

91

- 5) 市原通敏: 衝撃振り試験, 第1報~第5報, 日本機械学会誌, 昭和7年7月, 昭和10年2月6月
- 6) Siebel, E. and E. Fangmeier: Versuche über den Formänderungswiderstand und den Formänderungsverlauf beim Warmwalzen, Mitt. K.W.I., 1930, pp. 225~244
- 7) Pomp, A. and W. Lueg: Walzversuche an kohlenstoff und silizium-legierten Stählen, Mitt. K.W.I., 1933, pp. 81~97
- 8) 豊島清三: 鋼材の変形抵抗に関する研究, 昭和27年1月, 八幡製鉄技術研究所報告
- 9) 大幸喜三郎: 火砲の安全係数について, 火兵学会誌, 昭和18年1月, pp. 301~326
- 10) Ludwik, P.: Element der technologischen Mechanik, 1909
- 11) Holloman, J. H.: Tensile Deformation, Trans. AIME, 1945, p, 268

高温度に於けるスケールの浸透について*

鷲田光俊**・山本大作#・吉田潔司#

ON SCALE PENETRATION IN STEEL AT HIGH TEMPERATURES

Mitsutoshi Washida, Daisaku Yamamoto and Kiyoshi Yoshida

Synopsis:

When the iron and steel are heated in the oxidizing atmosphere at high temperature, the oxidation scale penetrates into matrix right below the surface scale. The authors studied on the phenomena of this penetration under various conditions using a rimmed steel (C 0.08%).

Heating conditions: temperature 1150°C~1350°C, atmosphere O₂ 5~50% N₂ Bal.

CO₂ 5~50% N₂ Bal.

time 30mn~2h

In order to compare the individual results each other, the depth of penetration and the size of penetrated scale were measured and those results were as follows:

1) The granular scales penetrated in considerable depths even in the atmosphere of only N₂ gas, and this penetration depth was nearly the same value gained when it was mixed with gases of O₂ or CO₂

2) Penetration of scale was greatly affected by the heating temperature:- the higher the temperature, the deeper the depth and the larger the size of the penetrated scales.

3) Heated above 1300°C, huge scale appears and was remarkable under such conditions as O₂ gas was added. Therefore it was evidenced that the penetration of scale took part in the defect of the over-heating.

4) The color of granular penetrated scales were light-bluish-gray and that of the huge scales were composed by both light-and dark-bluish-gray.

5) If the heating condition changed, then the thickness of surface scales increased, and huge penetrating scale was produced even at below 1300°C.

I. 緒 言

鋼材を酸化性雰囲気中にて高温度に加熱すると、選択酸化により非酸化性元素 (Ni, Cu, As) がスケール層直下に濃化し、熱間加工後に欠陥として現われることは既に知られているが、最近、高温加熱によりスケール層直下

の地鉄にスケールが浸透し、その結果熱間加工後に微細な表面疵を生じることを認め⁴⁾⁵⁾ 非酸化性元素の濃化と共にスケールの浸透は加熱の影響として重要な問題となっている。勿論非酸化性元素の含有量によりスケールの浸透の程度が左右されるがH.Buchholtzの実験⁶⁾によれば1250°C近くになると材質の差よりも温度の影響が明らかに認められスケールの浸透は甚しくなるといつている。又田島氏⁵⁾によれば、表面濃化により熱間脆性を起すとされた危険限界を遙かに下廻つていてもスケールの

* 昭和29年10月本会講演大会にて発表

** 日亜製鋼株式会社技術部研究課長

同上技術部研究課

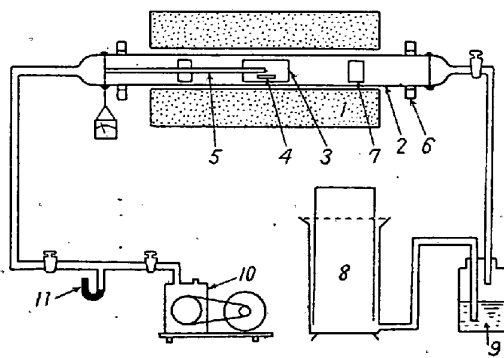
浸透による影響を認めている。

スケールの浸透は加熱雰囲気中の O_2 がスケールを浸透し、地鉄の表面から内部への O_2 の拡散によつて Oxide の Particle が地鉄に沈澱するものであり¹⁾ 加熱条件としては、加熱雰囲気、温度、時間に影響され²⁾、又材質上に於いては Si, Mn, Al 等を多く含有する鋼では之等が Fe より酸素に対する親和力が大であるので、スケールの浸透は甚しく²⁾³⁾ 又 Ni, Cr 等を多量に含有する 18-8 ステンレス鋼に於いては、生成されるスケールが耐酸化性であるため浸透は僅かであると考えられる。

スケールの浸透に及ぼす元素の影響の問題は重要であるが、本報告に於いては、先ず加熱条件を種々変化させて、スケールの浸透の形態をリムド鋼について確めた実験結果につき述べ、終りに二、三の鋼種につき浸透の差異を比較する。

II. 実験方法

実験装置は Fig. 1 に示す如く、ガス貯槽、加熱炉、排気の3部分よりなり、炉心管には耐熱管焼結品 (50 mmφ × 1000 mm) を用い、耐熱管の汚損と試片保持のため、中央に試片支持管 (36 mmφ × 100 mm) を挿入し試片を置いた。



- | | |
|---|---------------------|
| 1. Electric furnace | 5. Thermocouple |
| 2. Sinter refractory tube (50mmφ × 1000mm) | 6. Ring cooler |
| 3. Specimen supporting tube (36mmφ × 100mm) | 7. Baffles |
| 4. Specimen | 8. Gas storage tank |
| 9. H_2SO_4 | 10. Vacuum pump |
| 11. Manometer | |

Fig. 1. Apparatus

始め N_2 ガス中にて加熱速度 $9^\circ C/mn$ にて加熱し、実験温度に達すれば真空ポンプにて排気して所要のガスと置換し一定時間保持後再び排気し N_2 ガスと置換後炉冷する。試片はリムド鋼 (C 0.08, Si tr, Mn 0.45, P 0.013, S 0.013, Cu 0.16, Ni 0.06, Cr 0.07) より 24 mmφ × 5 mm に切削し、エメリーペーパー-2/0迄研磨後アルコール・エーテルにて洗滌し実験に供した。

熱処理後の試片は直径方向に切断し、その断面の加熱時の上面を検鏡箇所とした。

加熱条件は、加熱温度 $1150^\circ C$, $1250^\circ C$, $1300^\circ C$, $1350^\circ C$, 加熱時間 30mn, 1h, 2h, 加熱雰囲気 O_2 5%~50% (残余は N_2), CO_2 5%~50% (残余は N_2) にて処理を行つた。浸透の程度を比較する方法としてスケール層直下の地鉄の表面よりスケールの浸透した深さを × 400 にて測定し、浸透の深さを mm にて示し、その浸透した粒状のスケールの大きさは、スケール層直下の地鉄表面より 0.05 mm 迄の深さに浸透したスケールの粒の直径の平均値で、粒の大きさを μ で示す。従つて以下文中にて粒が大、小という事は 0.05 mm 迄に浸透した粒状のスケールの事を意味する。尙加熱温度を $1300^\circ C$, $1350^\circ C$ にしたのは過熱による浸透の程度を検討する為である。

III. 実験結果

1) 加熱温度について

$1150^\circ C \sim 1350^\circ C$, O_2 10% + N_2 90% 1h 加熱した結果を Fig. 2 に示す。図に示す如く加熱温度の上昇と共に浸透の深さを増し、特に $1300^\circ C$ 以上に於いては顕著で、深さは急激に増し、粒の大きさも同様に急激に大きくなつている (写真 1~3 参照)

2) 加熱雰囲気について

i) $N_2 + O_2$ ガス

N_2 ガスに O_2 ガスを 5%~50% 添加して $1250^\circ C$, $1300^\circ C$, $1350^\circ C$ に 1h 加熱した結果を Fig. 3 に示す。 $1250^\circ C$ に加熱したものは O_2 % の増すに従つて浸透の深さを増大するが、15% 以上では逆に深さを減じると共に粒の大きさは大になる。 $1300^\circ C$, $1350^\circ C$ に於いては 10% 以上から同様に深さを減じ $1300^\circ C$ にては 30%, $1350^\circ C$ では 15% にて巨大なスケールを生成する (写真 10, 11 参照) O_2 10% 迄は $1300^\circ C$ と $1350^\circ C$ との浸透の深さの差違が無い事は $1350^\circ C$ 加熱のものは FeO の融点 $1377^\circ C$ 附近であるためスケールリング甚しく揮散した為と思われる。

ii) $N_2 + CO_2$ ガス

実験結果は Fig. 4 に示す如く、浸透の深さは O_2 の場合より全般に大で、 CO_2 % が増加しても急激に減少せず、 $1250^\circ C$ に於いては O_2 の場合と同様に 20% 迄は浸透の深さを増し、それ以上では浸透の深さは僅かに減少し、粒の大きさは大きくなつている。 $1300^\circ C$, $1350^\circ C$ に於いても同様な傾向を示し、夫々 50%, 27% にて巨大なスケールを生成する。図に示す如く浸透した粒の大

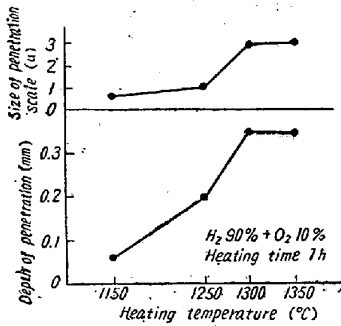


Fig. 2. Effect of heating temperature on the penetration of scale:

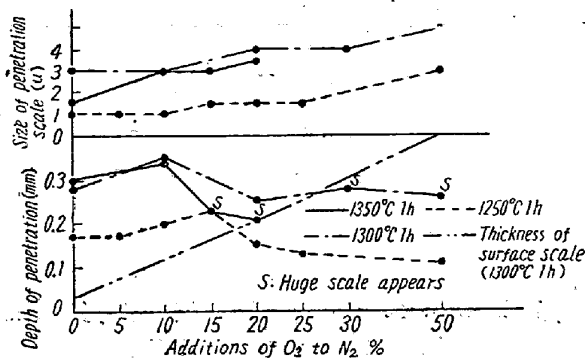


Fig. 3. Effect of atmosphere on the penetration of scale (N₂+O₂)

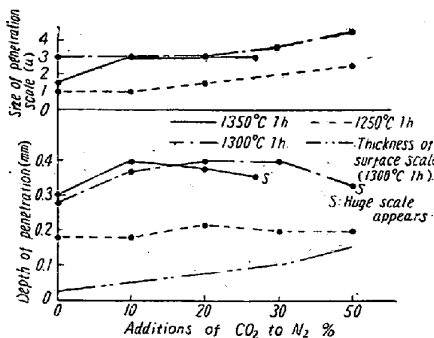


Fig. 4. Effect of atmosphere on the penetration of scale (N₂+CO₂)

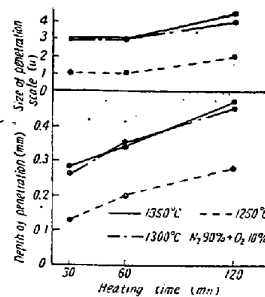


Fig. 5. Effect of heating time on the penetration of scale

きは O₂ の場合と大差なく、只、粒が O₂ の場合は混粒を呈しているが、CO₂ の場合は均一な粒が浸透している。1300°C に於いて測定した表面スケールの厚さを Fig. 3, 4 に示してあるが、10% の場合を例にとると O₂ の場合 0.12mm CO₂ は 0.05mm で、厚さが O₂ の場合より薄い為スケール中のガスの浸透が容易である故浸透の深さが大であると思われる。

3) 加熱時間について

加熱時間の影響は Fig. 5 に示す如く、時間が長くなると深さを増し粒の大きさは 1h 以上では急激に大きくなっている。1300°C, 1350°C にて 2h 加熱しても深さを増し、粒が大きくなるのみで巨大なスケールを生成しないのは、実験方法としてガスを封入して加熱を行っている故加熱時間が長くなっても顕著な影響を現わさない。

以上の実験結果より、スケールの浸透は、先ず加熱温度に著しく影響され、次いで加熱時間、加熱雰囲気であることが判る。特に 1300°C 以上に於いては顕著で巨大なスケールを生成する。粒状のスケールの浸透は N₂ ガスのみの場合にも相当量浸透し、O₂, CO₂ 何れの場合にも大差なく、只巨大なスケールは O₂ の場合には

生成され易いことが判る。加熱条件によつて表面スケールの厚さは変化するが、表面スケールの薄い間は酸化速度が大で粒状のスケールが浸透し、スケールが厚くなると、酸化速度を減じ炭素の外方への拡散速度が大になり、脱炭を促進する結果、巨大なスケールを生成するものと考えられる。よつて、加熱条件を要すること

により、スケールの厚みを大にすると巨大なスケールを生成すると推定され、以上行つた実験により巨大なスケールを生成しなかつた 1300°C O₂ 10% のものを実験始めより O₂ 10% のガスを 15cc/mm の流速にして他の条件を同一にして加熱を行つたが予想通り巨大なスケールを生成した(この場合のスケールの厚み 0.56mm) 尚加熱時間、加熱速度等を変化すれば更に低い温度にてても巨大なスケールを生成する (Photo. 9 参照)

4) スケールの地鉄に浸透する形態

スケール層直下の地鉄に浸透したスケールは粒状の淡青灰色を呈し、加熱温度が高く、加熱時間の大きなもの程「粗」に分布し、粒の大きさも大である。Photo.1~3 に示す如く加熱温度が上昇すると粒は大きくなり「粗」に分布している。粒が大きくなり、浸透の深さが減じると Photo.7 に示す如くスケール層直下に少々大粒のものが散在する。尚更に粒が大きくなると、淡青灰色濃青灰色の二色を呈し、Photo.8 に示す如く地鉄の表面から一定の深さに並列して存在する。Photo.10, 11 は 1300°C にて 30% O₂, 50% O₂ にて夫々生成した巨大なスケールを示し、大きさは 0.1~0.2mm 程度にて 2色を呈している。Photo.9 は加熱条件を変化させて、巨大なスケールを生成した例であり、加熱速度は従来と同一で只 1000°C N₂ 80%+O₂ 20%, 1h 酸化を行い更に 1250°C, N₂ 50%+O₂ 50%, 1h 処理を行つたものであり(勿論各処理の前後の雰囲気は N₂ のみ) Photo.7 と比べて浸透の差違を明確に示している。高温度にて生成した巨大なスケールは地鉄表面から浸透しているが、低温度にて生成したものは地鉄表面から一定の間隔をおいて並列に存在している。尚浸透したスケールと結晶粒界との関係は、粒状のスケールは結晶粒界に無関係に浸

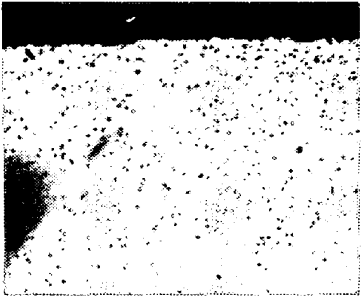


Photo. 1. 1250°C N₂90%+O₂10%

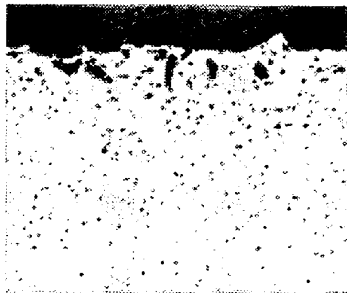


Photo. 2. 1300°C N₂90%+O₂10%

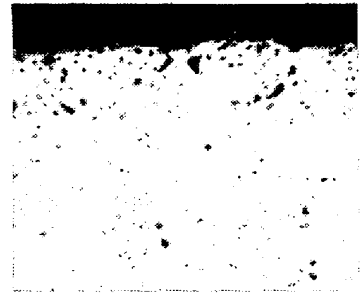


Photo. 3. 1350°C N₂90%+O₂10%

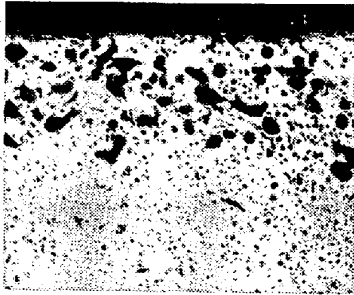


Photo. 4. 1250°C N₂90%+O₂10%

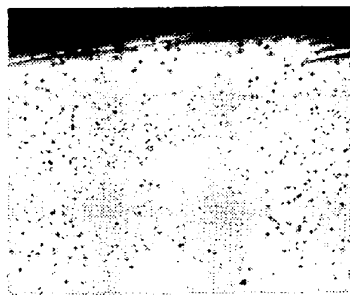


Photo. 5. 1250°C N₂90%+O₂10%

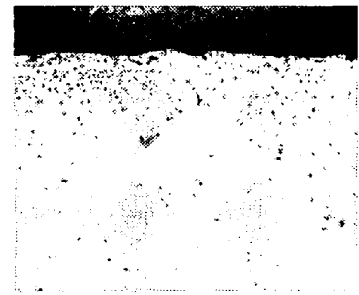


Photo. 6. 1250°C N₂90%+O₂10%

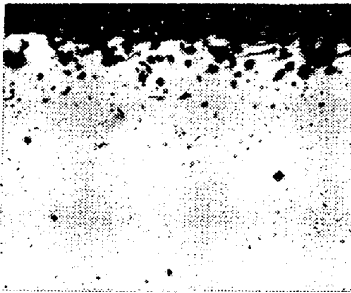


Photo. 7. 1250°C N₂50%+O₂5

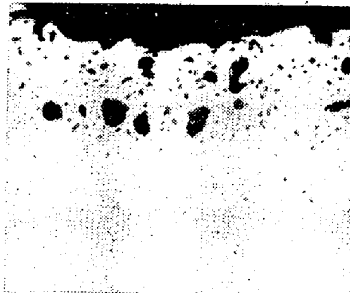


Photo. 8. 1250°C CO₂ 100%

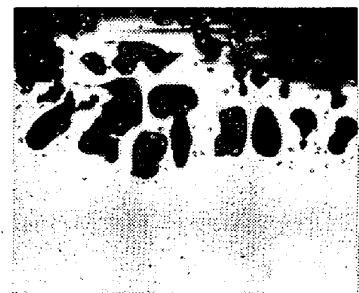


Photo. 9. 1000°C N₂80%+O₂20%
1250°C N₂50%+O₂50%



Photo. 10. 1300°C N₂70%+O₂30%



Photo. 11. 1300°C N₂50%+O₂50%

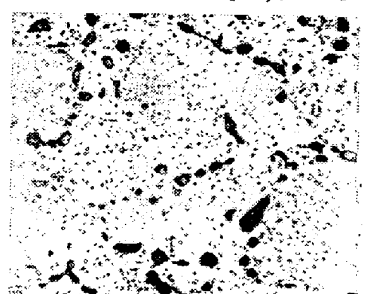


Photo. 12. 125°C N₂90%+O₂10%

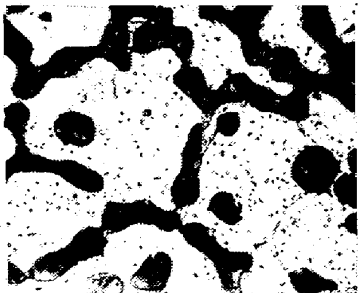


Photo. 13. 1300°C N₂50%+O₂50%

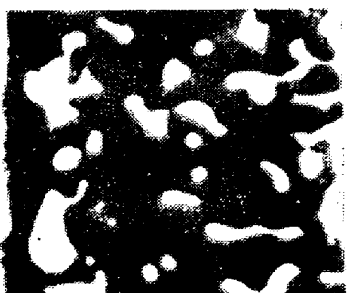


Photo. 14. 1350°C O₂100%

Heating time 1h

Photo. 1~11, 13, 14 ×300

(1/2 contracted)

Photo 12 ×200 (1/2 contracted)

Forms of Penetrated Scales

透しており、巨大なスケールは結晶粒界に大きく浸透している。

以上述べた事は断面の検鏡結果であるが、表面のスケールを削いで、スケール層直下の面を検鏡した処Photo 11に示す様に粒状のスケールが分布しているもののスケール層直下の検鏡結果はPhoto. 12の如く粒状のスケールが少々結晶粒界にそつて浸透している。Photo 11の如く巨大なスケールを生成したものはPhoto. 13に示す如く結晶粒界に大きく浸透し、粒状のスケールが結晶粒内に存在する。浸透したスケールの濃青灰色を呈したものはWüstite、淡青灰色はMagnetiteで⁶⁾Wüstiteが炉冷時に $4\text{FeO} \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{Fe}_3\text{O}_4$ 反応によりMagnetiteになつたものであり、二色を呈するものは未だ上記の反応が十分に行われなかつた為である⁷⁾。

次に浸透したスケールの硬度をPhoto. 11の巨大なスケールについて測定を行つたが、濃青灰色のものはHv553、淡青灰色はHv475で、Photo. 13のスケール層直下の面に浸透したスケールはHv 724でPhoto. 14(断面を検鏡したもの)のスケールの硬度Hv 630~1000で地鉄直上のスケールの硬度が上昇していることは略々明らかである。Photo. 14にて判る如く層状を呈した表面スケールを生成しているが、これは強酸化性雰囲気中で長時間加熱すると非酸化性元素が濃化するため、硬度の上昇もこの為であろう。

5) 2, 3の鋼種についての浸透の比較

以上述べたリムド鋼の実験結果と比べる意味にて2, 3の鋼種について行つた。

試片として、キルド鋼(C 0.12, Si 0.24, Mn 0.49, P 0.024, S 0.015, Cu 0.30, Ni 0.10, Cr 0.10)弾丸材(C 0.45, Si 0.23, Mn 0.80, P 0.025, S 0.020, Cu 0.22, Ni 0.07, Cr 0.06)ステノレス鋼(18-8)の3つについて1250°C O₂ 10% 1h 加熱して比較を行つた。

Photo. 4はキルド鋼で、浸透の深さは本実験に用いたリムド鋼と大差ないが、地鉄表面に比較的大きな粒状のスケールが存在し、浸透の程度は著しく、Siの影響と思われる。Photo. 5は弾丸材で浸透の深さは大差なく、粒状のスケールが密に分布している。Photo. 6はステ

ノレス鋼で浸透の深さはリムド鋼の $\frac{1}{4}$ 程度にて、浸透し難いことを示している。

IV. 結 言

以上実験結果より

- 1) スケールの浸透は加熱温度に著しく影響され、温度の高い程深く、スケール層直下の粒も大である。
- 2) 粒状のスケールはN₂ガスの場合にても相当量浸透し、O₂, CO₂にても若干の差はあるが略々同程度に浸透している。
- 3) 1300°C 以上に加熱するとスケール層直下に巨大なスケールを生成し、特にO₂の場合生成され易く、過熱の影響としてスケールの浸透の問題も重要であることが判る。
- 4) 浸透したスケールは淡青灰色の粒状を呈し、粒が大きくなると濃青灰色を呈したものと二色を呈する。
- 5) 加熱条件を変化し、生成される表面スケールの厚さを大にすれば1300°Cより低い温度に於いても巨大なスケールを生成する。

本実験により、リムド鋼を用いてのスケールの浸透の形態が略々明らかとなつたので、実験結果の(5)ではリムド鋼との比較程度に述べたに過ぎないが、更に浸透に及ぼす元素の影響については実験を進めている。

終りに本研究に當つて懇切なる御指導を賜つた技術部長工学博士垣内富士雄氏に厚く謝意を表します。

(昭和29年12月寄稿)

文 献

- 1) C. L. Meyette: Tr. A.I.M.E. (1948) 176 201
- 2) A. Preece: J.I.S.I. (1944) 1 253
- 3) H. Buchholtz: St u. Ei (1953) 204
- 4) 下田, 宮野: 鉄と鋼, **40** (1954) 420
- 5) 田島, 北川: " , **40** (1954) 233
- 6) 沢村, 盛: " , **38** (1952) 31
- 7) M. H. Davies: Journal of Metal (1951) 10
- 8) S. L. Gertsman: Iron Age (1952) 14 136
- 9) R. Ward: Tr. A.I.M.E (1945) 162, 141
- 10) L. S. Darken: Tr. A.I.M.E (1942) 150, 152