

第 7 会 場 (性 質)

(122) 二次スケールの組織

(酸化膜の研究—I)

東京大学工学部 ○高木 甲子雄

Structure of Mill (Secondary) Scale.

(Study on iron oxide film—I)

Kineo TAKAGI.

I. 結 言

鉄鋼工業の作業工程では酸化の現象はさけられない。このため、スケールが形成され、熱間作業は勿論その他の工程、製品に影響を与えている。

この対策として、固着性¹⁾²⁾、機械的性質³⁾、電気化学的研究⁴⁾⁵⁾など多数の研究がなされている。また、基礎的の面から、鉄に対する酸素の固溶⁶⁾、ヴスタイト⁷⁾、地鉄への酸化物の侵入⁸⁾、酸化物の侵入組織⁹⁾¹⁰⁾、その他いろいろの研究発表があり、状態図¹¹⁾についても相当に詳しいものが得られている。

しかし、一次スケールの高温剥離性、二次スケールの耐食性、密着性、酸洗性などまだ未解決の点が多い。

一次スケールは、実験室で作ったものに大体等しい。一般に、二次スケールもこれに等しく、外側から Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 が 10~15%、残りはヴスタイトとされており¹²⁾、それ自体に対する基礎研究を欠いている。

本研究では、二次スケールを顕微鏡組織を主体としてその熱的変態を究明し、一次スケールとの相異点を明らかにした。

II. 研究 方法

二次スケールの顕微鏡組織をあらゆる角度より観察し、組織、その構成を明らかにするとともに、X線解析によつてその構成成分を確認した。

(1) 試料処理

- i) 管状電気炉で空気中加熱してスケールを作成。
- ii) ドライ粉中で無酸化加熱し、大気中に放冷してスケールを作成。
- iii) 空気中または鉛浴中で二次スケールの熱処理。

(2) 試 料

試料は A, B 二社より提供された 2.5mm 厚の鋼帯の黒皮材、酸洗材と、電解鉄庄延鋼板を 15×50mm に切断して用いた。

(3) 検査方法

二次スケールは薄く、組織は非常に細かいから 500~600 倍で検鏡した。検鏡面は断面と平面から行なつた。また X線解析で組織を確認した。

腐食液は、2% 硝酸アルコール溶液を用いた。

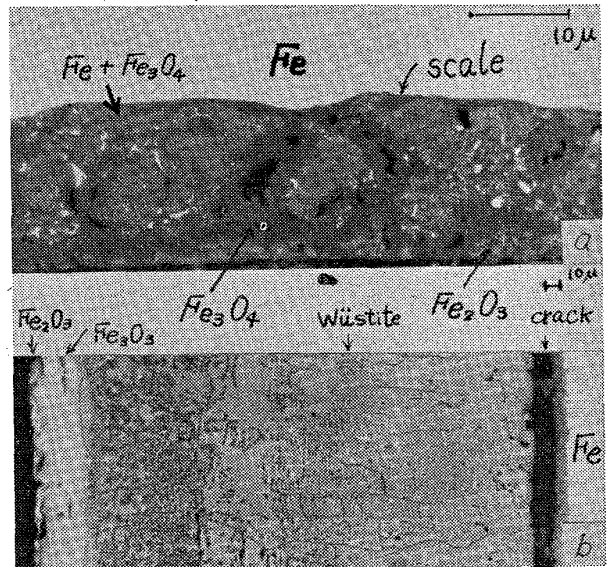
III. 実験結果と考察

(1) 酸化実験 (Photo. 1 (b))

比較のために純鉄と酸洗材を加熱して、二次スケールを作成した。温度範囲は 500°~900°C、保持時間 1~1000min で酸化させ、水冷、空冷、炉冷した。

以上の実験の観察結果から次の結果をえた。

- i) 共析温度以下では、 Fe_2O_3 と Fe_3O_4 からなる。



a) Original mill scale. ×1700

(3/5)

b) Heating scale. ×250

Photo. 1. Microstructures of scale (section).

ii) 共析温度以上では、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_{(1-y)}\text{O}$ からなる。 $\text{Fe}_{(1-y)}\text{O}$ の占める厚さの割合は、850°C で 95%である。温度の低下、保持時間の減少とともに減り 60%以下となる。

iii) 冷却速度が遅くなると、 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_{(1-y)}\text{O}$ の境界がいくんてくる。また、 $\text{Fe}_{(1-y)}\text{O}$ が多いときには、この地に Fe_3O_4 が析出したが、Fe の析出は見られなかつた。

iv) $\text{Fe}_{(1-y)}\text{O}$ が相当の厚さに達すると、急冷しても Fe_3O_4 が析出すると同時に、スケール中に平行な割れが入ってくる。割れた Fe_3O_4 が随伴することもあるが、酸化物相の境界面とは別である。

v) 純鉄と極軟鋼の間に差別はなかつた。

vi) $\text{Fe}_{(1-y)}\text{O}$ の地に鉄の粒子と違う粒界がある。

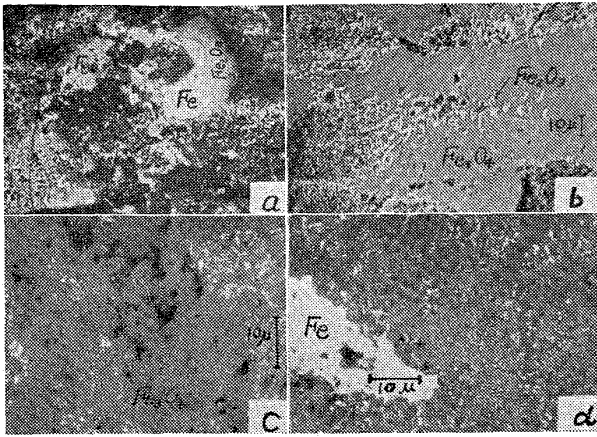
Fe_2O_3 は腐食の前後とも灰白色である。 Fe_3O_4 は薄褐色、 $\text{Fe}_{(1-y)}\text{O}$ は薄茶褐色で、区別が困難であるが、腐食すると後者が侵されて容易に識別できる。

(2) 二次スケールの組織

二次スケールの断面の組織を Photo. 1 (a) に示した。表面にはごく薄い灰色の Fe_2O_3 の層があり、 Fe_3O_4 の地に入りこんでいる所もある。残りは白色の微粒を介在する薄褐色の一相である。

鋼板から十分の量のスケールをはがして X線解析を行なつた結果、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 と Fe が確認された。実験 (1) の一次スケールを磁気分離したのち X線解析すると非磁性部は勿論 FeO、磁性部は Fe_3O_4 であるが、必ず FeO が認められた。二次スケールには全く FeO は認められなかつた。すなわち、微量の Fe_2O_3 以外は全部 Fe_3O_4 である。白い微粒子は、X線解析、また塩化銅系の溶液で赤く着色するところからも Fe である。

二次スケールは薄い層であり、層の中の組織も細かい



a) Fe in outside $\times 300$ b) Fe_2O_3 in Fe_3O_4 $\times 500$
 c) Void in Fe_3O_4 $\times 1200$ (1/2) d) Eutectoid neighbourhood to Fe matrix $\times 1200$

Photo. 2. Microstructures of mill scale (plane)

ので、断面と同時に平面からも検鏡した。肉眼で黒ずんで(検鏡では赤味)見える黒皮面の塗油層を、トリクロルエチレンで洗滌すると灰色となる。この面から一回に $1/10\mu$ 程度づつ研磨して、組織の変化を追求した。(Photo. 2)。

表面: 白い鉄粒子(以下凝集鉄粒とよぶ)と Fe_2O_3 が散在し、地は黒灰色の梨地であつて、鉄粒が赤きびとなっている所もある。

研磨面: 凝集鉄粒は次第に消えていき、ここと梨地の凹凸が平滑になつた部分に Fe_2O_3 が現われる。最初の Fe_2O_3 は直下の Fe_3O_4 に針状にくいこんでいる。

以下の研磨面: Fe_2O_3 が消えると Fe_3O_4 となる。 Fe_3O_4 の地には、多くの細かい穴があり、次に鉄の微粒子が現われる Fe_3O_4 と αFe の共析組織と考えられる。

地鉄の直上面: Fe と Fe_3O_4 の共析組織で、この次に地鉄が部分的に現われて、遂には地鉄となる。

以上を要約すると、次のとおりになる。

i) 表面層には、凝集鉄粒(粗粒)と Fe_2O_3 が散在する。(Photo. 2 (a))

ii) 次は Fe_2O_3 が入りこんだ Fe_3O_4 (Photo. 2 (b))。

iii) Fe_3O_4 とその中に細かい穴 (Photo. 2 (c))。

iv) Fe_3O_4 と Fe (微粒) の共析組織。

v) 共析組織と地鉄 (Photo. 2 (d))。

vi) 地鉄。

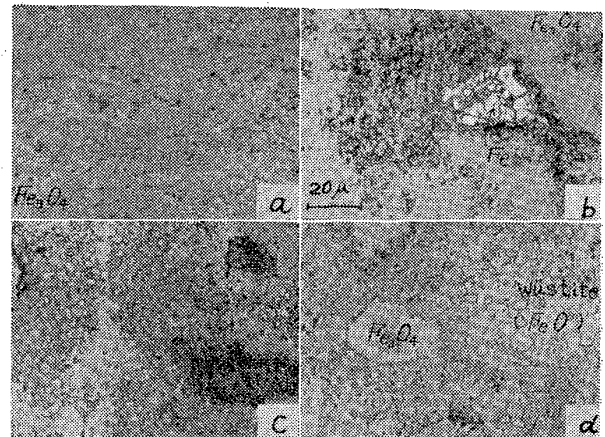
以上から、二次スケールには $Fe_{(1-y)}O$ は全然存在せず、Fe と Fe_3O_4 との共析が顕微鏡組織的に確認された。

一次スケールとの相違の理由を明らかにするため、次にスケールの熱処理を行なつた。

(3) 二次スケールの熱処理

二次スケールの加熱による変態を確認するため、温度範囲 $450^\circ\sim 800^\circ C$ で熱処理をした。

鉛浴中で共析温度以下に加熱しても、構成組織は顕微鏡的にも X 線的にも変化しない。空気中の加熱では凝集鉄粒、共析鉄微粒も酸化し消失する。共析温度以上では、鉛浴でも空気中でも同様に、急速に Fe_3O_4 中の鉄粒が消えて、 $Fe_{(1-y)}O$ が現われてくる。



(a) Fe particle in Fe_3O_4 matrix. (black due to etching)
 (b), (c) Transformation process to Wüstite from Fe_3O_4 phase.
 (d) Fe_3O_4 colonies remain in Wüstite matrix. etched by 2% HNO_3 alcohol solution. $\times 600$ (1/2)

Photo. 3. Heating effect of wüstite at (a) room temperature, (b) $580^\circ \times 5$ min, (c) $630^\circ \times 4$ min, (d) $680^\circ \times 3$ min.

Photo. 3 (a) は熱処理の前の組織で、地は Fe_3O_4 、黒い小さい粒は腐食によつて Fe が侵されたためである。(b) は $Fe_{(1-y)}O$ の発生初期で、 Fe_3O_4 と境界が入りこんで不鮮明である。(c) は温度の上昇とともにいくらかはつきりした境界を示すが、腐食すると粒状に侵される所もある。(d) は温度がさらに上り、境界も明瞭できれいな面を示す。

以上の変化に対応して FeO の解析線が明瞭に現われた。しかし、 $630^\circ C$ 以下で発生した $Fe_{(1-y)}O$ の解析線は、位置が少ないし移動していることが認められた (Fig. 1)。

次に、二次スケールを鉛浴中で、 $650\sim 800^\circ C$ に加熱してから、冷却中の変化を調べた。冷却速度 $50^\circ C/hr$ 程度では、Fe の微粒子がみられるが、共析反応は完了していない。この段階で、 Fe_3O_4 の解析線にずれが見られた。

以上の結果からみて、二次スケールでは次の反応が行なわれていることがわかつた。

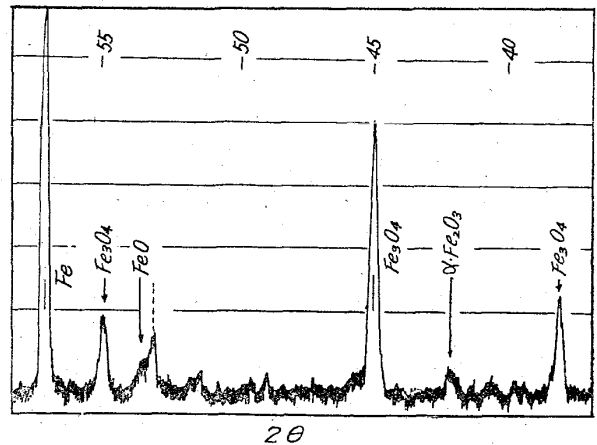
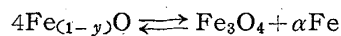
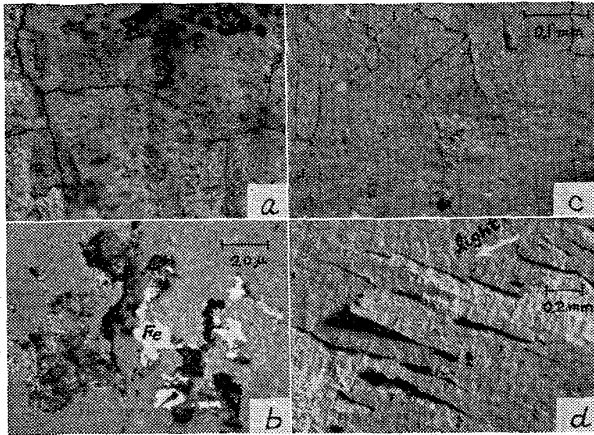


Fig. 1. X-ray analysis of wüstite in mill scale reheated at $630^\circ C \times 1$ min.



- (a) Hair crack on original surface. $\times 500$
 (b) Void in Fe_3O_4 layer. $\times 500$
 (c) Secondary hair crack on the first stage of pickling. $\times 150$
 (d) Divestment of Fe_3O_4 layer in the final stage of pickling $\times 40$ (1/2)

Photo. 4. Cracks on the mill scale.

註: X線解析では慣例によつて FeO の化学式で示した。

IV. 結 言

- (1) 二次スケールの組織は一般に言われている Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $\text{Fe}_{(1-y)}\text{O}$ の構成をとらず、表面に散在する凝集 Fe , 薄層の Fe_2O_3 と $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \alpha\text{Fe}$ 共析相である。
 (2) これを簡単な熱処理で、 $\text{Fe}_{(1-y)}\text{O}$ または Fe_3O_4 の単一相とすることができる。
 (3) Fe_3O_4 と $\text{Fe}_{(1-y)}\text{O}$ の変化の過程に、普通に示される格子常数と異なるものが認められた。
 (4) Fe_3O_4 層の中に空孔, 毛割れ, 二次毛割れ (Photo. 5 (a), (b), (c)) がみられた。これが酸洗性などに影響することを Photo. 4 (d) に示す。詳しいことは第 2 報でのべる。

文 献

- 小野, 他: 鉄と鋼, 46 (1960) 3, p. 320~322
- 豊島, 他: 鉄と鋼, 46 (1960) 10, p. 1262~1263
- 美馬, 他: 鉄と鋼, 43 (1957) 9, p. 990~991
- 矢野, 他: 鉄と鋼, 44 (1958) 9, p. 997~998
- 柳父, 他: 鉄と鋼, 43 (1957) 9, p. 988~989
- A. U. SEYBOLT: J. Metals, (1954) 9, p. 979~982
- H. ENGELL: Arch. Eisenhüttenw, 28 (1957), 2, p. 109~115
- 鷺田, 他: 鉄と鋼, 41 (1955), 5, p. 515~519
- J. E. STEAD: J. Iron & Steel Inst. 103 (1921), 1, p. 271~275
- J. H. WHITELEY: J. Iron & Steel Inst. 129 (1935), 1, p. 181~199
- 鉄鋼協会: 新版鉄鋼便覧 (1962), p. 1666
- U. S. STEEL: The Making, Shaping and Treating of Steel, 6 Ed. 中巻, (鉄鋼協会訳) p. 291

(123) ミルスケールの酸洗法と黒皮材の赤さび発生防止法

(酸化膜の研究—II)

東京大学工学部 ○高木 甲子雄

Pickling and Red-Rust Resistability of Mill Scale.

(Study on iron oxide film—I)

Kineo TAKAGI.

I. 緒 言

二次スケールに対しては、各方面からの研究¹⁾²⁾³⁾⁴⁾がなされているが、今なお、スケールの性質の解析が不十分のためか、有益な研究成果も相互の関連性が少ない。

このため、スケールの性質を変化させる作業方式まで発展できずにいるのが現状ではないかと考える。本研究では、この点から第一報をさらに進め、いろいろの熱処理をスケールについて行ない、同時に組織学的研究と、性質の解明を行なう。これによつて、要求されるスケールに対する作業方式を提案することにした。

II. 研究 方 法

- (1) 試料: 第一報と同じ。
- (2) 試料処理: 第一報と同じ。
- (3) 試験方法

第一報と同様に顕微鏡組織的、X線解析によつて行なうと同時に、硫酸の 2~5% 水溶液によつて腐食試験を行ない、酸洗性および耐食性の比較を行なつた。

酸洗効果の比較は、肉眼観察、顕微鏡観察とともに重量変化の測定によつた。酸洗温度は 50°, 60°C である。

III. 試験結果と考察

(1) 密着性

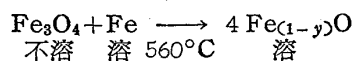
二次スケールは、一次スケールが剝離した後、急速に生成されるはずであり、その後、酸化の進行と圧延加工が加わつたと考へてよい。

本研究ではこの点を考え、所定温度まで無酸化状態におくため、ドライ粉中で加熱してからこれを取り出し、空気中で酸化させてスケールを形成したものと、普通の加熱による一次スケール、二次スケールとを比較した。

Photo. 1 (a) に示したように、急冷されるためスケールは薄い、普通の加熱によるスケールより、鉄に対する密着性は非常によい。二次スケールの厚さは、ドライ粉中で加熱し 850°C から空冷したものと同程度である。同図 (b) は 600°C 以下を徐冷したもので、 $\text{Fe}_{(1-y)}\text{O}$ の地に Fe_3O_4 が析出すると同時に、境界もいりくんでいる。

(2) 酸洗性

二次スケールは第一報に述べたように、大部分が、 Fe_3O_4 からできている。 Fe_3O_4 は酸に不溶に近く、 $\text{Fe}_{(1-y)}\text{O}$ は可溶であるから、 Fe_3O_4 を $\text{Fe}_{(1-y)}\text{O}$ に変えることができれば、酸洗性は改善されるはずである。



これで、二次スケールを 450°~800°C \times 1~5min 鉛浴中で加熱したもの、および空気中で加熱したものを硫酸溶液で酸洗して、溶解減量 (以下減量) を測定した。