

第 1 表

試料	化 學 成 分 %								加熱變態	冷却變態 °C	
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	W	°C	爐冷 (5°C/min)	空冷
A	2.08	0.61	0.34	0.030	0.008	0.26	12.18	Nil	792~819	748~727	137~
B	2.02	0.63	0.18	0.025	0.009	0.29	12.30	1.86	798~820	735~713	130~
C	2.16	0.56	0.20	0.030	0.007	0.31	14.04	Tr	810~830	745~724	204~
D	2.27	0.63	0.24	0.030	0.007	0.28	14.08	1.25	800~825	733~706	183~

於ても幾分膨脹現象が認められる。1000°C 油焼入の場合 950°C 油焼入の場合より焼入變形率は幾分小さく、又長さ方向の變形率はWを添加した方が僅か大で、一方直径では逆にWを添加した方が小さい。又焼戻による變化は兩者共傾向は同じであるが、450~550°C に於ける膨脹度は 950°C 油焼入の場合よりかなり大きく、又Wを添加した方が、Wを添加しないものより著しい。これは残留オーステナイトが多量に存在することを示すものである。

(3) 熱處理溫度と機械的性質との關係

次に焼入溫度を 950°C (油冷) 一定にし、焼戻溫度と衝擊値との關係を調べたが、何れもWを添加した方が衝擊値が低い、而して焼戻溫度 600°C 附近までは餘り大差なく、650°C 以上焼戻溫度を上昇するとやゝ増大する。又焼戻溫度を 625°C に一定し、焼入溫度の影響を見るに、焼入溫度を上昇する程硬度は増加し、衝擊値は低下する。又抗張試験の結果一般に焼入溫度の高い方が抗張力高く、伸及び絞は低く、又Wを添加した方が抗張力高く、伸及び絞の低いことが判る。

次に 100~600°C の試験溫度に於ける硬度、衝擊値及びその他の機械的性質を調べた。焼鈍試料及び焼入焼戻試料共Wを添加した方が常温及び高温硬度は高い。一方衝擊値はWを添加した方が低い。又抗張力もWを添加した方が高く、伸及び絞は逆に低い。

IV. 結 論

以上の實驗結果から高C、高Cr系ダイス鋼に及ぼすWの効果が概ね判つたが、その用途によりWの添加量を變化すべきで、又熱處理方法も異なることは明らかである。

(70) 耐熱鋼の高温酸化に関する研究 (I)

東京大學助教授 工 藤 芥 川 武

〃 大學院學生 ○藤 田 利 夫

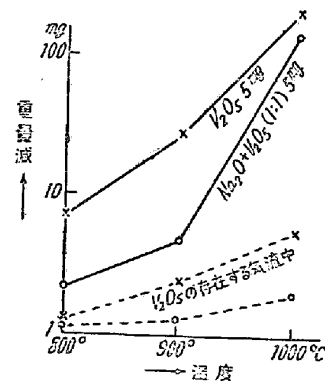
耐熱鋼の高温酸化のうちで、こゝで報告するのは、バ

ナデウム腐蝕(Vanadium-Attack)に就いて行ふ。

バナデウム腐蝕とは、ガスタービン等を運轉する場合、重油を使用すれば、重油中に含まれる灰分中に存在する V_2O_5 に依つてタービン翼等が急速に腐蝕する現象である。此のバナデウム腐蝕を行うには、實際、灰分中に V_2O_5 を含む重油を燃焼させて、耐熱鋼の酸化腐蝕を調べるべきであるが、本研究では、その基礎的實驗として、電氣爐内に於ける究氣中酸化が V_2O_5 の存在に依つて如何なる影響を受けるかを、調べたものである。使用した試料の種類及び化學組成を次に示す。

試料の化學組成

	C%	Ni%	Cr%	Mo%
13Cr	0.08	0.18	12.15	—
18Cr	0.08	0.21	17.75	—
25Cr	0.09	2.72	23.08	1.80
18-8(0.2)	0.08	8.50	18.20	0.20
18-8(1.9)	0.07	10.37	17.13	1.92
18-8(2.7)	0.08	11.02	18.11	2.72
Timken	0.10	24.82	16.00	5.89



第1圖 18-8 の V_2O_5 及び $V_2O_5+Na_2O$ (1:1) による Attack.

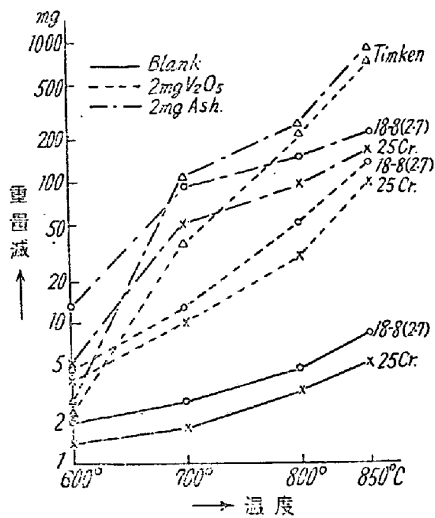
第1圖は 18-8 不銹鋼の表面に V_2O_5 及び $Na_2O+V_2O_5$ (1:1) を 5mg 塗布して加熱した場合と、氣體 V_2O_5 の存在する氣流中で加熱した場合との比較を示している。試験片の寸法は、すべて 15×20×1mm の大きさのものを使用し、加熱時間は 2hr である。この實驗によると、 V_2O_5 又は $Na_2O+V_2O_5(1:1)$ が表面に附

着した場合に酸化が急速に行われる。この事は、バナヂウム腐蝕が氣體 V_2O_5 に依るものでなく、表面に附着した V_2O_5 による事を示している。従つて以下は、すべて V_2O_5 を試料の表面に塗布した場合のみの実験を行なつた。

尙試料の表面に塗布する V_2O_5 の量を變化して実験した結果 $1mg/cm^2$ 以上の場合は、試料が短時間で全部酸化物になる。従つて塗布する V_2O_5 は $1mg/cm^2$ 以下である事が必要である。(圖省略)

前表の各種耐熱鋼 [13Cr, 18Cr, 25Cr, 18-8(Mo 0.2, 1.9, 2.7%), Timken(16-25-6)] に V_2O_5 単味、及び合成灰分(その配合は V_2O_5 70%, Na_2SO_4 20%, NiO 5%, Fe_2O_3 5% である)を $2mg$ 又は $5mg$, 試料表面に塗布し、これを $600\sim 1000^\circ C$ に加熱された電氣爐で 5hr, 25hr, 100hr, 連続加熱を行つた。電氣爐は 2~3 度傾斜させて絶えず一定量の空氣が爐内を流れる様にした。加熱後スケールを除去して、重量減を測定した。このうち、100hr 連続加熱した場合の一例を圖示すると、第 2 圖の様になる。これによると V_2O_5 単味の場合に比して合成灰分を塗布した場合の方が酸化激しく、 $700^\circ C$ で、すでに酸化が顯著になつてくる。バナヂウム腐蝕、合成灰分腐蝕(Ash-Attack)より 10~50 倍酸化が急速に行なわれる。特に注目すべき點は Timken が 18-8 Mo 鋼より $800\sim 850^\circ C$ で酸化腐蝕が大きい。

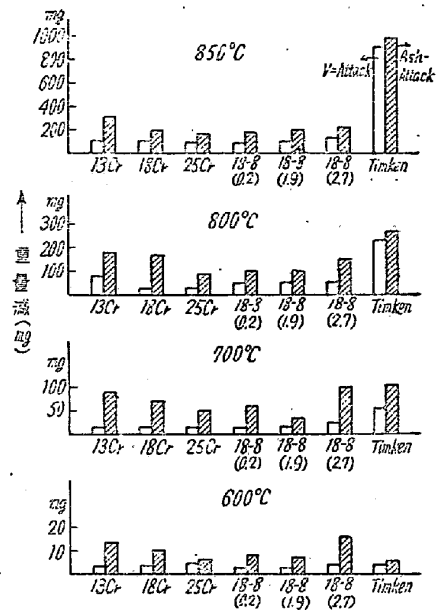
加熱時間 100hr.



第 2 圖 18-8(Mo 2.7) 25Cr. Timken の V_2O_5 , Ash に依る Attack (V_2O_5 , Ash を $2mg$ 附着さす)

第 3 圖は前表の耐熱鋼に $2mg$ の V_2O_5 合成灰分を塗布して $600^\circ C$, $700^\circ C$, $800^\circ C$, $850^\circ C$ に 100hr. 連続加熱した場合の酸化減量を比較したものである。斜線を

加熱時間 100hr.



第 3 圖 13Cr, 18Cr, 25Cr, 18-8(0.2, 1.9, 2.77 Mo) Timken の V, Ash-Attack

ほどとしたものは、合成灰分による腐蝕酸化である。 $850^\circ C$ では、Timken が他の耐熱鋼に比較して、酸化が激しい。又 Cr が多くなれば合成灰分腐蝕が少くなり、Mo が多くなると増大する。これに依ると Mo が 3% 程度までは良いが、3% 以上は危険である。 $800^\circ C$, $700^\circ C$, $600^\circ C$ に於ては $850^\circ C$ と同じ傾向だが、 $600^\circ C$ に於いては Timken が V_2O_5 に対しても合成灰分に対しても殆んど影響を受けない事は注目すべき事である。

一方 Timken の空氣中での酸化は $850^\circ C\sim 900^\circ C$ 附近から酸化が激しくなる。従つて Timken を高温で加熱する場合は特に注意を要する。

以上の様にバナヂウム腐蝕は、耐熱鋼の腐蝕を促進するものである爲、この防止策として次の実験を行つた。

(1) 13Cr に Al を熔射したものは、空氣中で $1000^\circ C$, $1200^\circ C$ に加熱した場合酸化は殆ど行なわれなかつた爲、これにバナヂウム腐蝕を行つて見た。この場合、 V_2O_5 を試料 ($20\times 30\times 1mm$) に $5mg$ 塗布し、 $1000^\circ C$ に加熱した電氣爐に 5hr 加熱して、スケールを除去後、秤量し、これを 20 回繰返したが、Al を熔射したものと、しないものとは大差がなく多少 Al を熔射したものが良い。

(2) 18-8 不銹鋼に Ni 鍍金, Cr 鍍金を行つたものにバナヂウム腐蝕を行つたが、熱膨脹の差で高温になればはがれる爲、良い結果を得る事が出来なかつた。これは熱衝撃に對して、かなり強い鍍金が出来ないかぎり効果がない。

(3) V_2O_5 は強酸性であるから、強鹼基性である CaO , MgO と混合すれば、安定な化合物を作り、バナヂウム腐蝕が防止出来ると、考えられたので、13Cr に V_2O_5 を 2mg, $CaO+V_2O_5(1:1)$ を 4mg, $MgO+V_2O_5(1:1)$ を 4mg 塗布し、 $800^\circ C$ では十分、酸化を防止出来るが、 $900^\circ C$ になればもはや酸化が防止出来ない。

(4) 此のバナヂウム腐蝕の防止に最も有効的なものはセラミック・コーティングである。成分は Metal Progress (Wilson, G. Hubbell, "Ceramic Coating Increases Life of Engine Exhausts" Dec. 1951, Page 87~91) を参照して次のものを選んだ。これは、Frit 331, 70, Cr_2O_3 30, 木節粘土 5, 水 48, の割合に混合したものである。Frit 331 は、 SiO_2 38%, B_2O_3 6.5%, BaO 44%, CaO 4%, ZnO 5%, BeO 2.5% から出来ている。これを 200 メツシユ以上に粉砕する。粒子が大きい時は割れがはいりやすい缺點がある。水は 1.8 の比重になる様に加えるもので、この水の比重により、セラミック・コーティングの厚みが調節出来る。先ず試料 (13Cr, Timken) をエメリー紙 0/5~0/8 仕上とし、これをエーテルで十分洗い、次にセラミックを塗布し、 $110^\circ C$ に於いて乾燥し、 $1050^\circ C$ に於いて 30~60min 加熱空冷した試料に對して次の実験を行つた。

(i) 試料を約 2m の高さから、コンクリートの上に 3 回落してセラミック・コーティングの重量減を調べたが殆ど減少しなかつた。

(ii) 熱衝撃試験として、試料を $800^\circ C$ に急熱し、1hr 後、空冷し、更に $600^\circ C$ に加熱後、水冷を行つたが割れは殆どおこらない。しかしコーティングの厚みが 0.1 mm 以上の時は多少割れがはいる。

(iii) Timken にセラミック・コーティングを行つたものを $1000^\circ C$ に 20hr 連続加熱後更に $1050^\circ C$ に 1hr 加熱しても酸化は全くおこらない。

(iv) Timken にセラミック・コーティングを行つたものに 2mg の V_2O_5 を塗布し、 $800^\circ C$, $900^\circ C$ に 20hr 加熱しても酸化は殆どおこらなかつた。

これにより、セラミック・コーティングは熱衝撃、バナヂウム腐蝕に對し、かなり良いものである事がわかる。

以上の実験結果を要約すれば次の様になる。

(1) V_2O_5 、合成灰分による各種耐熱鋼の腐蝕酸化は、空气中に於ける酸化より 10~50 倍、激しく行なわれる。

(2) 合成灰分に依る酸化が V_2O_5 に依る酸化より激しい。これは合成灰分中に存在する Na_2SO_4 の影響と考えられる。

(3) V_2O_5 、合成灰分に依つて Timken は $750^\circ C$ ~ $800^\circ C$ より急速に酸化が激しくなる。これは Timken 中に存在する 6% Mo が酸化して、 MoO_3 を作り、これが V_2O_5 と一緒になり酸化を促進するものである。

(4) バナヂウム腐蝕に依る酸化減量は、大體時間の平方根に比例している。

(5) 此のバナヂウム腐蝕の防止策として Al を熔射する事、Ni 鍍金、Cr 鍍金、セラミック・コーティングが考えられるが、このうち有効なものは、セラミック・コーティングである。

(71) 高速度鋼の Ms 點に及ぼす合金元素の影響に就て

東京工業大學教授 工博 岡本正三
" 特研究生 工〇小高良平

I. 緒言

高速度鋼の所謂“熱浴焼入”は焼割れを防ぎ、或は歪を少なくする焼入方法として、以前から推奨されて來たものであるが、T-T-T 曲線圖に關する研究の進展につれて近年急に提唱されて來た Martempering 法は熱浴焼入と同じ目的で高速度鋼にも適用することが出来、特に熱浴焼入に比して熱浴温度が遙かに低い點で寧ろ有利である。而して Martempering を行うには Ms 點に關する知識が心要であるが、高速度鋼の Ms 點に就いては餘り報告されて居らず、特にこの鋼に含まれる多種類且つ大量の合金元素の影響に就いては全く調べられて居ない。著者等は先ずこの鋼の鑄造材を用いて Ms 點を測定することの信頼性を確めた後、Ms 點に對する Co の影響を調べて昭和 26 年 10 月の本會講演會に報告したが、引續いて C, W, V, Cr, Mo, 及び Al 等の各種元素の影響に就いて研究した。

II. 試料及び實驗方法

C 0.8%, W 18%, Cr 4%, V 1% の標準的 18-4-1 型組成を中心として、C, W, Cr, V, Mo 及び Al 等の含有量を異にする多くの試料を熔製して、Ms 點を測定し、これらの元素夫々の影響を調べた。試料はタンマン爐にて熔製、5mmφ の金型に鑄造した後、 $1000^\circ C$ に 1hr 真空焼鈍を行い、4mmφ×70mm の丸棒に仕上げて實驗に供した。(試料の化學分析を行はなかつたので以下各試料の合金元素量は配合組成を以て示す。)オーステナイト化處理は $1280^\circ C$ 3min に一定し Ms 點の測