

内部應力以外の全應力の總和を指すもので決して夫々の應力單獨を指すものではないが、本報の結果より前報迄の結果で明確でなかつた白點發生に對する外部應力の役割が或る程度明確になつたと思われる。又之の結果より白點防止法に對する理論的基礎が與えられ白點防止法を

確立する事が出来ると考えている。(昭和24年7月寄稿)

文 献

- 1) E. Houdremont, H. Schröder : Tech. Mitt. Krupp Forsch. 4 (1941) 47.

鐵及び鐵合金の高温酸化に関する研究 (VII)

(Fe-Al, Fe-Cr-Al, Fe-Si 各合金の酸化物被覆について)

(昭和 22 年 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 (VII)

(On the Structure of the Scale Produced on the Iron-Aluminium, Iron-Chromium-Aluminium and Iron Silicon Alloys)

Tokushichi Mishima & Masataka Sugiyama

Synopsis :

The structure of the scale of the Fe-Al, Fe-Cr-Al and Fe-Si alloys was observed.

The relation between the thickness of each layer of the scale and aluminium content when the Fe-Al alloys were heated in the air at 1200°C for 1 hour, were shown in fig. 1. The chemical compositions of the I, II, III and IV layer were Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO and $FeO \cdot (Fe, Al)_2O_3$, respectively. The Fe-Al alloys produced $\alpha-Al_2O_3$ film on their surface. On the Fe-Cr-Al alloys which contained comparatively small content of aluminium and Chromium, the three layered scale which was consisted of Fe_2O_3 , Fe_3O_4 and $FeO \cdot (Fe, Cr, Al)_2O_3$, was produced. The thickness of the scale of the Fe-Si alloys was shown in fig. 6 with reference to silicon content. The scale of the Fe-Si alloys lower than about 3% Si, was consisted of four layers Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO and Fe_2SiO_4 one. On the surface of the high silicon alloys, SiO_2 (β -tridymite) film was produced.

I. 緒 言

本研究第6報において Fe-Cr 合金のスケールの構造並びに耐酸化性について報告したが、本報告においては、Fe-Al, Fe-Cr-Al, Fe-Si の各系鐵合金の高温酸化により生成されるスケールの構造並びに耐酸化について説明する。この研究は、Fe-Cr合金の場合と同じ要領で行つたので、實驗方法は省略する。

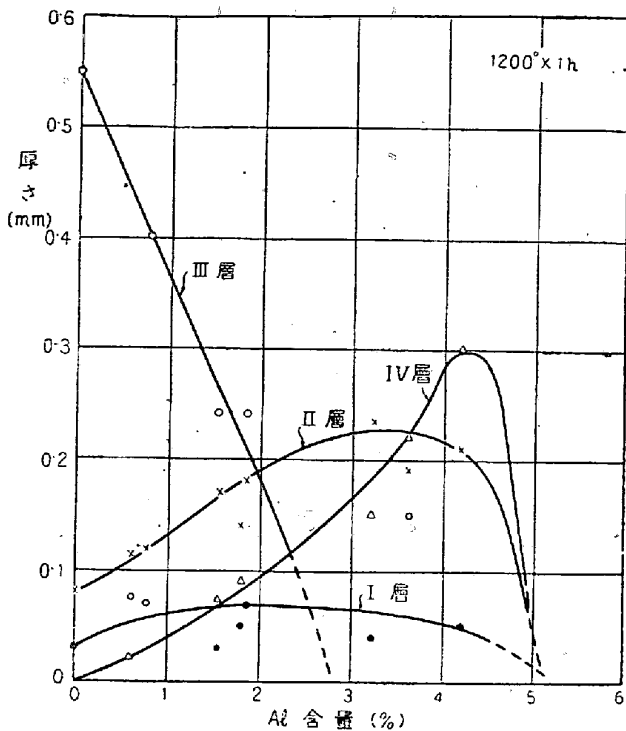
II. Fe-Al 合金の酸化物被覆の構造

各 Al 含量の Fe-Al 合金試料を 1200° にて 1hr 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顯微鏡的に測定したところ、第1圖に掲げる如き結果を得た。

Fe-Al 合金においても Fe-Cr 合金の場合と同様に、第IV層が生成され、I, II, IV 各層は、Al 含量の増加とともに厚さを増し、III層は急激にその厚さを減ずる。約 3%Al にてIII層は消失し、また 3%Al 以上になると I, II 兩層の厚さは減少する。IV層は約 4%Al 合金において最大の厚さを示す。5%Al 合金になると、急激にスケ-

* 東京大學第一工學部



第1圖 Fe-Al 合金の酸化物被覆各層の厚さと Al 含量との関係

の厚さは薄くなり、1200°にて1hr程度の酸化では、白赤色被膜の上に斑點に黑色酸化物被覆が発達する。即ち5%Alでは、耐高温酸化性に寄與すべき白赤色被膜が



第2圖 3.24%Al 合金のスケール断面 (100°にて4h酸化せる場合) (×100) 眞である。

完全には生成されなで、部分的に缺陷を有し、この缺陷部に比較的厚く黑色酸化物が斑狀に発達するのである。6%Al合金になると白赤色被膜が完全に発達し、黑色酸化物は見られなくなる。第2圖は3%Al合金のスケール断面寫

III. Fe-Al 合金スケールの X 線的觀察

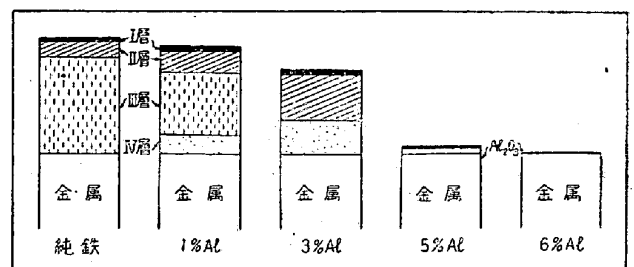
3.22%Al 合金を 1200°にて2hr 高温酸化せしめると、4層から成るスケールが生成される。このスケールを注意深く剝離せしめると I, II, IIIの3層から成る外

層とIV層の内層とに分離することが出来る。このうち外層のX線廻折寫眞を觀察すると、 Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO の3相の存在が確かめられ、また顯微鏡的觀察によつても、I, II, IIIの各層はそれぞれ上記3相に相當することがわかる。

次に内層のX線廻折寫眞を觀察すると、主として尖晶石型結晶から成ることが認められ、これに僅少量のFeO相が混入している。このFeO層は外層を剝離せしめるときIII層のFeO相が僅か附着したためであると思われる。この第IV層の結晶を化學分析すると、61.5%Fe, 7.9%Al, 30.6%Oの値を得た。したがつてこの尖晶石型結晶は $FeO \cdot (Fe, Al)_2O_3$ で示される組成を有するものである。

更にAl含量の多い試料として、5.35%Al合金を前と同様に1200°にて2hr酸化せしめると、全面的に薄い黒灰色被膜が生成され、この薄膜を剝がすと、その下に赤褐色被膜が存在する。また局部的に特に周邊部には黒灰色酸化物が比較的厚く生成されるが、この部分の構造は前記3.22%Al合金のスケールと同様である(但しIII層を缺く)。全面的に生成される極めて薄い黒灰色被膜をX線廻折寫眞により觀察すると、大部分 Fe_2O_3 相(極く少量の Fe_3O_4 相が認められる)から成ることがわかつた、またこの被膜を剝がした下に存在する赤褐色被膜も、同様にX線廻折により、剛玉型結晶であることが認められ、従がつて $\alpha-Al_2O_3$ から成るものと考えられる。今の場合1200°にて2hrの酸化であるが、同温度で1hr程度の酸化では、 $\alpha-Al_2O_3$ 被膜が直接外面に表われ、 Fe_2O_3 被膜を被つていない、また約6%Al合金になると、1200°にて2hrの酸化でも、表面に $\alpha-Al_2O_3$ 被膜が発達し、黒灰色被膜は生成されない。

これらFe-Al合金の酸化物被覆の構造とAl含量との関係は、前に報告したFe-Cr合金の場合と相似的であり、各Al含量のFe-Al合金の酸化物被覆を模型的に圖示すると第3圖の如くである。



第3圖 Fe-Al合金のスケール構造の模型的説明圖

IV. Fe-Al合金の酸化物被覆の發達狀況

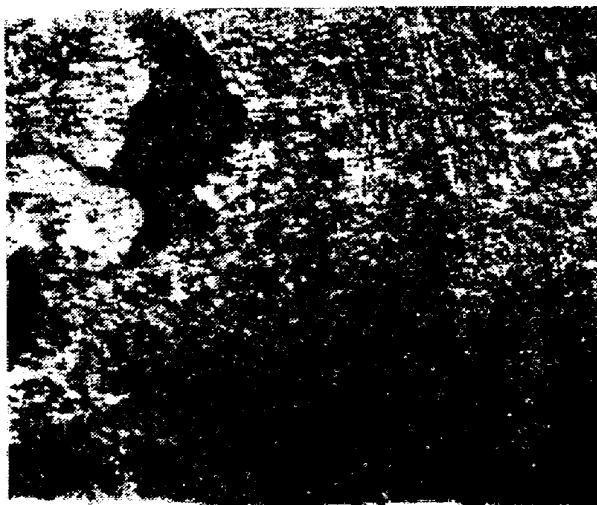
Fe-Al 合金の酸化物被覆の構造に関しては、 1200° にて 1~2hr 酸化の場合については前節までに述べた如くであるが、更に酸化温度が高くなると、反応が活潑になり、同種合金でも酸化物被覆が厚く発達してくる。

例えば、各温度にて 10min 酸化せしめる場合において、4.21%Al 合金試料では、 1250° までの温度では、薄い被膜を生じ、部分的に僅か斑點狀に黒色酸化物を見るに過ぎないが、 1300° になると青黒色表面の厚い層が斑狀に薄膜を突き破つて発生し、試料周辺部にてはそれが互に連続して層状をなす。第4圖はその状況を示す。



第4圖 4.21%Al 合金試料を 1300° にて 10min 加熱酸化したときの表面状況 ($\times 10$)

1350° になるとスケールの一部が熔融して酸化反応が急激に著しく行わる。5.35%Al 合金においても、4.21%Al 合金の場合と同様に 1300° になると、青黒色酸化物が斑狀に発達する。この酸化物は表面が Fe_2O_3 、その下部が $FeO \cdot (Fe, Al)_2O_3$ 相より成るもので、金屬表面の白



第5圖 6.35%Al 合金試料を 1350° にて 10min 加熱酸化したとき表面に生成された $\alpha-Al_2O_3$ 被膜 ($\times 10$)

赤色の $\alpha-Al_2O_3$ 被膜の缺陷箇所より Fe^{++} イオンが擴散して溢出することにより生成されたものである。

6%以上の Al 含量の合金試料では、 1350° にて 10min 程度の酸化では、よく耐酸化性を示し、完全なる $\alpha-Al_2O_3$ 被膜により保護されている。第5圖はこの白色の $\alpha-Al_2O_3$ 被膜の表面状況を示す。

V. Fe-Al 合金の耐高温酸化性

Fe-Al 合金の耐高温酸化性に寄與する保護被膜に関しては、Fe-Cr 合金の場合と全く同様に考えられる。Fe-Al 合金スケールのⅣ層である $FeO \cdot (Fe, Al)_2O_3$ 相中の Al 含量は、合金組成と關係なく殆ど一定(約 8%Al)であり、したがつて合金中の Al 含量が増す程Ⅳ層は厚く発達する譯である。このⅣ層を擴散通過する Fe^{++} イオンの速度は、このⅣ層中の Fe^{++} イオンの濃度勾配に依存し、この濃度勾配はⅣ層の厚さに逆比例する筈である。何故ならば、Ⅳ層の兩界面において平衡を保つべき Fe^{++} イオン濃度は同一温度にて一定であるべきであるからである。従つて Al 含量が増す程、合金の高温酸化速度は低下する。要するに $FeO \cdot (Fe, Al)_2O_3$ 相より成るⅣ層は或程度まで合金の酸化抵抗に寄與するが、高 Al 合金の優秀な耐高温酸化性とは關係がない。高 Al 合金例えば約 4%Al 以上の合金では、 $\alpha-Al_2O_3$ 被膜が生成され、耐高温酸化性が急激によくなる。Scheil 並びに Schulz¹⁾ は、Al 鋼を 1200° にて酸化せしめるとアルミナ被膜を生じ、 1200° 以上では $FeO \cdot Al_2O_3$ 化合物が生成されると報告しているが、酸化物被覆の生成はかゝる簡単な構造を有するものではない。

VI. Fe-Cr-Al 合金の酸化物被覆

Fe-Cr-Al 合金は周知の如く耐高温酸化性は極めて優秀であり、所謂鐵クロム線として電熱素體に利用されている。しかし Cr 及び Al の含有量の比較的低い合金においては黒色酸化物層が表面に生成される。例えば 5% Cr, 1%Al 組成の合金試料を 1000° にて 2hr 酸化せしめると、黒色スケールが生成され、その断面を顯微鏡的に観察すると、三層構造をなし、それぞれ外表面より Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $FeO \cdot (Fe, Cr, Al)_2O_3$ 相から成るものと考えられる、しかし合金元素量が増すに従つて耐高温酸化性が向上し、黒色酸化物は全面的には生成されなくなる。例えば 9.50%Cr, 1.33%Al の合金試料を 1200° にて 1hr 酸化せしめると、表面に白赤色被膜が生成され、斑狀に黒褐色酸化物被膜が局部的に薄く発生する。更に酸化温度を上げて 1300° にすると、この被膜を突き

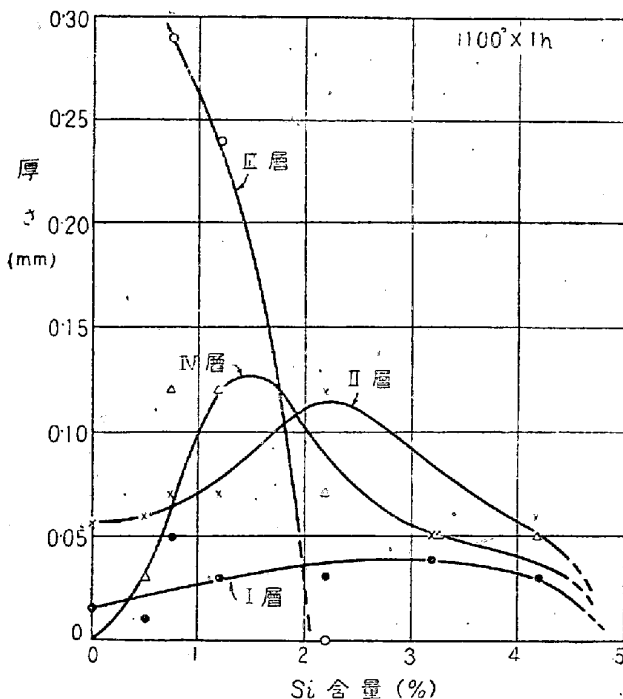
破つて青黒色の酸化層が局部的に生成される。

この青黒色酸化層をX線的に観察すると、豫期される如く大部分尖晶石型構造の構造を有する結晶から成り、極めて少量の Fe_2O_3 相の存在が認められる。従つてこの酸化層は表面に薄く Fe_2O_3 層を被覆する $\text{FeO} \cdot (\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_3$ 層から成ることが判る。また薄く生成された黒褐色被膜を注意して剝離せしめ、X線廻析寫眞をとると、 Cr_2O_3 獨特のフィルム全體が甚しくかぶつた廻析環が得られたので、この被膜は Cr_2O_3 相から成るものと思われる。

また 1.30%Al, 19.39%Cr の組成の合金を 1300° にて 10min 酸化せしめると、表面全體に黒褐色の Cr_2O_3 被膜が生成される。この様に、Al 含量が 1% 程度でしかも Cr 含量の高い合金は Cr_2O_3 被膜が生成され、これが耐高温酸化性を擔當する譯である。

しかるに Al 含量が約 3% 程度の合金、例えば 2.99% Al, 7.49% Cr 組成の合金試料を 1360° にて 10min 酸化せしめると、試料全體が帯白赤褐色被膜に被われ、優秀なる耐高温酸化性を示す。この被膜を採り、X線的に観察すると、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相なることが確かめられ。更に Al 含量が高い合金例えば 5% 程度になると、Cr 含量の多寡に係らず、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 被膜が生成されることも認められた。

VII. Fe-Si 合金の酸化物被覆構造



第6圖 Fe-Si 合金の酸化物被覆の厚さと Si 含量との關係

Fe-Si 合金も耐高温酸化性は優秀であるが、各種 Si 含量の合金試料について 1100° にて 1hr 酸化せしめたときの酸化物被覆の構造を驗べた結果を記述する。各試料表面に生成された酸化物被覆を構成する各層の厚さを顯微鏡的に測定したところ、第7圖に示す如き結果を得た。

即ち約 3% 以下の Si 含量の合金試料のスケールは 4 層構造を成し、Si 含量が 3% を越えると、III 層が消失して 3 層構造を示す。この間の事情は Fe-Cr, Fe-Al 兩種合金の場合と同様である。 1100° にて 1hr 程度の高温度酸化では、Si 含量 5% を越えると、急激に酸化物被覆の厚さは減少し、8% Si 合金になると、白灰色被膜が表面に生成され、優秀なる耐高温酸化性を示す。



第7圖 3%Si 合金を 1000° にて 4hr 加熱酸化せしめたときのスケール断面 ($\times 200$)

第7圖は 2.73% Si 合金の試料を 1100° にて 4hr 酸化せしめたとき生成されたスケールの断面寫眞である。このスケールの外表面は青黒色の色澤を有し、これは Fe_2O_3 相であることは言うまでもない。この青黒色外層の下に、結晶の比較的大きく發達した脆い中間層が存在し、この層の X 線廻析寫眞より、 FeO 及び Fe_3O_4 兩相より成ることが判る。この中間層の下に帯褐黒色の内層が存在し、X 線廻析寫眞を撮つて觀察すると、 FeO 相及び Fe_2SiO_4 相 (鐵橄欖石 Fayalite) より成ることが認められた。またこの内層を化學分析すると、65.3% Fe, 8.3% Si 殘部 0 であつて、 FeO 及び Fe_2SiO_4 兩相の存在を示唆している。断面の顯微鏡的觀察においても兩相の存在は明瞭に認められる。次にこの内層を剝がすと、金屬表面に接して灰黒色の薄層が存在し、これを細粉にすると白灰色粉末となる。このもの X 線廻析寫眞を撮ると、大部分は Fe_2SiO_4 相であるが、 SiO_2 (β 鱗珪石 β -tridymite) の廻析環も認められるから、金屬表面には SiO_2 被膜が存在し、X 線試料を採取するときその表面に附着する Fe_2SiO_4 化合物をも一緒に採つたものと解せられる。要するに本試料の酸化物被覆構造として

は、表面より Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{SiO}_4$ の3層から成り、更にその層の下に SiO_2 被膜が存在するのである。

更に Si 含量が高く、例えば 8.55%Si の合金試料を 1000° にて 5~10 min 酸化せしめると、試料表面に白色被膜が生成され、その上に剝離し易い極めて薄い青黒色被膜が見られる。但し表面疵の在る箇所では耐酸化性に充分なる被膜の生成が阻害され、黒色酸化物が表面疵に沿って出来ている。上記白色被膜及び青黒色被膜は X 線の観察によりそれぞれ SiO_2 (β 鱗珪石) 及び Fe_2O_3 相であることがわかる。したがって高 Si 合金の優秀なる耐高温酸化性は SiO_2 被膜の生成によるものである。

Scheil等の報告を見ると、鐵橄欖石に相當する廻析線を認められなかつたと記述されてあるが、著者の場合はその廻析線は確認出来た。またこの鐵橄欖石の層の高温酸化に及ぼす影響は、前に述べた Fe-Cr 及び Fe-Al 合金の $\text{FeO} \cdot (\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ 及び $\text{FeO} \cdot (\text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_4$ 兩層の場合と同様に、その厚さの大なる程酸化速度を抑制する作用を有するものと思われる。(昭和 24 年 7 月寄稿)

文 献

- 1) E. Scheil, E. H. Schulz: Archiefv. d. Eisenhüttenw., 6 (1932/33), 155