

鐵及び鐵合金の高温酸化に関する研究 (IX)

(電熱線熔射による鐵鋼の高温酸化防止)

(昭和 26 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 (IX)

Masataka Sugiyama

Synopsis:

On the purpose of protecting high temperature oxidation of iron and steel, the spraying of heat resisting alloys as Nichrome alloy or iron-chrome-aluminium alloys, was tested. The life of sprayed specimens was shown in Fig. 1~6, and it was found that the desirable thickness of the sprayed coating was more than 0.3mm. The soundness of sprayed coating of heat resisting alloys was more important factor compared with the case of aluminium spraying.

I. 緒 言

鐵鋼の高温酸化防止のための一つの方法として、アルミニウムの熔射を利用することに關し、著者は前回報告りに述べた。そしてその場合 800°C 及び 900°C の酸化温度ではアルミニウム熔射の効果が顯著であるが、それよりも高温になり 1000°C 程度になると酸化防止効果がそれ程著しくないことを報告した。そこで 1000°C の如き高温に於ても耐高温酸化性の餘り劣化しない方法を驗べる目的で、電熱線熔射を施した鐵鋼試料の高温酸化試験を行つたところ、かなりの成績を得たのでそれに就て以下報告する。なお本研究の費用の一部は文部省科學研究費に依つた。また本研究の實施に當つて終始努力を惜しまなかつた森川茂壽君の勞を深く感謝するものである。

II. 實 驗 方 法

實驗方法としては、この前に報告したアルミニウム熔

射の場合と大體同様であつて、鐵鋼試料として厚さ 1mm の軟鋼板の小型試片 (3×4×0.1cm) を採り、その表面にサンドブラストを施し、電熱線 (徑 0.8mm) をガス式熔射ピストルを用いて熔射した。この場合の供試電熱線は第 1 表に示す如きものである。

III. 耐高温酸化性試験結果

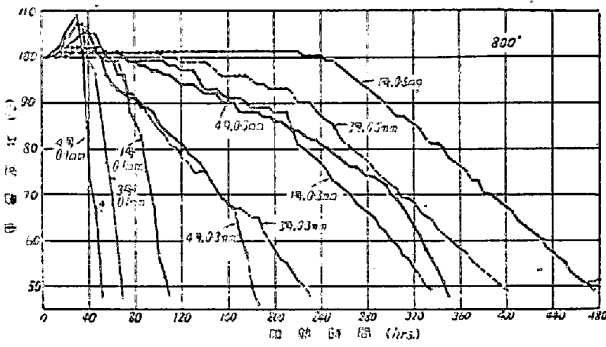
電熱線を熔射した試料を 800°C, 900°C 及び 1000°C で管狀電氣爐にて 5hrs 酸化せしめてから水中に急冷して、重量變化を測定し、この 5hrs の酸化を繰返すことにより、試料重量が半減するまでの酸化時間の總計を壽命と稱することとし、この値を各試片について測つた。試料表面の電熱線熔射層の厚さは 0.1~0.5mm の範圍とした。0.5mm 以上の厚さになると、熔射層が剝離し易くなるので、實際使用上、0.5mm 以上は安心出来ない。次に各温度に於ける各試料の重量變化を測定した結果を述べる。

a) 800°C に於ける高温酸化の場合

第 1 表 供試電熱線の化學組織

種 類	Ni	Fe	Cr	C	Si	Mn	Al	Ti	そ の 他
1 號電熱線	78		19			1			0.5 Co
3 號電熱線		65.39	26.67	0.17	0.99	0.78	3.91	1.22	0.57Mo, 0.30Cu
4 號電熱線		74.52	20.56	0.14	0.42	0.55	3.01	0.80	

* 東京大學工學部冶金學教室

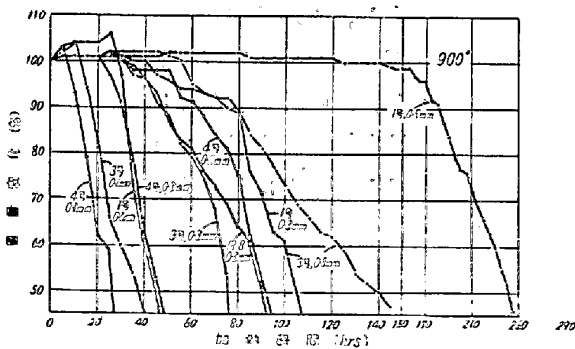


第1圖 800°Cにて各試料を加熱した場合の重量變化

800°Cに於ける各試料の高温酸化による重量變化は第1圖に示す如くである。即ち0.1mmの厚さの熔射層では、高温酸化防止の効果が未だ不十分でスケールが発生し易い。熔射層の厚さが0.3mmになると、かなり効果を示し、更に0.5mmの厚さになると非常に優秀な耐高温酸化性を發するようになる。また電熱線の種類から見ると1號線が最も好成績を示し、3號線これに次ぎ、4號線の成績は最も悪い。然し4號線でも0.5mmの熔射を施した場合は、アルミニウム熔射よりも壽命が長い。これら各試料の重量變化を示す線圖の一般的傾向は、アルミニウム熔射の場合と殆ど差異が認められない。

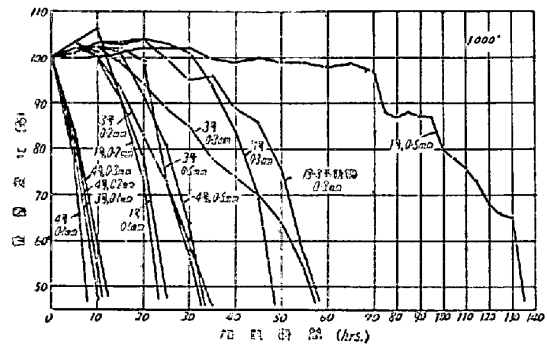
b) 900°Cに於ける高温酸化の場合

900°Cに於ける高温酸化の場合の各試料の重量變化を驗べたところ、第2圖に掲げる如き結果が得られた。各



第2圖 900°Cにて各試料を加熱した場合の重量變化

試料の酸化の傾向は大概800°Cのときと同様であるが然し4號線熔射試料の壽命が著しく短くなつてゐる。これは4號線はその化學組成に於てCr及びAlの含量が低く、900°Cになると耐高温酸化性が劣化するからである。また比較のため18-8不銹鋼を0.3mmの厚さに熔射した試料の重量變化を併示してあるが、その効果は3號電熱線と同程度で、豫想より好結果を示し



第3圖 1000°Cにて各試料を加熱した場合の重量變化

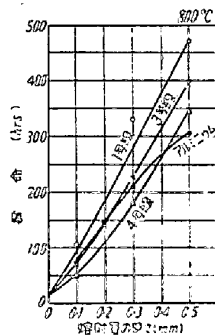
た。1號電熱線熔射層は非常に優秀な耐酸化性を示し、例えば0.5mm厚さの熔射試料の壽命は242hrsであつた。

c) 1000°Cに於ける高温酸化の場合

この場合の高温酸化試験結果は第3圖の如くである。この結果を見るに、4號電熱線は成績不良、1號電熱線は好成績を示し、殊に0.5mm厚さに1號線を熔射した試料は約135hrsの壽命を示した。18-8不銹鋼を0.3mm厚さに熔射した試料も高温酸化に對し強い抵抗力を有することが判る。

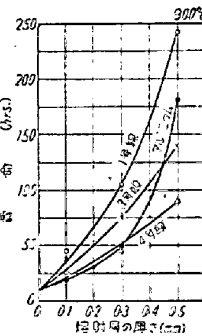
d) 各試料の壽命の比較

本節の初めに述べた意味の各試料の壽命を熔射電熱線の種類、熔射層の厚さに關して纏めると、第4圖乃至第6圖に示す如くなる。これらの線圖中には比較のためア



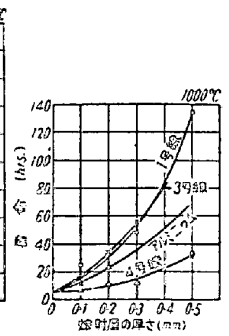
第4圖

800°Cにて耐酸化性試験を行つたときの試料の壽命



第5圖

900°Cにて耐酸化性試験を行つたときの試料の壽命



第6圖

1000°Cにて耐酸化性試験を行つたときの試料の壽命

ルミニウム熔射の場合の壽命をも示しておく。これらの諸結果から明らかなのは、1號電熱線を熔射した試料は最も成績良好で、特に900°C以上に於て、他種電熱線との差が顯著に認められる。3號電熱線を熔射した試

料は1號電熱線の場合程には好成績は收められいが、アルミニウム熔射の場合に比較して劣ることはなきさうである。4號電熱線になると、耐高温酸化性が劣るので、これを熔射した試料は900°C以上になると、大して効果は期待出来ない。

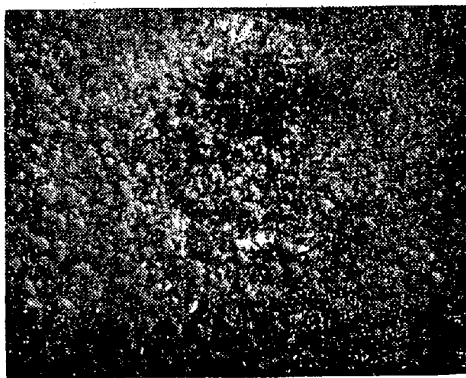
熔射層の厚さと壽命との関係を見るに、0.5mmまでの範囲では、厚さの異なる程、高温酸化抑制効果が著しい。しかし0.5mm以上に厚く熔射すると、熔射層の熱歪のために素地表面から剝離し易くなるので、實際作業の上では、0.5mmが限度であろうと思われる。

IV. 試料の高温酸化状況

電熱線熔射試料を高温に加熱する場合に、アルミニウム熔射試料と比較して異なる點は熔射層が熔融しないことである。アルミニウム熔射層は高温にて熔融して鐵を溶解させ、熔射層のアルミニウムは $FeAl_3$ 中間相に変化し、熔射層は消失し $FeAl_3$ 層となる。これに對し電熱線熔射層は熔融する程高温に加熱されることはないので熔射層は長時間加熱してもその組織は残留する。したがつて電熱線熔射層の高温酸化防止性を左右する因子としては、熔射層の厚さ以外に、熔射層の空隙性及び熔射層と鋼素地表面との密着性が重要である。

アルミニウム熔射の場合には高温に加熱されると一旦熔融してから緻密なしかも鋼素地に密着した $FeAl_3$ 被覆層に変化するから、熔射層自体の空隙性とか密着性は電熱線熔射の場合程重要とは考えられない。

電熱線熔射層の厚さが薄いときは、たとえその層の空隙性密着性が良好であつたとしても、鋼素地を完全に外氣から遮断することは困難で、必ずや外氣と鋼素地とを連絡する細隙が存在し、これを通じて高酸化が進行し、その細隙を通じて鐵の酸化物が盛り上るようにして成長し、これが更に熔射層表面を被覆するに到り、ついには



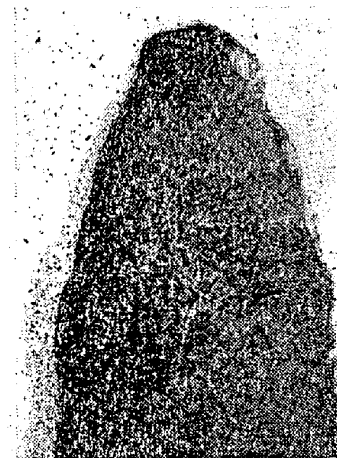
第7圖 3號電熱線を0.3mm厚さに熔射した試料を1000°Cにて2hrs加熱した場合の表面状況 ×8 (2/3縮寫)

全面がスケールでおほわれてうようになる。第7圖は3號電熱線を0.3mmの厚さに熔射した試料を1000°Cにて2hrs加熱したときの表面状況で、熔射層の缺陷箇所から酸化物が粒状に盛り上つているのが見える。

熔射層自体の耐高温酸化性は、熔射に使用した電熱線のそれに依存するのであるが、熔射層の表面積は固塊状の場合のそれより数倍も大きく、使用電熱線の耐高温酸化性の優劣の差が顯著に現われてくる筈である。例えば3號線と4號線との差は、高温の場合の熔射層の酸化防止効果の著しい差異となつて示されている。

前述の耐高温酸化試験の結果に於て、1號線熔射試料の壽命が3號熔射試料のそれよりも遙かに優れていることが明らかになつたが、この兩種電熱線自体の耐高温酸化性は大して差異がある譯ではない。この場合試料の壽命に關連する因子として熔射層の密着性が重要である様に考えられる。即ち1號線の方が密着性の良好な熔射層が得られ易いようである。

試料に熔射を施す場合に、試料周邊部の側面は熔射が不完全になり勝ちで、そのため試料表面には何等酸化が進行しないにも係らず側面から高温酸化が進む場合がよく見られた。第8圖は3號線を0.3mmの厚さに熔射



第8圖 3號電熱線を0.3mm厚さに熔射した試料を800°Cにて180hrs加熱した場合 ×3 (2/3縮寫)

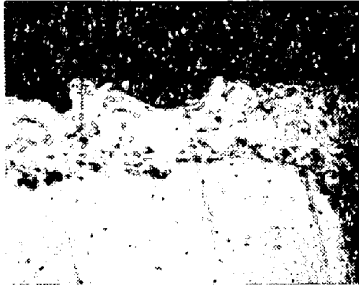
した試料を800°Cにて180hrs加熱したもので、試料板表面は完全に高温酸化が阻止されているが、周邊部から酸化損耗している状況を示す。この現象は長時間の壽命を示した試料には何れも見られ、この様な周邊部缺陷が無ければ、前述の壽命試験に於て示した試料の壽命の値は更に増大した筈である。

V. 試料断面の觀察

電熱線熔射試料を高温に加熱した場合の熔射層組織の變化及び鋼素地と熔射層との界面の擴散の有無等を驗べるために、試験断面を觀察した結果について次に述べる。

a) 1 號電熱線熔射試料の場合

熔射被覆層は熔射粒子が推積して形成され、各粒子の境界には酸化物被膜が介在している。第9圖は熔射層斷



第9圖 1 號電熱線の溶射層斷面
× 200 (2/3 縮寫)

面である。1 號線の熔射試料を 1000°C にて 10hr 加熱すると、鋼素地に近い部分は熔射粒子の形滯が崩れて酸化物被膜の境界が切れ、擴散により粒子間の癒着がおこり、また鋼素地と熔射層との境界が消失し、擴散が行われたことが認められる。熔射層の表面に近い部分は熔射粒子の癒着が行われていないが、これは表面に近い部分は外氣と通じているため粒間の酸化が進行し、粒界酸化物被膜が厚く發達することにより粒間の擴散が阻止されるからである。

熔射層と鋼素地との間の密着性が悪く僅でも間隙が存在すると、その間隙に酸化物層が生成され、熔射層が浮き上り、熔射層の酸化阻止効果が著しく減退する



第10圖 1 號電熱線を 0.3mm 熔射した試料を 800°C にて 335hrs 加熱した場合の表面層斷面 × 150 (2/3 縮寫)

加熱温度が 800°C 程度であると、1 號線熔射層は極めて優秀な高温酸化防止能力を示すが、もし密着性が不良であると、このように 800°C 程度の温度があつても長時間の加熱により熔射層と鋼素地との間に酸化物層が出来る。第10圖は 3mm 厚さの 1 號線熔射試料の壽命試験終了後に於ける密着性不良箇所斷面を示す。また密着性良好でも熔射層に僅かな疵があると、これを通じて素地鋼の酸化が進行し、酸化物が熔射層表面にあばた状に盛り上がることもある。第11圖はその例である。



第11圖 1 號電熱線熔射試料 (0.5mm) を 800°C にて 475hrs 加熱した場合の試料表面の斷面一部 × 100 (2/3 縮寫)

b) 3 號電熱線熔射試料の場合

3 號電熱線の耐高温酸化性は比較的良好で、例えば 0.3mm 厚さにこれを熔射した試料を 1000°C にて 10hr 加熱したものゝ斷面を第12圖に示すが、このように密



第12圖 3 號電熱線熔射試料 (0.3mm 厚さ) を 1000°C にて 10hrs 加熱した場合の表面の斷面 × 200 (2/3 縮寫)

着が良好なる限り、熔射層の内側に酸化層が見られない。ただし 1 號線熔射層と異るところは、加熱されても熔射粒子の癒着融合及び熔射層と鋼素地との間の擴散が



第13圖 3 號電熱線熔射試料(0.5mm 厚さ)を 800°C にて 400hrs 加熱した場合の表面の一部断面。×150 (2/3 縮寫)

殆ど見られないことであり、また熔射層中に窒化物粒が生成されることである。第 13 圖は 3 號線を 0.5mm の厚さに熔射し、800°C にての壽命試験を終了したものの断面で、この様に約 300hr も加熱されても、熔射層の粒界及び鋼素地との界面が原状通り保持され、また熔射層中に細い疵があると、この圖に示す如く酸化物が外表面に盛り上っている。

VI. 電熱線熔射とアルミニウム熔射との比較

4 節にて述べた如く、アルミニウム熔射層は、アルミニウムの融點以上に加熱すれば、酸化する以外のアルミニウムは $FeAl_3$ 相に変化し、熔射層組織とは全く別の層になる。この $FeAl_3$ 層が缺陷のない緻密なものであるとき、鐵素地の高温酸化を防止する。この高温酸化防止効果は、耐高温酸化性の優れた $FeAl_3$ 相被覆によつて機械的に鐵鋼表面と酸化性零圍氣とを遮斷することによつて生ずるものである。もつとも高温に長時間加熱されると、 $FeAl_3$ 相中のアルミニウムが鐵鋼素地中に擴散して Fe-Al 固溶體を形成し、そのアルミニウム濃度が數%に達すると鐵鋼自體の耐高温酸化性を保持するよう

になるが、これは附加的効果である。

これに對して電熱線熔射層は普通の加熱温度では熔融することはなく、熔射層の相的變化は殆ど起らない。従がつてアルミニウム熔射の場合に $FeAl_3$ 層形成のために必要な豫備加熱處理は、電熱線熔射のときには不要である。熔射層に微細な空隙の存在は避けられないが、加熱時に電熱線の保護性酸化物が生成され微細空隙は充填されるので、鐵素地と外氣とが遮斷され、高温酸化防止の効果を發揮するのである。然し大きな空隙或いは疵が存在すると充填され切れないので、鐵素地を保護出来ないから、電熱線の熔射技術に細心の注意を要する譯である。

次に使用加熱温度と壽命との關係を見るに、800°C 程度の温度では、各種電熱線熔射とアルミニウム熔射とでは大差はないが、更に高温になると、例えば 1000°C では、1 號線或いは 2 號線の電熱線熔射はアルミニウム熔射よりも壽命が長い。熔射經費或いは熔射技術に關してはアルミニウム熔射が有利であるが、1000°C の如き高温にて使用される鐵鋼製品の酸化防止法としては、1 號又は 3 號線電熱線熔射が有利ではないかと思われる。

VII. 總 括

以上各種電熱線熔射による鐵鋼の高温酸化防止の効果について述べたが、これを要約すると次の如くである。即ち各種電熱線の熔射は鐵鋼の高温酸化防止に對し有効であり、殊に 1 號線及び 3 號線が優れている。また熔射被覆層の厚さは大なる程好成績を示し、0.3~0.5mm 程度の厚さが望ましい。但し健全な電熱線熔射層を得ることが何よりも必要であるから、アルミニウム熔射の場合に比較して熔射技術に俟つところが大きい。高温酸化防止効果の點については、800°C 程度の温度ではアルミニウム熔射の場合に比較して大差はないが、1000°C 程度の高温では、1 號線或いは 3 號線電熱線熔射は優れた効果を發揮する。(昭和 26 年 12 月寄稿)

別刷の件について御案内

御寄稿論文の別刷御入用の方に申し上げます。別刷は御寄稿の際その旨、原稿に、必要部數その他と共に添書して頂けば、作製して差し上げます(費用著者負擔)發行後の御申込みは受け付け兼ねます。