


第 1 圖 FeCr 合金 (4.2%Cr) を $1200^\circ C$ にて空中酸化せしめた場合のスケール各層の成長曲線

て示すと第 1 圖の如くであり、各層の成長速度は大體拋物線則に従うことが認められる。Cr 含量が異つても同様な結果が得られる。

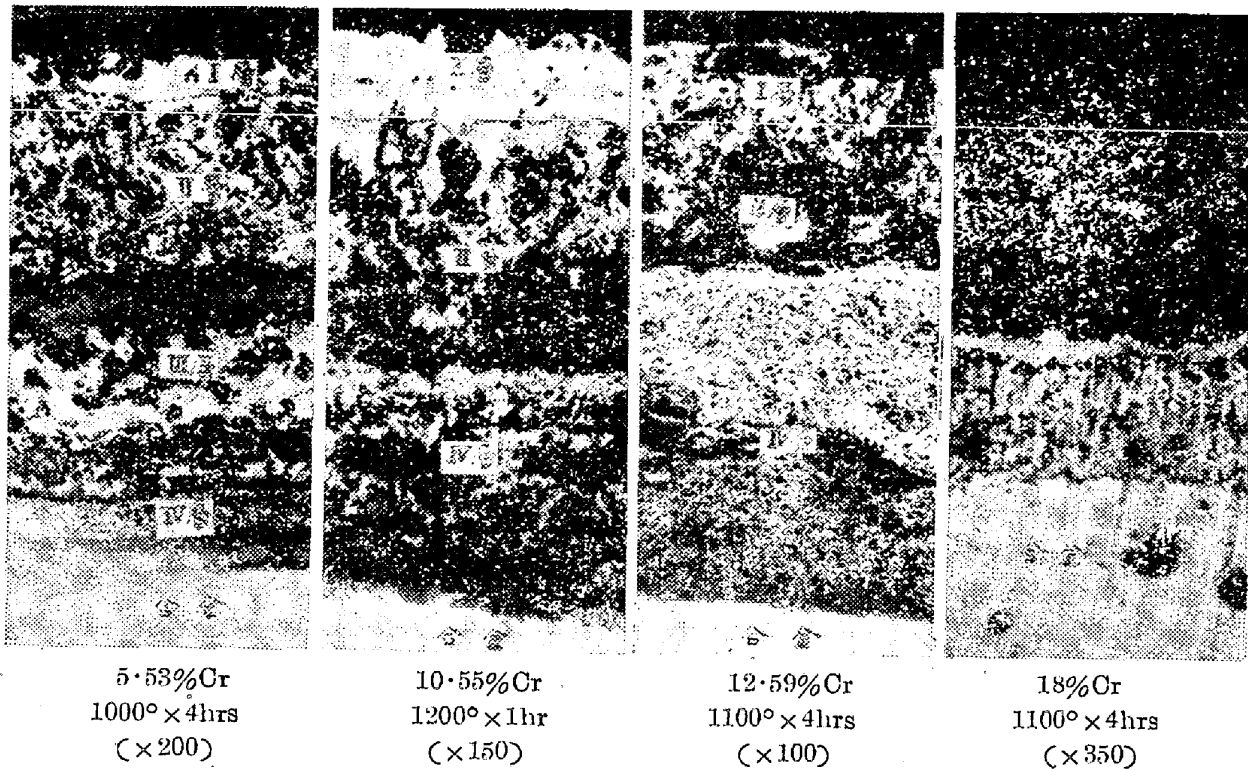
IV. クロム含量と酸化物被覆構造

クロム含量 2~30% の範囲の各試料を 1200° にて 2 時間高温酸化せしめ、試料表面に生成された酸化物被覆の各層の厚さを測定したところ、第 2 圖に示す如き結果



第 2 圖 FeCr 合金を高温酸化 ($1200^\circ C \times 2hr$, 空气中) せしめたとき生成されたスケール各層の厚さと Cr 含量との関係

が得られた。即ちクロム含量が比較的低い合金では、Cr 含量の増加と共に第 I, 第 II, 第 IV の各層は何れも厚さが増す。然し第 III 層はこれに反して Cr 含量の増加と共に急激にその厚さを減じ、約 10%Cr 程度になると第 III 層の生成を見なくなる。従つてクロム含量 10% 以上の合金では、酸化物被覆は第 I, 第 II, 第 IV の三層より成る譯である。そしてクロム含量の増加と共に第 I, 第 II の兩層はその厚さを漸減し、約 18%Cr 程度の合金になると殆ど顕微鏡的に厚さを測定することが出来なくなる。第 IV 層は 12%Cr 前後のクロム含量の合金に於て最も厚く発達し、更にクロム含量の増加と共にその厚さは急激に減じ、第 I, 第 II 兩層と同様に



第3圖 Fe-Cr 合金のスケール断面

18%Cr 合金では殆どその厚さを測定し得なくなる。1200°にて2時間程度の高温酸化に於ては酸化物の被覆の厚さは極めて微小となり、耐高温酸化性は殆ど完全になる。耐高温酸化性の實用クロム鋼に18%Crのものを、その根拠はここに存するものと考察される。第3圖に Fe-Cr 合金の酸化物被覆断面の顯微鏡寫眞を掲げる。5.53%Cr 合金の酸化物被覆は四層より成る構造が見られる。然し 10.55%Cr 合金のそれでは第 III 層を缺き三層構造をなすことが判る。12.59%Cr 合金の酸化物被覆断面であるが、前の 10.55%Cr 合金の場合と同様に三層構造を呈するが、第 IV 層がよく發達している。18%Cr の酸化物被覆は厚さ極めて薄く、二層より成ることが認められる。

V. 酸化物被覆のX線的觀察

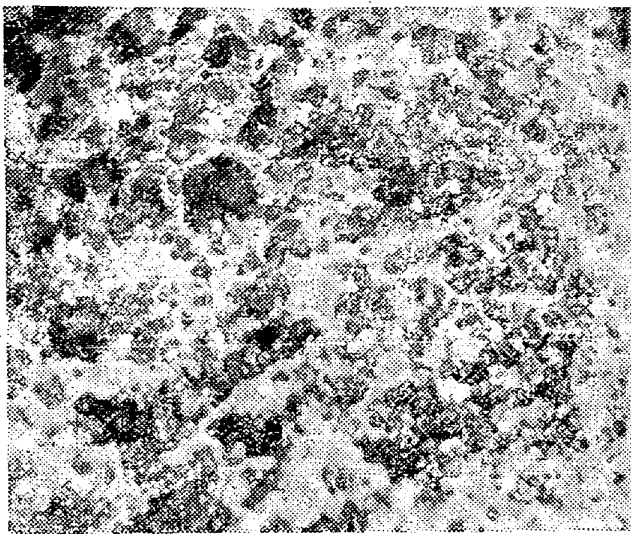
各クロム含量の Fe-Cr 合金試料を高温酸化せしめ、表面に生成された酸化物被覆の各層の酸化物結晶に就て X線粉末寫眞を撮り、各層酸化物結晶を觀察した。撮影條件としては、使用 X線 Fe-K α 線、線電流 5mA、負荷電圧 30kV、露出時間 1~2 時間である。

供試料としてはクロム含量がそれぞれ、5.53%、10.79%、15.34%、19.23%、22.97%、30.28% の各 Fe-Cr 合金で、19.23%Cr 以下の試料は 1200°にて2時間、22.97%Cr 以上のものは 1350°にて1時間それぞれ高温酸化せしめ、酸化物被覆を生成せしめた。

1200°にて2時間程度の高温酸化では、Fe-Cr 合金表面に生成される酸化物被覆の構造は前述せる如く、第 I 層乃至第 IV 層から成り、Cr 含量 10% を越えると第 III 層が消失する。従つて 10.79%Cr の合金の酸化物被覆は第 I、第 II、第 IV の三層より成るが、實際に生成された酸化物被覆を注意深く剝落せしめると、第 I 及び第 II 兩層は分離せず一枚となつて剝離し、第 IV 層は一つの層として分離剝離させることが出来る。今前者を外層、後者を内層と呼ぶことにする。

この外層を化學分析すると、72.6%Fe、痕跡 Cr なる分析値を得た。従つて Fe-Cr 合金にも係らず、その酸化物被覆外層は鐵の酸化物のみより成ることが判り、顯微鏡的觀察により、外層中第 I 層は Fe₂O₃ 相、第 I₁ 層は Fe₃O₄ 相と確認される。又 10%Cr 以下の合金に於て生成される第 III 層も又顯微鏡的觀察により FeO 相なることは明らかである。従つて Fe-Cr 合金に於て新らしく生成された第 IV 層即ち内層が問題となるのである。この内層の結晶は硬度が比較的高くエメリー紙にて平滑なる琢磨面を得ることは不可能であり、酸化クロム粉末にて琢磨しても完全なる面が得られないが、これを顯微鏡寫眞に撮ると第4圖に掲げる如きものとなる。この内層結晶の粉末に就て X線廻折寫眞を撮ると、尖晶石 (Spinell) 型對稱を有する結晶であることが確認される。

この内層の酸化物を化學分析すると、55.2%Fe、16.7



第4圖 Fe-Cr 合金 (10%Cr) のスケールの第 IV 層断面 ($\times 400$)

%Cr なる分析値を得た。尖晶石型の礦物の化學式は $RO \cdot R'_{2}O_{3}$ として示され、R 及び R' はそれぞれ 2 價及び 3 價の金屬である。而して R 或ひは R' は單一種類の元素であることは寧ろ稀で、同一原子價の金屬ならば置換混入されるものである。例えば自然産のクロム鐵礦 (chromite) は $(Fe, Mg)O \cdot (Fe, Cr, Al)_{2}O_{3}$ として示さるべき組成のものが多いのであつて、決して $FeO \cdot Cr_{2}O_{3}$ の如き典型的な組成を有するものは人工的に合成せしめる以外には見ることはない。Fe-Cr 合金の酸化物被覆第 IV 層 (内層) は尖晶型的結晶構造を有することが判つたが、その組成は上述せし如き分析値を示すから、この内層酸化物は $FeO \cdot (Fe, Cr)_{2}O_{3}$ と記すべき化學式で表はされるものと考察される。

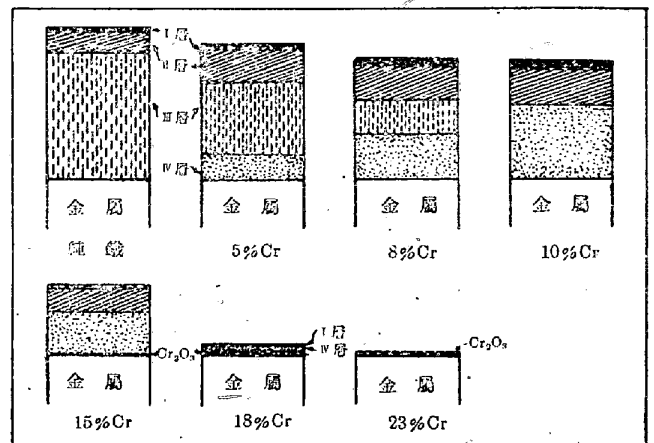
5.53%Cr 及び 15.34%Cr の兩種 Fe-Cr 合金の酸化物被覆内層の X 線粉末寫眞は何れも尖晶石型結晶構造を示してゐる。

19.23%Cr 合金を 1200° にて 2 時間高温酸化せしめると、黒灰色の薄層の下に綠黑色結晶が金屬表面に接して薄膜狀に形成される。上層の黒灰色薄層を粉末とし、磁石にて吸引される部分を X 線寫眞に撮ると、このものは尖晶石型結晶と $Fe_{2}O_{3}$ 結晶の混合物であることが判定される。また磁石にて吸着されなかつた部分を探り、X 線粉末寫眞を撮ると、酸化クロム ($Cr_{2}O_{3}$) に相當する廻折環が得られた。またこの薄層の下に極めて薄く膜狀に生成された綠黑色結晶の粉末寫眞を撮るとこれ亦酸化クロム ($Cr_{2}O_{3}$) の廻折環と一致するものが得られた。従つて 19.23%Cr 合金の合金表面に生成された酸化物被覆の構造は三層より成り、表面より $Fe_{2}O_{3}$ 層、 $FeO \cdot (Fe, Cr)_{2}O_{3}$ 層、 $Cr_{2}O_{3}$ 層の順序から成ることが判

る。

更に Cr 含量が高く、例えば 22.97% 或ひは 30.28%Cr の合金試料に於ては、 1200° 程度の温度に於て表面に生成される酸化物は $Cr_{2}O_{3}$ 相から成る薄膜である。但し酸化温度が高くなり、例えば 1350° 程度の温度に於て生成される酸化物被覆は明らかに三層構造を示し、前述の 19.23%Cr 合金の 1200° に於ける酸化物被覆と同様である。

各 Cr 含量の試料の酸化物被覆の層狀構造に就ては以上述べた如くであるが、今まで擧げた各 Fe-Cr 合金を $1200^{\circ} \times 2h$ 程度高温酸化せしめた場合の酸化物被覆の構造を模型的に圖示すると、第 5 圖の如くである。



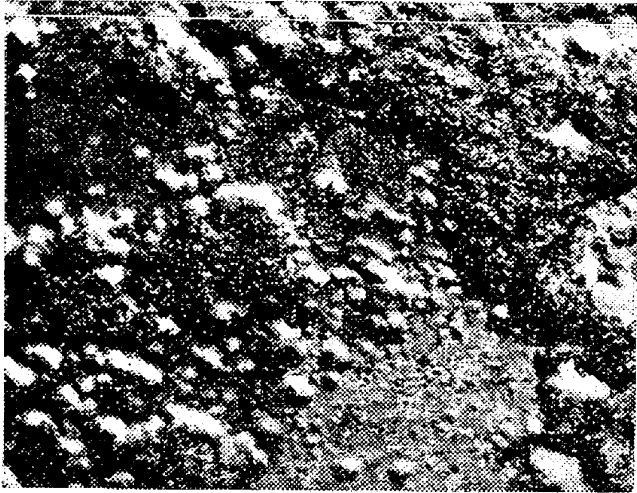
第5圖 Fe-Cr 合金の高温酸化 ($1200^{\circ} \times 1h$ 程度) により生成されるスケールの構造圖

VI. 酸化物被覆の發達狀況とその機構

Fe-Cr 合金の酸化物被覆の構造は 1200° にて 1 時間程度的高温酸化の場合に就て前述した如くであるが、酸化物被覆は酸化温度及び酸化時間によりその發達狀況が異なるは云う迄もない。酸化物被覆發達の過程を更に考察する必要がある。かゝる目的を以て、各 Fe-Cr 合金試料を比較的短時間 (10 分間) 高温酸化せしめ、酸化温度と酸化物被覆の發達狀況を觀察した。

先ずクロム含量 10.60% 及び 12.59% の兩種試料を 1200° 乃至 1350° にて 10 分間高温酸化せしめると、12.59%Cr 合金では、 1200° 乃至 1250° にて薄く灰黒色被覆を發生する。該被覆は尖晶石型結晶の $FeO \cdot (Fe, Cr)_{2}O_{3}$ なる組成のものと考えられる。然るに酸化温度が上昇し 1300° になると、この灰黒色被覆の表面に黒色結晶が叢生し初める。これは灰黒色被覆層を通じて擴散した Fe^{+++} イオンが酸素と反應して表面は $Fe_{2}O_{3}$ 相、内部は $Fe_{3}O_{4}$ 相から成る結晶を發生したものである。更に 1350° になり酸化反應速度が増すと、この叢生した

獨立の結晶が盛に成長し、遂に隣同志が合併し、厚い層を斑狀に形成するに至る。第6圖はその酸化物被覆表



第6圖 Fe-Cr 合金 (12.59%Cr) を 1350°×10min 酸化せしめた場合の試料表面狀況 (×10)

面の擴大寫眞である。前記試料よりも Cr 含量の低い 10.60%Cr の合金では、かゝる黒色結晶の厚く層狀に發達することは更に顯著であり、殆ど試料表面を被ふ状態である。今述べたのは 10 分間程度の高温酸化の場合であるが、更に酸化時間が長くなると、1200° 程度の温度に於ても完全なる三層構造 (第 I, 第 II, 第 IV 層) を呈する譯である。

従つて上記試料程度の Cr 含量 (約 15%Cr 以下) の合金表面が高温酸化に際し酸化物被覆の發生過程を考へるに、先づ金屬表面に $\text{FeO} \cdot (\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ の薄層 (第 IV 層) を生成する。次いで該薄層を擴散する Fe^{++} イオンにより Fe_3O_4 層を發生し、更に Fe_3O_4 層を擴散する Fe^{+++} イオンが外表面にて酸素と反應して Fe_2O_3 層を生ずるものである。而して生成さるべき第 IV 層結晶の量は合金中の Cr 含量と對應して増減すべきである。何故ならば一定温度に於て FeO 相と平衡を保持すべき $\text{FeO} \cdot (\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ 相の Cr 含量は一定であると考えべきであるからである。實際に於て 10.79% 及び 15.34%Cr の兩種試料の該相中の Cr 含量はそれぞれ 16.7% 及び 15.1% の値を示し、殆ど一定である。この IV 層中に於ける Fe^{++} イオンの擴散速度は Fe^{++} イオン濃度勾配により支配され、この濃度勾配はその第 IV 層の厚さに反比例すると思考される。前述せる如く一定時間に於て生成されるべき第 IV 層の厚さは合金の Cr 含量に對應するから、第 IV 層を擴散通過すべき Fe^{++} イオンの量は合金の Cr 含量の高い程少くなる。而して 10%Cr 以下の合金に於ては第 IV 層の表面に擴散した Fe^{++} イオンが FeO 相を造り、これが更に Fe_3O_4 相、 Fe_2O_3

相と發達して行くから、酸化物被覆は第 I 層乃至第 IV 層の四層より成る譯である。然るに 10%Cr 以上の合金になると、第 III 層中の Fe^{++} イオン擴散速度が低く、FeO 相の生成速度が Fe_3O_4 相の生成速度以下となり FeO 相を缺くことになる。要するに約 15%Cr 以下の Fe-Cr 合金に於て、Cr 含量が増すに従つて第 IV 層が厚く發達し、合金の高温酸化速度が抑制される譯である。然し乍ら更に高 Cr 合金の耐高温酸化性の優秀なる根拠はこの $\text{FeO} \cdot (\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ 層に在るのではない。合金 Cr 含量が 15% を越えると第 IV 層の發達が抑えられ、18% 程度の高温酸化では第 I, 第 II 兩層は見られず第 IV 層が外表面に直接生成されることはすでに述べた通りである。而して此の第 IV 層の下部には Cr_2O_3 の薄層が存在することも既述した。この事實より 15%Cr 程度の合金でもやはり不完全乍ら Cr_2O_3 相が金屬表面に發生するが、18%Cr 程度になると Cr_2O_3 の薄膜の生成が餘程完全となるものと考えられる。この Cr_2O_3 薄膜が Fe^{++} イオンの通過を阻止し、合金の高温酸化反應の進行を停止せしめるものと考えられる。15%Cr 程度の合金では、 Cr_2O_3 薄膜が充分完全に發達せず、その Fe^{++} イオンの擴散通過を阻止し切れず、従つて第 I, 第 II, 第 IV の三層から成る酸化物被覆を生成するが、その量は急激に減少している。18%Cr 程度になると、 Cr_2O_3 薄膜の Fe^{++} イオン阻止効果は略完全となり、僅かに該薄層上に $\text{FeO}(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ 相の薄層を發生するに止まる。23%Cr 程度の合金では 1200°×2hr 程度の高温酸化に於て Cr_2O_3 薄層のみより成るが、これは Cr_2O_3 薄膜が完全に Fe^{++} イオンの通過を阻止していることを示すものである。但し酸化温度を更に高くし 1350°×1hr の高温酸化を行うと、30%Cr 程度の合金でも Cr_2O_3 薄膜上に $\text{FeO} \cdot (\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ 層が生成される。 Cr_2O_3 薄膜が完全に Fe^{++} イオンの擴散を阻止し得る最高温度は合金の Cr 含量に依り異り、Cr 含量の高い程該温度が高いことは云う迄もない。これを要するに高 Cr 合金の優秀な耐高温酸化性はその金屬表面に生成される Cr_2O_3 薄膜によるものである。(昭和 24 年 7 月寄稿)

文 献

- 1) E. Scheil, K. Kiwit: *Archiv f. d. Eisenhüttenw.*, 9 (1936), 405.
- 2) A. Portvin, E. Prétet, H. Jolivet: *Rev. Métallurg.*, 31 (1934), 219.
- 3) R.L. Rickett, W.P. Wood: *Trans. Amer. Soc. Metals.* 22 (1934), 342.
- 4) 飯高一郎: 金屬合金の電子廻析的研究, 40.