

に効果のあることがわかった。②の試料でも加熱回数を重ねると著しく硬化を受けるが、③の試料は繰返し十数回加熱しても殆んど全く硬化せず最も効果のあることがわかった。

この滲炭防止の理由としては、単に Al 拡散層のみにては極めて滲炭防止作用が少く、滲炭防止に著しく効果のあるのは主として Al 拡散層表面に生ずる Al 酸化物によるものであることを実験的に確めた。しかしこの場合に於いてこれらの拡散層の厚いほど防止に有効であることはいうまでもないことである。

次に不銹鋼についてみるに、Cr 不銹鋼、18-8 不銹鋼とも Al 拡散を施さないものは著しく表面硬化を受けるが、これに Al 拡散層を作りその後 1000°C-4h 空中加熱を施したものは著しく滲炭窒化に対する防護作用があることを確めた。

また、これらと肌焼鋼とを比較するに、肌焼鋼と雖も Al 拡散後十分空中加熱したものは不銹鋼のそれらに比して全く遜色のないことを知った。

IV. 総括

鋼をガスにより表面硬化を行なうにはガスの表面硬化の効率という点から見ても、また容器の寿命という点からみても容器材料が表面硬化を受けないものであることが好ましいことである。しかし、本研究に於いては鍍金鋼及び Al 拡散鋼について種々の実験を行つた結果、鋼表面に Al を拡散させた後、これを十分空中で加熱したものが著しく滲炭窒化に対して防護作用のあることがわかった。その具体的データを述べれば次の如くである。

1) 肌焼鋼に種々の鍍金を施したものの滲炭窒化防護作用について比較した結果、Cu の地に Ni, Cr を鍍金した Cr 鍍金が最もすぐれ、Cu 地に Ni 鍍金をした Ni 鍍金がこれについており、Ni 単独の鍍金が最も劣ることがわかった。しかし、最良の鍍金鋼でも数回滲炭窒化を受けるとかなり硬化されることがわかった。

2) 肌焼鋼に Al を拡散させたものは容易に滲炭窒化を受けるが、これをさらに空中で加熱すれば著しく防護作用がでてくることがわかった。空中に於ける加熱温度及び加熱時間が高く且つ長いほど効果的であるが、それは主として表面に Al の酸化物層ができるためであり、同時にこれらの拡散層が厚くなるためにもよる。

3) Cr 不銹鋼、18-8 不銹鋼も Al 拡散処理を施さないものは著しく滲炭窒化を受けるが、これに Al を拡散させた後、十分空中加熱をすれば滲炭窒化を受けること

が殆んどなくなる。しかし肌焼鋼といえども同様の処理を施したものは不銹鋼に比して全く遜色がない。

(108) 不銹鋼の光輝加熱に関する研究

On the Investigation of the Bright Heating of Stainless Steel.

Masuo Kawakami, Dr. Eng. Lecture et alius.

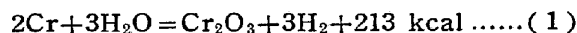
東京工業大学 理博 ○河上 益夫
同 染野 檀

元来、不銹鋼の光輝加熱は困難なものとされている。その理由は不銹鋼に含まれるクロムが高温において強固な酸化膜を造るためである。炭素鋼の光輝加熱に用いられる雰囲気中でステンレスを加熱すれば、たちまち酸化する。それでステンレスの光輝加熱は十分な注意をもつて精製した水素、窒素またはアンモニア分解ガス中で行うのが一般である。

いま、たとえば鉄の光輝加熱を 1000°C で行う場合に雰囲気として水素を用いるものとするれば不純分として許容される水蒸気量はおよそ 40% である。従つて工業用水素をそのまま何の懸念もなく使用し得るものである。

しかるにステンレスの場合は工業水素をそのまま用いては、強く酸化が起る。その理由を考えるに工業用水素に含有されている有害不純成分の酸素あるいは水蒸気による酸化に因る。いまこの水素を加熱銅触媒に通じて先ず酸素を水蒸気化する。ついで、これを実験室的に乾燥した後に、その水素中でステンレスを 1000°C に加熱してみれば 10 分ぐらいの短時間ですでに緑に着色する。これはステンレスの表面におけるクロムが先ず酸化し、さらに内部のクロムが表面に拡散し来たつて、酸化を継続し、ついに酸化クロムの薄層を形成することによる。

クロムに対する水蒸気の酸化作用を化学式で表わせば



平衡恒数 $K_1 = P^3_{\text{H}_2} / P^3_{\text{H}_2\text{O}}$

この平衡について熱力学的に概略の計算を行えば、Table 1 の結果が得られる。

Table 1

Temperature (C)	$\log_{10} P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2}$
800°	-12.5
1000°	-10.2
1200°	- 8.5

この表から推察されるように上記の反応を阻止するためには水素中の水蒸気量は極度に抑制されねばならない。これを工業的に行うには完全なる設備を要し、多額

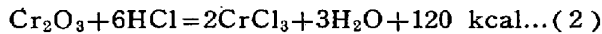
の経費を投ぜねばならぬ。わが国においてステンレスの光輝加熱が実施しがたい所以も一にかかる点が妨げとなつてゐるのではなからうか。

ところで、われわれの研究室ではかかる在来の方法によらず、かつ特別の設備を要せず、極めて簡易な方法によつてステンレスの光輝加熱を実施する方法を案出し、これについて少しく実験を行つた。以下にその概略を述べよう。

I. 塩化水素を利用する光輝加熱

上述の如くステンレスを光輝加熱する場合は雰囲気中の酸素または水蒸気をほとんど完全に除去しなければならない。しかるに理論的考察によれば少量の塩化水素を利用することによつて、この困難な問題が簡単に解決されることが予測された。この考察の論拠について先ず述べよう。

いま雰囲気として水素を用い、不純物の水蒸気によりクロムが酸化を受けて酸化クロムを生ずる場合を考える。この際、少量の塩化水素を添加しておくものとすれば次の反応が当然行われるべきである。



$$\text{平衡定数 } K_2 = P^3_{\text{H}_2\text{O}} / P^6_{\text{HCl}}$$

この反応において CrCl_3 の蒸気圧は少いから気相は H_2 , HCl および H_2O から成るものとして熱力学的に概略の計算を行えば Table 2 の如き結果が得られる。

Table 2

Temperature (C)	$\log P_{\text{H}_2\text{O}} / P^2_{\text{HCl}}$
800°	0.27
1000°	-1.00
1200°	-2.03

いま 1000°C において H_2 中に HCl が 10% または 20% 含有される場合の H_2O の許容量を求めれば 0.1% または 0.4% となる。これは大体的見当をつけるものであつて、実際には取り扱うものが純クロムでは無く、また CrCl_3 が多少ながら揮発性を有することなどを総合して考察すれば水蒸気の許容量はさらに大きい値になるであろう。従つて添加する HCl は少なくて済むことになる。

以上の理論的推定からすればステンレスを加熱する場合の雰囲気は微量の酸化成分によつて妨げられるが少量の塩化水素を添加すれば光輝加熱が容易に行われることになる。かかる推定のもとに次の如き実験を行つた。

実験としては、ポンペよりの水素を用い、まず含有酸素を水蒸気化し普通の方法で或る程度脱水した この雰

囲気について 18-8 鋼, 10% Cr 鋼及び比較のため低炭素鋼を用いて光輝性の程度, 重量変化, 顕微鏡組織などを調べた。これらの結果を総括すれば

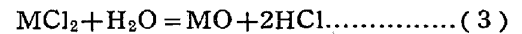
(a) 水素ガス中の酸素や水分の完全除去はなかなか容易ではない。

(b) HCl ガスをこの水素中に混入すれば容易に光輝加熱を行うことが出来る。

(c) 試料表面の顕微鏡組織より腐蝕の模様を観察するに、低炭素鋼では一様に腐蝕が進行しているが、18-8 及び 19% Cr 鋼では、粒界の腐蝕が認められた。

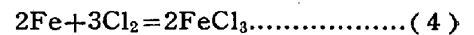
II. 吸湿性塩化物の利用

吸湿性塩化物 (MCl_2) と水分との反応は大体次の如く表わすことが出来る。



使用雰囲気を予めかかる塩化物に触れしめるならば雰囲気中の水蒸気が除去されるばかりでなく、塩化水素を副生する。この塩化水素は上述の如くステンレスの光輝加熱には好都合である。かかる推定のもとに 2 種の実験を行つた。その第一は次の如くであり、第二は (I) に述べる。

第一の実験は雰囲気に塩化水素または塩素を少量に添加して鉄, アルミニウム, マグネシウムの如き金属のダイヤコまたは細粒の層を通過させるにある。例えば鉄を用いた場合は次の反応が起る。



ここに生じた塩化第二鉄は吸湿性が著しく強い。アルミニウムやマグネシウムを用いた場合は塩化アルミニウムや塩化マグネシウムを生じ、いずれも吸湿性が強い。

III. 吸湿性塩化物の蒸気添加

四塩化珪素や四塩化チタンは沸点が低いから揮発しやすい。これらの蒸気を雰囲気に添加すれば雰囲気中の水蒸気とよく作用し同時に塩化水素を生ずるから光輝加熱の効力が大きい。これらの実験結果を述べる。