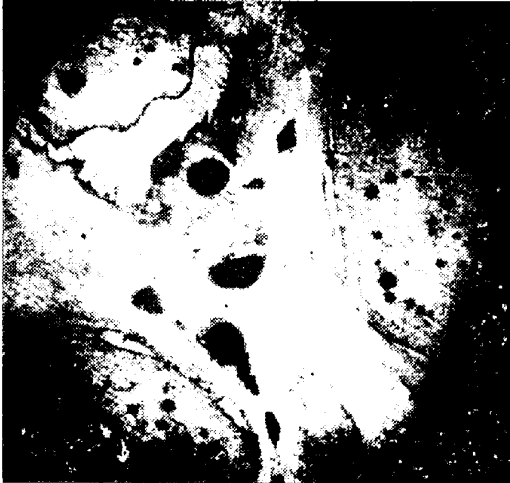


る。即ち 1200°C 以上の温度では加熱時間に關せず合金層の生成は見られず、何れも硫化物が顯著に見られた。1200°C では加熱時間 1.35 h では或程度合金層が見られたが、2 h の試料には殆んど痕跡程度であり、又硫化物の量も多かつた。猶他の試料に就ても全く同様であるが非金屬介在物が合金層中に存在する場合には、その介在物は例外なく Fe_3O_4 及シリケートであり、硫化物は合金層と接觸して存在する事は出来ない様に見える。(第3回参照)



第 3 圖

臨界温度以下では比較的温度的高い方が合金層の出方が顯著であり、又加熱時間の影響は僅かに認められ時間の長い方が合金層の量が増加するものゝ様である。800°C の加熱でも微量の合金層が認められる。

IV. 加熱サイクルと合金層

臨界温度以下の温度として例えば 1100°C を選び、この温度に 2 h 加熱し、その後昇熱して臨界温度以上の温度 1230°C に加熱保持した場合の合金層の消長を調査した。保持時間 10 min 程度迄は合金層が残留するが、これより長くなると急激に減少し約 40min で殆んど消失する。更に他種の加熱サイクルに対しても合金層の挙動を調査した結果に就て報告する。

V. 合金層の生成に關する考察

合金層の消長に關する理論的考察に対し現在迄の實驗では未だ足らざる處が多いが、一應ここで纏めて見る事とする。原則的に云えば、合金層は表層に於ける酸化に依る非酸化性元素の富化物に依る合金相の生成に他ならないが、この生成は酸化物との平衡及鋼中への合金成分の擴散速度の、酸化速度に対する相対的な不足の爲に起るものであらう。従つて臨界温度の存在は、高温になるに

従つて酸化物の状態の變化する事及擴散速度の酸化速度に対する相対的な増加にその原因を求むべきであらう。

傾向的には高温になるに従つてスケール中の FeO 量の減少する事は、非酸化性元素の富化を衰えさせる事が、 Fe_3O_4 の生成に於ける Fe の酸素に対する化學的親和力が、 FeO の夫れに於けるよりも小なる事より推論せしめる。擴散速度に關しては未だ論ずる試料を持合せていない。他方高温に於ける硫化物の増加も興味ある事實であり特に S との親和力の強い Cu , Ni と鋼中の S との関係も、合金層と硫化物とは共存し得ないと云う事實に基いて、照合検討されるべきであらう。

VI. 結 論

合金層の生成を、合金相とスケールとの平衡及酸化速度と合金元素の鋼中への擴散速度との關連に於て論じ、臨界温度の存在の可能性を結論した。又高温になるに従つて鋼とスケールとの境界に硫化物が現われ、硫化物は合金層と接觸して存在する事のない事實を確認した。又加熱温度及時間の合金層生成に及ぼす影響を調査した。加熱サイクル中の合金層の消長を調査して實操業に対する示唆を與えた。

(9) 耐熱鋼の高温酸化に關する研究(II)

東京大學工學部冶金學教室 工博 芥川 武
同 藤田 利夫

第1報では耐熱鋼のバナヂウム腐蝕(Vanadium Attack)に就いて述べたが、今回は 16-25-6 鋼($\text{Cr} 16\%$, $\text{Ni} 25\%$, $\text{Mo} 6\%$, $\text{C} < 0.12\%$, $\text{N} 0.11\%$)の高温酸化に就いての實驗結果を報告する。

16-25-6 鋼の耐酸化性に最も大きな悪影響を及ぼすものは 6% の Mo である。本鋼に於いて Mo はその高温強度(時効硬化性)を與へるために不可欠の合金元素であるが、850~900°C 以上で酸化性雰囲気中にて加熱した場合、通常の Cr 不銹鋼、 Ni-Cr 不銹鋼とは、全く異つた酸化現象を呈するのは、多量に存在する Mo に基因するものと考えられる。その理由とする點並びに 16-25-6 鋼の耐酸化性改善の爲、行つた實驗結果は主要次の如くである。

(1) 16-25-6 鋼の酸化は、結晶粒界に沿つて行われるものではなく、表面の結晶粒が不規則に削り取られた如き状態を示している。

(2) 本鋼の酸化は 850°C 前後から急激に増大する。しかも或時間までは殆んど酸化が進行せず、一旦酸化が

始まると、急激に擴がり、且つ深さも増す。酸化膜は海綿狀多孔質で、パイの様な層狀を呈する。場合によつては、板狀試料の上面のみ酸化し、下面は殆んど酸化が進んでいない事（或はその反對の場合）もある。換言すれば普通の方法では酸化速度の測定は再現性に乏しい結果しか與えない。

(3) 1000°C に 5 時間加熱後のスケールの化學組成を最初の試料と比較すると次表の如くである。

	C	Ni	Cr	Mo	Fe	O(残)
スケール	—	18.71	14.12	3.21	40.87	23
最初の試料	0.12	24.82	16.00	5.89	51.60	—

スケール中の Mo 量が低いのは、次に述べる如く揮發し去つた爲と考えられる。

尙別の試料で酸化膜を除いた地金の表面 0.5mm を削り取り、その炭素量を分析した結果、0.25% に増加し、又顯微鏡組織はスケール直下の部分に炭化物が集つてゐるのが認められる。（寫眞略）

(4) 16-25-6 鋼を例へば管狀電氣爐で 1000°C に加熱すると爐の端部に白色針狀の結晶が凝縮する。このもののデバイ寫眞は、金屬 Mo を酸化した場合に生ずる結晶と同じく、 MoO_3 である事を示している。

(5) スケールのデバイ寫眞はスピネル型の廻折像であり、 Fe_3O_4 に近い格子常數をもつた結晶から成る事を示す。このスピネル晶は顯微鏡的にも認められるが、後者では更にウスタイトの如き粗鬆な組織も含んでいる。

(6) 試料の表面状態は酸化速度に大きな影響を有する。即ちグラインダー研磨の面はエメリー紙 05 仕上の面に比較して、酸化が著しく急速に行われる。鐵線を、しばりつけておくと、その部分から速かに酸化するが、ニクロム線では影響がない。

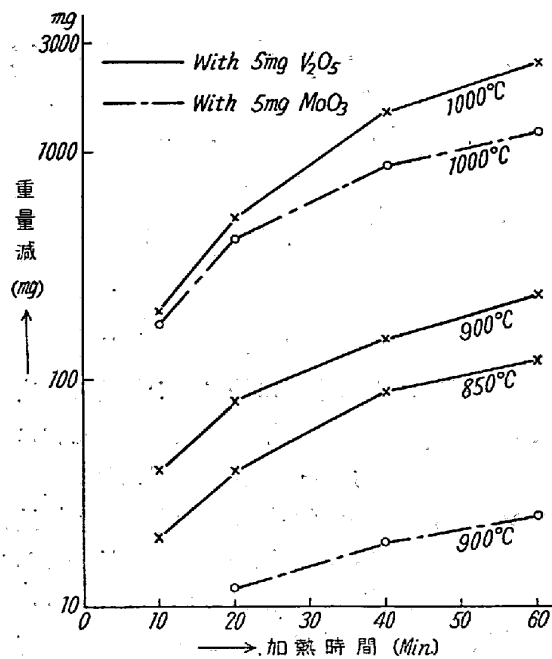
又少量の MoO_3 又は V_2O_5 を付着しておくると酸化が促進せられる。第 1 圖は MoO_3 及び V_2O_5 を塗布した場合の酸化速度を示す。 V_2O_5 の影響は特に大である。

これに反して CaO 又は BaO の粉末中で 1000°C に加熱した場合は急速な酸化は起らない。

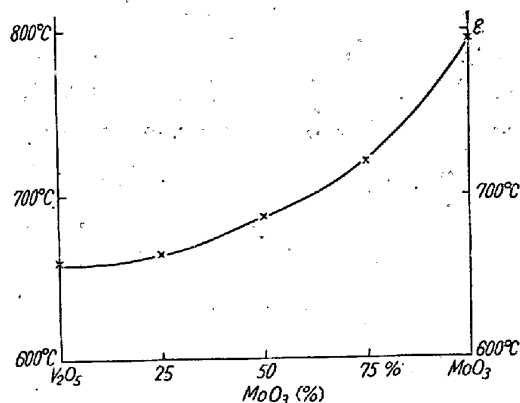
尙 MoO_3 及び V_2O_5 を塗布した場合は、それぞれ 800°C、及び 700°C 以上から急激な酸化を示す。 MoO_3 の融點は 795°C、 V_2O_5 の融點は 660°C である（第 2 圖参照）から、液相酸化物の存在が、酸化の急速な進行と密接な關係のあることは明らかである。

但し 16-25-6 鋼の表面に生じたスケールそのものの融點は、少くとも 1200°C 以上であつた。

以上の實驗結果から考察するに 16-25-6 鋼に於ける特異な酸化現象は、最初 Cr_2O_3 を主體とする保護膜を生



第 1 圖 12-25-6 鋼の V_2O_5 、 MoO_3 による Attack



第 2 圖 V_2O_5 - MoO_3 系熔融點

成したとしても、何等かの原因で一旦 MoO_3 を生ずるとその融點の低いこと及び蒸氣壓の高いことの爲に保護膜は破られスケールが多孔質となる結果地金中の Fe, Ni 等も次々と酸化することに基くものである。

従つて第 1 報に述べた如く豫め表面にセラミックコーティングを施して地金中の Mo の酸化を防止するならば、たとえ V_2O_5 を塗布した場合でも本鋼の急速な酸化を抑えることが可能となるのである。