

- (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

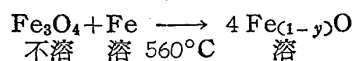
二次スケールは、一次スケールが剝離した後、急速に生成されるはずであり、その後、酸化の進行と圧延加工が加わつたと考へてよい。

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。

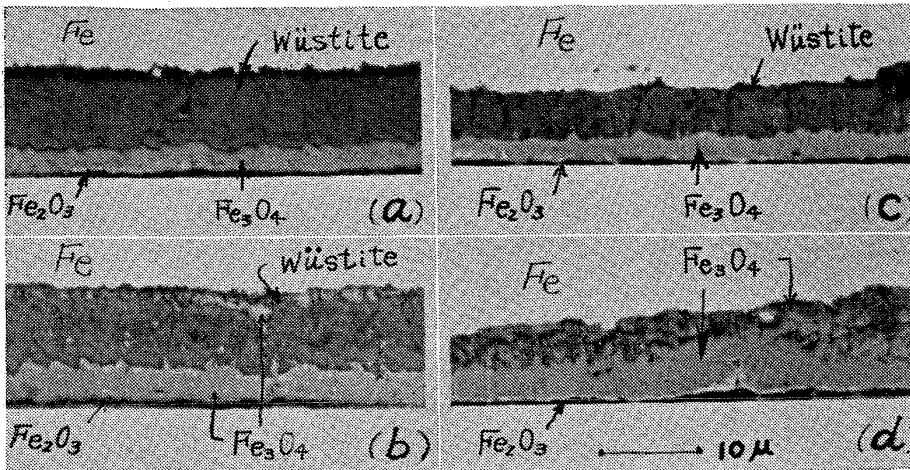
Photo. 1 (a) に示したように、急冷されるためスケールは薄い、普通の加熱によるスケールより、鉄に対する密着性は非常によい。二次スケールの厚さは、ドライ粉中で加熱し 850°C から空冷したものと同程度である。同図 (b) は 600°C 以下を徐冷したもので、 $\text{Fe}_{(1-y)}\text{O}$ の地に Fe_3O_4 が析出すると同時に、境界もいりくんでいる。

(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。



Etched with 2% NITAL $\times 1500$ (2/3)
 (a) Heating Scale by air coolig. (b) Heating scale by slow cooling at lower than 600°C. (c) Reheated mill scale at 620°C $\times 3$ min. (d) Reheated mill scale at 570°C $\times 5$ min.
 Photo. 1. Cooling effect of heating scale and reheating effect of mill scale.

Fig. 1 に示したように共析温度以下では、熱処理による変化がほとんどない。無処理のものよりわずかに多いのは熱変化によるもので、水冷した試験片 (C 曲線) が他のものより多いことからわかる。共析温度をこすと、1min 保持のものは徐々に、5min 保持のものは比較的急に増大している。平均して 5.5 mg/cm^2 減量程度で酸洗は終了したとしてよい。空気中の高温加熱では、二次スケールが、750°C 以上で非常に脆くなり、自然にこわれたり剝離する特異現象がある。しかし酸化が進行して新しい酸化層が形成されるから、減量は温度とともに増大する。だが 600°C 付近の急変は明らかである。いずれの場合にも、鉄の A₁

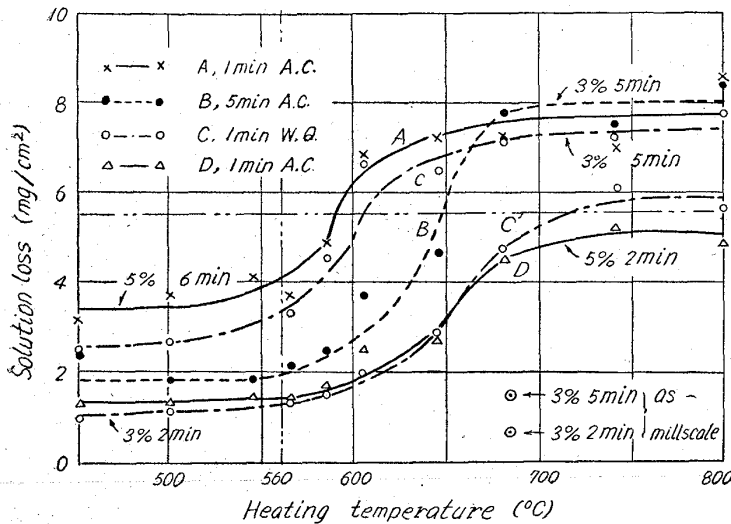


Fig. 1. Effect of heating temperature for pickling of mill scale.

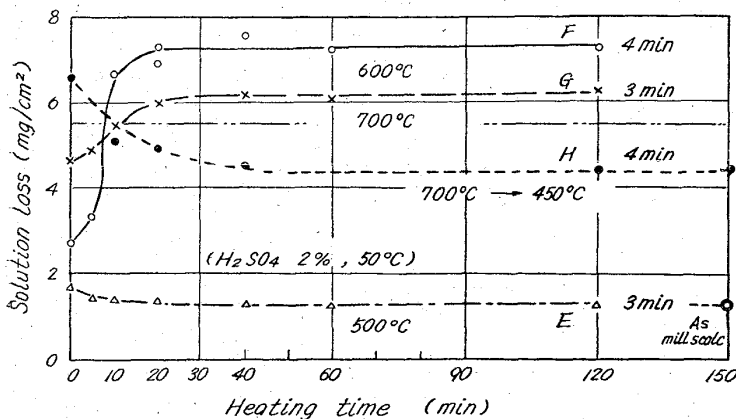


Fig. 2. Effect of heating time, for pickling of mill scale (curve F, G) and for corrosion resistance (curve E, H). 2% H_2SO_4 was used for pickling.

変態点と関係するスケール減量変化は見られない。次に時間の経過による変化をみるため、500°C, 600°C, 700°C にいろいろの時間保持のち減量を測定した。

Fig. 2 にこれを示した。共析温度以下の 500°C では減量変化はほとんどない。共析温度以上では、 $\text{Fe}_{(1-y)}\text{O}$ の発生と比例して減量は増加する。

500°C では保持時間とは無関係に減量変化は全くない。これは組織が変化しないから当然である。600°C, 700°C では最初は少なく、10min ほどで急激に増加して、あと一定になる。これは $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_{(1-y)}\text{O}$ の変化に時間が必要なことを示し、変化が終つた後は時間が長くてもなんらの熱的影響を受けないことを示している。

組織については、すでに第一報でくわしく述べたが、断面の構成をみるため、Photo. 1 (c), (d) に示しておいた。

Photo. 2 は Fig. 1 の A, B の腐食面を示した。

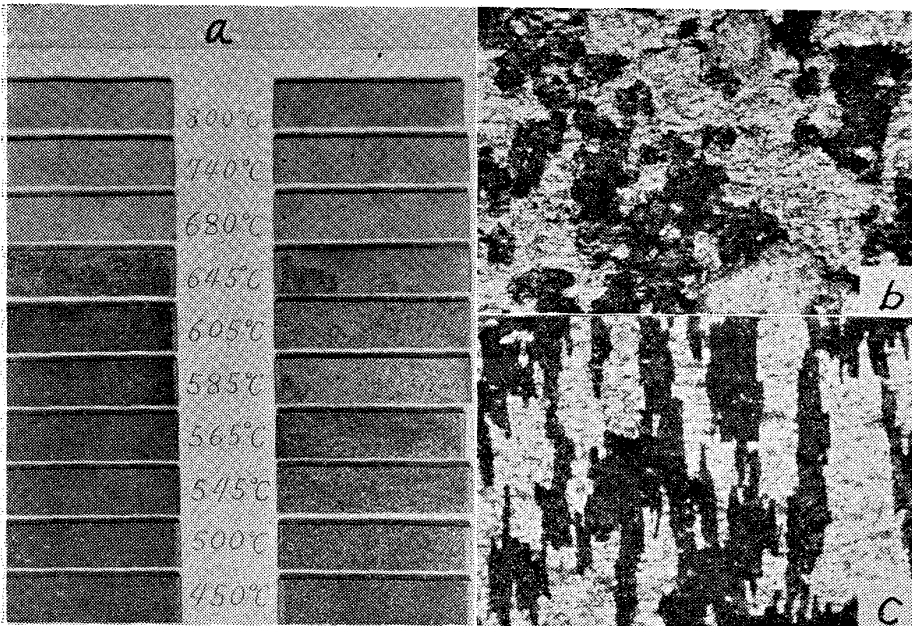
(3) 酸洗機構

i) 従来の酸洗機構⁵⁾

二次スケールは多孔質であり、地鉄は穴を通して金属面が大気に裸出している。最初穴を通して酸洗液が金属鉄を侵し、続いて金属面とこれと接触している FeO を侵し、両者の間に空隙を作り、金属との反応による H_2 の圧力でスケールを破壊し、剝離させ、酸洗速度を促進すると報告されている。

ii) 本研究で観測された酸洗機構

二次スケールは、黒皮表面の凝集鉄粒と $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}$ (微粒) の 2 相からなる。多孔質ではあるが、穴がスケール層を貫通して、地鉄金属面が大気に裸出していることはほとんどない。別にスケール層には 100μ 前後の間隔の毛割れがある (第一報 Photo. 5) 酸洗各段階の試片をみると、最上層の凝集 Fe が溶解し H_2 を発生する。次に毛割れ



A. min Heating time (min) B. 5min
 (a) Macrostructure of A, B on Fig. 1. $\times 0.6$
 (b) microstructure of reheated mill scale after pickling. $\times 30$
 (c) microstructure of original mill scale after pickling. $\times 30$ (2/3)

Photo. 2. Heating effect on each pickling stage of mill scale by reheating in lead bath.

の内部に侵入した酸が微粒の Fe を溶解し、スケールを地鉄から剝離させる。最終段階の酸洗試片の表面を顕微鏡でみると、松の古木の皮のようにめくれている。第一報の Photo. 5 (d) にこの様子を斜から光をあてて、めくれ上ったスケールの影を出して、明瞭にこの点を示してある。また、酸洗初期の H_2 の発生源は、地鉄金属面ではなく、表面凝集鉄粒、スケール層内鉄粒であり、地鉄から H_2 が発生するのは酸洗末期である。

スケール (スピネル $MgO \cdot Al_2O_3 - 10 \times 10^{-6}/^{\circ}C$) と鉄 ($12 \times 10^{-6}/^{\circ}C$) と線膨張係数の相違、Wüstite (岩塩型 $a=4.28 \text{ \AA}$) \rightarrow Fe_3O_4 (スピネル型 $a=8.374 \text{ \AA}$) 変態があるが、空冷にあたって、スケールが地鉄に引きつけられて、自由に体積変化ができないため、内部応力が発生したものと考える。

以上のスケール内部応力、毛割れの発生機構については後報にゆずる。

(4) 耐食性 (黒皮の赤さび発生防止)

二次スケールを徐冷すると、高温で形成された $Fe_{(1-y)}O$ は共材温度で Fe_3O_4 に変態する。



また、空气中で共析温度直下で加熱すると、スケール中の鉄粒は酸化されると同時に、表面属の Fe_2O_3 も厚くなることが実験的に確認された。

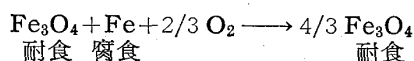


Fig. 2 の曲線 H は、二次スケールを鉛浴中で $700^{\circ}C$ に加熱してから、これを $450^{\circ}C$ に保持し、保持時間と腐食量の関係を示したものである。大気中で空冷酸化した試片も試験結果は同じ傾向である。二次スケールの表面の顕微鏡で観察すると、いわゆる赤さびは、凝集鉄粒から起り、次第に拡大して行くことがわかる。したがつ

て共析点以下で適当な時間加熱して、凝集鉄粒、 Fe_3O_4 層中の Fe を完全に酸化させておけば、 Fe_3O_4 本来の耐食性にかえり、赤さびの発生は防止できることを確認した。

IV. 結 言

(1) 酸洗性の良いスケールにするためには、熱延終了後、酸化鉄の共析温度以下まで急冷するか、 $600^{\circ}C$ 以上に再加熱し、これを上述と同様に急冷すればよい。以上の操業によつて、酸洗時間は普通の場合の $1/3 \sim 1/5$ に短縮できる。 H_2 の発生がないので酸洗作業の液の飛散、水素脆性の危険が除かれる。Photo. 2 (a) に再加熱の効果の実験の酸洗面のマクロ写真を示した。また (b) と (c) は処理したものと、しないものとの酸洗状態の根本的の差異を示す顕微鏡写真である。

(2) 黒皮の耐食性を改善するには、二次スケールを共析点以下で徐冷 (炉冷) するか、または共析温度以下に加熱し長時間保持して、スケール中の鉄粒を酸化させ Fe_3O_4 とすればよい。これで常温で発する赤さびの原因の一つがなくなり、赤さび発生が相当に防止できると考えられる。

(3) 密着性のよいスケールは、高温で急速酸化のち急冷することによつて得られる。

(4) 酸洗時の二次スケールの剝離機構は、発生 H_2 の圧力よりも、スケールの内部応力に起因するところが大きいと考える。

文 献

- 1) 佐藤, 他: 鉄と鋼, 44 (1958), 3, p. 352~353
- 2) 佐藤, 他: 鉄と鋼, 47 (1961), 3, p. 480~482
- 3) 佐藤, 他: 鉄と鋼, 48 (1962), 4, p. 649~650
- 4) 第一報の文献参照
- 5) H. GERISCHER: Werkstoffe U. Korrosion (1962) 1, p. 22~29

(124) 鋼の脱炭とセラミック被覆の密着性との関係について

名古屋工業技術試験所

工博 蓑輪 晋・○加藤 誠

On the Relation between the Rate of Decarburization and the Adhesion of Ceramic Coating on Steel.

Dr. Susumu MINOWA and Makoto KATO.

I. ま え が き

近時、耐熱材料の開発に伴ない、セラミック質耐熱被