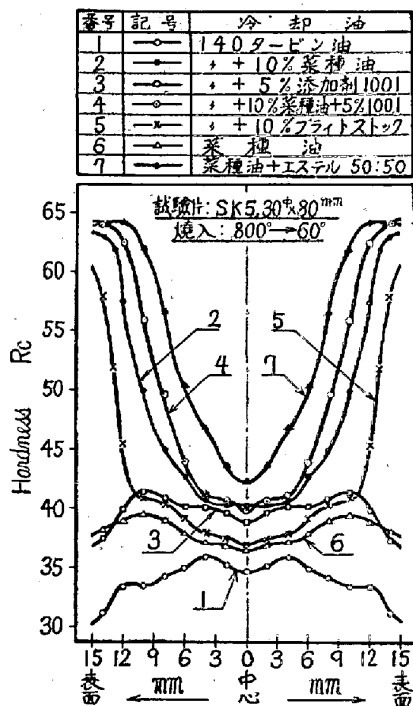


油に特例な熱分解の影響が現われてきたものと考察される。

II-(3) 鐵物油に対する添加物の影響

前報の結果から極性力の強い炭化水素を鐵物油に添加すると、それによりガス膜消失迄の冷却が主として行われる事は明らかである。鐵物油として、140タービン油、スピンドル油を選び添加物の影響を調べた。

鐵物油に油脂を添加すると添加量の少い時は、その熱分解によりガス膜消失時間が短くなり、然も對流となつてからは油脂特有の現象が強し現れず滑らかな對流となる事を前報にて報告した。これと II-(1) の結果とを併せ考えると硬化能の比較的大きい鋼では相當な焼入硬化が期待される。よつて油脂を添加して實驗を行つた所第2圖(試片: SK5 鋼, 30mmφ×80mm) に示す様に焼入硬化は非常に向上を示した。



第2圖

油脂を添加した鐵物油に極性力の強い化合物を更に添加する事は、既報の實驗結果を総合して有効であると考へ、極性の強い三菱石油試作添加剤 1001, 1002 を添加して實驗した結果は、焼入冷却能が更に向上を示した。第2圖に試作添加剤 1001 による結果並びにこの添加剤單獨添加の場合の結果を示した。同圖より明らかな如くこの添加剤單獨添加でも冷却能は向上を示している。

高分子の炭化水素は極性力が大きく然も熱的には不安定であるから、その添加はガス膜を短時間でとり去り焼入冷却能の向上を示すと考えられる。これは既報のバル

ボリン油の結果からも明らかである。第2圖にフライストックを添加した結果が示されておるが、明らかに向上を示している。これと類似の研究は古くは French, 近くは Peter, 大和久等が行つている。

冷水溶液の冷却能は非常に良好である。油と水とを混合すれば水の特性が現われガス膜は短時間で消失すると一應考えられる。この點を明らかにするため鐵物油に水を3%, 5% 完全に溶解させた冷却油について研究を行つた。その結果は豫期に反して、鋼材は著しく長時間蒸氣膜(水の蒸氣が主體であると推測される)に包まれ、焼入冷却能は非常に低下を示した。

III. 總括

上記實驗結果を總括すると下記の如くなる。

(1) 焼入用冷却油の撰擇には、焼入鋼材の硬化能の大小及び質量を考慮しなければならない。しかし熱分解によりガス膜が消失する型の冷却油では、この事を考慮しなくてもよい。

(2) 鐵物油に油脂を添加すればその添加量が少い時は焼入冷却能の向上を示すが、更にこのものに或る種の極性力の大きい化合物を添加する事は有効である。

(3) 鐵物油に高分子の炭化水素の添加は有効である。

(4) 鐵物油に水を添加するとかえつて焼入冷却能が著しく低下する。

終りに臨み本研究を遂行するに際し絶えず御援助を頂いた東北大學工学部徳久教授、三菱石油株式會社研究部山本部長、豊口満氏、川島董氏その他に對し心より感謝す。また含水冷却油を頂いた日本鐵業株式會社赤井吉士氏、並びに焼入實驗に従事した丸島博君に對しても感謝する。

(40) 鋼の高温よりの冷却條件と表面に生ずる酸化物の關係について

八幡製鐵所技術研究所 工 大 竹 正
理 ○ 青 木 宏 一

I. 緒言

鐵鋼の酸化に關する従來の研究は、大部分酸化雰囲気酸化溫度を一定とし酸化時間とスケール形成の關係を調べたもので、加熱鋼材の冷却過程中に形成される表面スケールに關するものは餘り見當らない。しかし、このようなスケールは熱間延延製品の表面の光澤、色等の外觀

第 1 表 表面スケールによる重量増加 (mg/cm²) とその組成 (X線廻折法並に光澤及び色(肉眼観測))

板厚 項目 温度	0.56mm				1.06mm				1.29mm				2.00mm			
	重量増加	組成	色	光澤	重量増加	組成	色	光澤	重量増加	組成	色	光澤	重量増加	組成	色	光澤
1000	1.419	Fe ₃ O ₄ FeO	緑青	3 B	1.681	Fe ₃ O ₄ FeO	緑青	3 B	1.708	Fe ₃ O ₄ FeO	緑紺	3 B	2.668	Fe ₃ O ₄ FeO	緑紺	3 B
900	1.039	Fe ₃ O ₄ FeO	濃紺	3 B	1.149	Fe ₃ O ₄ FeO	濃紺	3 B	1.228	Fe ₃ O ₄ FeO	濃紺	3 B	1.566	Fe ₃ O ₄ FeO	濃紺	3 B
800	0.631	Fe ₃ O ₄ FeO	濃紺	3 B	0.675	Fe ₃ O ₄ FeO	濃紺	3 B	0.716	Fe ₃ O ₄ FeO	濃紺	3 B	0.842	Fe ₃ O ₄ FeO	濃紺	3 B
700	0.264	Fe ₃ O ₄	青白	2 B	0.314	Fe ₃ O ₄	青白	2 B	0.286	Fe ₃ O ₄	青白	2 B	0.379	Fe ₃ O ₄	青白	2 B
600	0.115	Fe ₃ O ₄	灰白	B R	0.140	Fe ₃ O ₄	灰白	B R	0.136	Fe ₃ O ₄	灰白	B R	0.105	Fe ₃ O ₄	灰白	B R
500	0.0369	Fe ₃ O ₄	灰白	R	0.0453	Fe ₃ O ₄	灰白	R	0.0348	Fe ₃ O ₄	灰白	R	0.0224	Fe ₃ O ₄	灰白	R
400*	0.0229	Fe ₃ O ₄	青る味灰あ白	B	0.0152	Fe ₃ O ₄	青る味灰あ白	B	0.0117	Fe ₃ O ₄	青る味灰あ白	B	0.0075	Fe ₃ O ₄	青る味灰あ白	B R

板厚 項目 温度	4.25mm				11.5mm				15.1mm			
	重量増加	組成	色	光澤	重量増加	組成	色	光澤	重量増加	組成	色	光澤
1000	3.037	Fe ₃ O ₄ FeO	青	3 B	3.752	Fe ₃ O ₄ FeO	青紺	3 B	4.010	Fe ₃ O ₄ FeO	青紺	3 B
900	2.102	Fe ₃ O ₄ FeO	濃紺	3 B	2.436	Fe ₃ O ₄ FeO	濃紺	3 B	2.588	Fe ₃ O ₄ FeO	濃紺	3 B
800	1.013	Fe ₃ O ₄ FeO	濃紺	3 B	1.308	Fe ₃ O ₄ FeO	濃紺	3 B	1.125	Fe ₃ O ₄ FeO	濃紺	3 B
700	0.425	Fe ₃ O ₄	青白	2 B	0.374	Fe ₃ O ₄	青白	2 B	0.489	Fe ₃ O ₄	青白	2 B
600	0.122	Fe ₃ O ₄	灰白	B R	0.152	Fe ₃ O ₄	灰白	B R	0.182	Fe ₃ O ₄	灰白	R
500	0.0541	Fe ₃ O ₄	灰白	R	0.0480	Fe ₃ O ₄	灰白	R	0.0470	Fe ₃ O ₄	灰白	R
400*	0.0135	Fe ₃ O ₄	青る味灰あ白	B R	0.0203	Fe ₃ O ₄	灰白	B R	0.0158	Fe ₃ O ₄	灰白	R

* 400°C 試験片は何れも表記の色に更に紫赤色の Temper Color が混在している。
 光澤を示す欄中の記号は次の如き光澤の程度を示す。
 3 B……………非常に強い光澤
 2 B……………普通の光澤
 B……………やや光澤
 B R……………非常に弱い光澤
 R……………光澤なし

を支配し商品價値に重要な影響を與える。そこで著者等は加熱鋼材の冷却条件と、この間に形成されるスケールの關係についての基礎的な研究を行った。

II. 實驗結果並に考察

實驗は加熱鋼試片を大氣中で常溫迄放冷する場合に限り、冷却条件は試片の厚みにより調整した。即ち表面を檢鏡程度に研磨仕上げした厚さ 0.56~15.1mm の試験

片 (30×40mm) を真空中で加熱し 400~1000°C の各溫度から大氣中で常溫迄放冷した場合に表面に形成されるスケールについて次の諸項目について観測した。試験片は、いずれも極軟鋼で観測結果の數例を示すと第 1 表及び第 1~2 圖である。

観測項目	観測方法
冷却過程中的試験片……………	自記オシログラフに
の表面溫度……………	て自記記録

スケール形成による

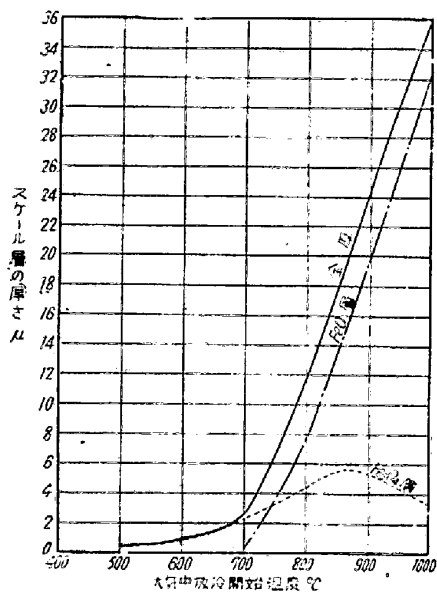
- 試験片の重量増加.....精密天秤
- スケールの組成.....X線廻折法
- スケールの厚み.....金属顕微鏡及び電子顕微鏡
- スケール表面の光澤.....光澤計
- スケール表面の色.....色度計
- スケール表面の状態.....電子顕微鏡

次にこれらの実験値を基とし、酸化膜の成長は始め雰囲気中の酸素イオンと鋼表面の鉄イオンの結合により生じた数原子層程度の酸化膜が Fick の擴散法則に従つて鉄イオンが酸化膜を外側に向つて擴散し表面近くで内方へ擴散してくる酸素イオンと結合することにより成長していくと考へて、加熱鋼板を大氣中で放冷した場合の t sec 後の試験片單位表面當りの重量増加 W を求める式を誘導すると

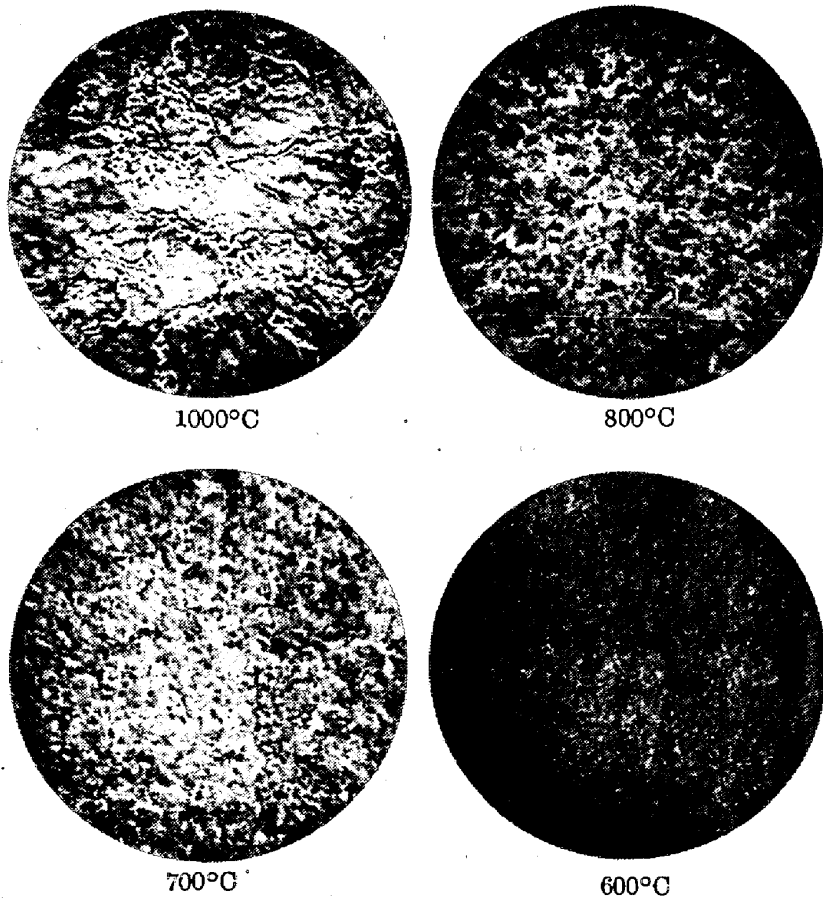
$$W^2 = \frac{2ART_0}{Qk} e^{-Q/RT_0} (1 - e^{Qk/RT_0 t})$$

- ここに A : 常数,
- R : 氣體恒數
- T_0 : 大氣中放冷開始溫度
- Q : 酸化の活性化エネルギー
- k : 冷却速度恒數

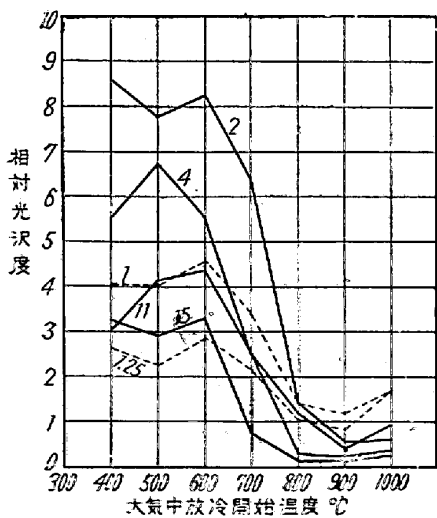
がえられ鋼板表面の冷却曲線は近似的に



第 1 圖 金属及び電子顕微鏡により觀測された試験片表面スケールの厚み



(ii) 表面の状態 (クロームシャドー法 ×2500)



(i) 光澤

第 2 圖 試験片の表面光澤並に表面の状態と冷却條件との關係

$$T = \frac{T_0}{1+kt} \dots\dots\dots(2)$$

$$k = aT_0 + b \dots\dots\dots(3)$$

で與えられる。次に $T_0 < 400^\circ\text{C}$ になると表面スケールは殆んど成長しないから、加熱試験片を常溫迄放冷した場合と $t \rightarrow \infty$ の場合の W とは殆んど等しいと考えられこの場合の W は (1) 式の第一近似としての次式で求められるはずである。

$$-\ln kW^2/T_0 = \alpha + \frac{Q}{R} \cdot \frac{1}{T_0} \dots\dots\dots(4)$$

$$\text{但し } \alpha = -\ln \frac{2AR}{Q}$$

故に、(4) 式が利用できるとすれば實測値より計算した $-\ln kW^2/T_0$ と $1/T_0$ は直線關係をもち、且兩者の關係を示す直線關係から Q が計算できるはずである。そこでこの關係を求めたところ 4.25mm 以下の試験片では非常によく (4) 式を満足していることが判り、これより $Q = 29200 \sim 36000 \text{ cal/gr-mol}$ が得られた。更らにこの値を利用し (1) 式により種々の酸化時間 t についての W を計算し $W-t$ 間の關係曲線を求めた。更に (2) 式より

$$\frac{dT}{dt} = -\left(a + \frac{b}{T_0}\right) \frac{1}{T^2} = -\frac{k}{T_0} \cdot \frac{1}{T^2}$$

が得られ冷却速度は k/T_0 に比例し、その時の試験片の溫度の自乗に逆比例することが判るがこれより更に、 k/T_0 と W の關係曲線が求まる。これらの兩曲線は試験片表面に形成されるスケール量は試験片の表面の溫度に著しく影響をうけ、放冷開始溫度が高くなるとスケール量は急激に増加し、且つその成長は酸化初期に殆んど完成され、その後の成長は非常に緩慢になること、及びこの場合試験片の冷却速度が小さい程スケール量は増すがこの速度の影響はこれが大きくなるにつれて次第に減少し、或る速度以上になるとスケール形成量は冷却速度に殆んど無關係になつてくることを示している。次にスケール層の組成及びその成長について、主として鐵イオン、酸素イオンの擴散の立場から考えてみる。實驗ではスケール層中に Fe_2O_3 層を全く認めることができなかつたが、これは Fe_2O_3 層の成長速度が遅いこと、酸化時間が短かつたためと思われ、 Fe-O 系の狀態圖からは大氣中酸化の場合には當然常にスケールの最外層には厚みの差はあれ Fe_2O_3 層が存在していると考えねばならぬ。そこで各スケール層の最表面には放冷溫度が高くなるにつれてその厚みも一樣に増加する Fe_2O_3 層が常に存在しているとしてスケール組成と冷却條件の關係について更に考察を進めた。

III. 結 論

以上の結果を要約すると次の通りである。

1. 加熱鋼板表面に形成されるスケール量はその放冷開始溫度が高く且冷却速度が小さい程急激に増加する。
2. 冷却時に形成されるスケールの大部分は放冷初期の僅かの時間内に形成され、その後の成長は非常に緩慢である。
3. 放冷開始後 t sec 後のスケール形成による試験片の重量増加量 W は (1) 式で與えられる。
4. スケール表面はその表面はその厚みが小さい程美しく $400 \sim 600^\circ\text{C}$ から大氣中放冷した鋼板表面には非常に美しい光澤の紺色系統のスケールが形成されその組成は殆んど Fe_3O_4 のみからなる。
5. 放冷開始溫度が 700°C 以上になるとスケール表面は急激に光澤を失い、灰白色を呈する。
6. 更に溫度が上昇し 1000°C になるとスケール表面の光澤は 900°C の場合に形成されたスケール表面よりも反つて増しその色も幾分青味を帯びる。
7. 放冷開始溫度 700°C 以上の試験片表面のスケールの大部分は常に FeO 層と Fe_3O_4 層からなり、地鐵から外側に向いこの順にはつきりした層をなして密着している。
8. スケール中の FeO 層の厚みは放冷開始溫度が高くなるにつれて急激に且一樣に増加する。
9. これに反し Fe_3O_4 層の厚みは $800 \sim 900^\circ\text{C}$ の間の放冷開始溫度迄は溫度と共に増加するがこの溫度以上になると反つて減少してゆく。
10. 一般にスケール中の Fe_3O_4 層の成長は共存する FeO 層の成長に比べて、非常に緩慢である。
11. 加熱試験片の放冷開始溫度が $700 \sim 800^\circ\text{C}$ になるとスケール表面に數 $10\text{m}\mu$ 程度の太さの微細な紐狀物質が現われ溫度と共に次第に成長し網目をなして表面を被いこの太さは放冷溫度 1000°C の試験片では $200 \sim 400\text{m}\mu$ の程度である。
12. 鋼板の表面酸化の活性化エネルギーは $29,600 \sim 36,200 \text{ cal/gr mol}$ である。

(41) 合理的なデータのとり方について

富士製鐵株式會社 室蘭製鐵所

工 福 岡 吉 治

從來、統計的に決定を下す場合、過去の操工表から無意識にデータを集めたり、たとえ實驗を計畫しても觀測