

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 tead bath.

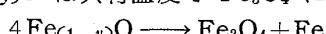
の内部に侵入した酸が微粒の Fe を溶解し、スケールを地鉄から剝離させる。最終段階の酸洗試片の表面を顕微鏡でみると、松の古木の皮のようにめくれている。第一報の Photo. 5 (d) にこの様子を斜から光をあてて、めくれ上つたスケールの影を出して、明瞭にこの点を示してある。また、酸洗初期の  $H_2$  の発生源は、地鉄金属面でなく、表面凝集鉄粒、スケール層内鉄粒であり、地鉄から  $H_2$  が発生するのは酸洗末期である。

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  $a = 4 \cdot 28 \text{ \AA}$ )  $\rightarrow Fe_3O_4$  (スピネル型  $a = 8 \cdot 374 \text{ \AA}$ ) 変態があるが、空冷にあたつて、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、空気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、表面層の  $Fe_2O_3$  も厚くなることが実験的に確認された。

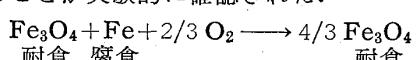


Fig. 2 の曲線 H は、二次スケールを鉛浴中で  $700^{\circ}C$  に加熱してから、これを  $450^{\circ}C$  に保持し、保持時間と腐食量の関係を示したものである。大気中で空冷酸化した試片も試験結果は同じ傾向である。二次スケールの表面の顕微鏡で観察すると、いわゆる赤さびは、凝集鉄粒から起り、次第に拡大して行くことがわかる。したがつ

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、水素脆性的危険が除かれる。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って得られる。

(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. GERISCHCR: 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 菅輪 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

覆材料の利用度が拡大しつつある。本研究は、水溶性塗料を鉄鋼に塗布した場合の塗膜の密着性と、鋼中の炭素量もしくは炭素の挙動との間に関係がある<sup>1)</sup>のではないかと考え、その点を解明するために行なわれたものである。よつて本実験では、イ). 鋼中炭素の拡散(脱炭)速度、ロ). 塗膜の密着度を測定したのでその結果を報告する。

## II. 実験方法および供試材料

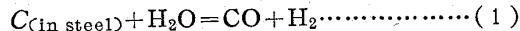
脱炭速度の測定に使用した鋼の成分は、C=0.14, Si=0.16, Mn<0.02, P<0.04, S<0.04(%)で、3mmφ×30mmの棒状試料をアルミニナボートに乗せて横型石英反応管中に収め、流速300ml/minのH<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O(=50)混合気流中で所定時間加熱し、反応終了後鋼棒の重量を秤量した。

塗膜の密着強さと鋼中炭素量との関係を知る目的とした実験では、実用という意味で、C=0.04~0.54%の市販鋼材を使用した。塗膜の密着強さの測定は次のようにある。すなわち、研磨、脱脂した鋼棒(外径1~1.2cm)にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>を主材とする市販の耐火性塗料を塗布し、乾燥後、Fig. 1に示す装置を用いて塗膜を剥離するに要するトルクを測定し、その値の大小によって密着強さを判定することとした。

## III. 結果と考察

### 3.1 脱炭速度

H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O混合ガスによる脱炭に関してはJ. K. STANLEY<sup>2)</sup>, D. J. BLICKWEDE<sup>3)</sup>あるいはW. A. PENNINGTON<sup>4)</sup>らの報告がある。本実験の場合にも彼等と同様に、



なる反応によつて脱炭するものと考えられる。上式からH<sub>2</sub>O分圧が大となるにしたがて反応は右に進み、脱炭による重量減少量は大となると推察できる。

脱炭による重量変化をFig. 2に示した。反応温度の上昇に伴つて脱炭による鋼の重量減少はいちぢるしく大となることが知られる。本実験のごとき円筒状試料に対する拡散においてはFick's 2nd Lawを適用し拡散恒数Dが濃度に無関係であるという条件下で解いた結果を利用して、試料の炭素濃度と時間との関係を表わせば次式が得られる。

$$C = K'' e^{-k't} \dots \dots \dots (2)$$

K'', K'は常数である。したがつて脱炭による試料の重量減少量W<sub>loss</sub>が試料の炭素濃度に比例すると考え

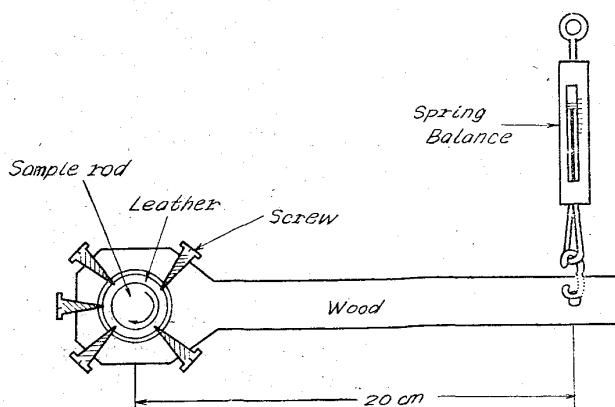


Fig. 1. Apparatus for adhesiveness measurement.

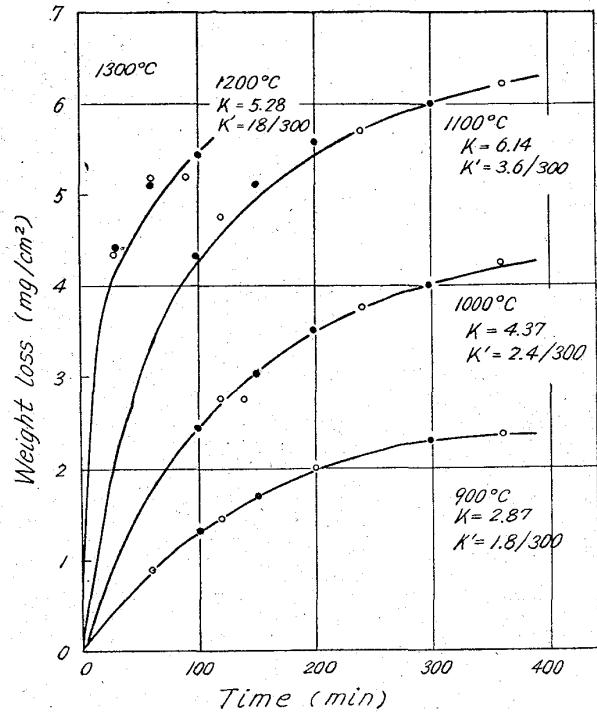


Fig. 2. Relation between weight loss and time during decarburization of steel.

れば、

$$W_{\text{loss}} = K(1 - e^{-k't}) \dots \dots \dots (3)$$

が得られる。ゆえに試料の重量減少が、炭素の拡散によつて(1)式にしたがつてすすむとすればその結果は(3)式を満足せねばならない。Fig. 2には、実測値が(3)式のK, K'を与えて得られた曲線とよく一致することを明示した。

### 3.2 拡散恒数と拡散の活性化エネルギー値

長さに比して半径が無視できるような円筒状試料の拡散では、

$$(C_m - C_0)/(C_s - C_0) = f(\sqrt{Dt}/r) \dots \dots \dots (4)$$

ここに、

C<sub>m</sub>: 時間tにおける試料の平均炭素濃度(g/cm<sup>3</sup>)

C<sub>0</sub>: 試料の初期平均炭素濃度(g/cm<sup>3</sup>)

C<sub>s</sub>: 試料表面における平均炭素濃度(g/cm<sup>3</sup>)

D: 拡散恒数(cm<sup>2</sup>/sec)

t: 時間(sec), r: 半径(cm)

本実験条件下ではC<sub>s</sub>=0とおくことができ、(4)式を変形して、

$$W_0 - W_f/P_c W_0 = f(\sqrt{Dt}/r) \dots \dots \dots (5)$$

ここで、

W<sub>0</sub>: 試料の初期重量(g)

W<sub>f</sub>: t秒後の試料の重量(g)

P<sub>c</sub>: 試料の初期平均炭素濃度(%)

この(5)式を用いてDを求めた結果がTable 1である。

Dの温度依存性に関してはD=D<sub>0</sub>e<sup>-Q/RT</sup>なる式にしたがうことはよく知られていることである。この関係式から拡散のための活性化エネルギーQを求めることができる。

Table 1. Relation between diffusion constant and temperature.

No.	T' (°C)	T (°K)	(1/T) × 10 <sup>4</sup>	t (sec)	r (cm)	D (cm <sup>2</sup> /sec)
1	900	1173	8.53	3600	0.151	$1.26 \times 10^{-7}$
2	1000	1273	7.86	14400	0.150	5.23 //
3	1100	1373	7.28	7200	0.152	21.1 //
4	1200	1473	6.79	3600	0.151	59.5 //
5	1300	1573	6.36	1200	0.101	159.3 //

Fig. 3 に  $\log D - 1/T$  の関係を示した。この結果から  $Q = 40.5 \text{ kcal/mol}$ ,  $D_0 = 5.4 \text{ cm}^2/\text{sec}$  なる値が得られた。

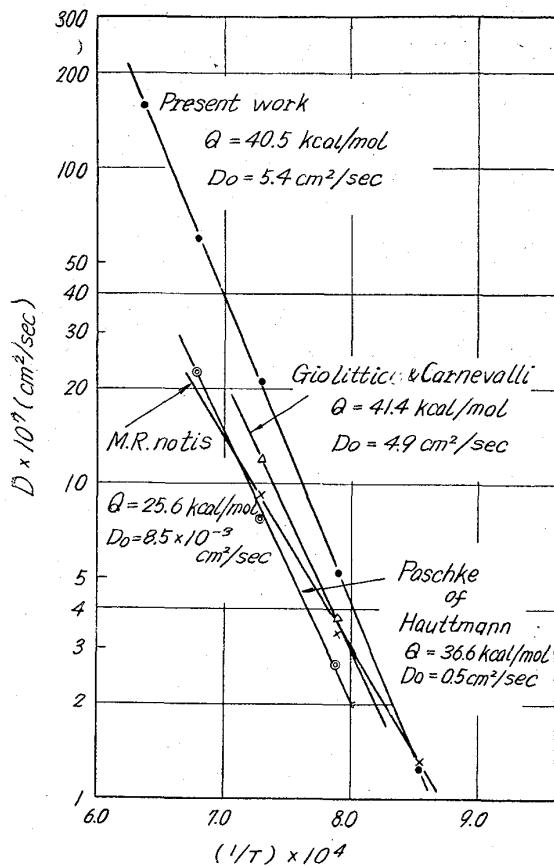


Fig. 3. Relation between diffusion constant and temperature.

れる。これらの値は、他の測定者の値に比較的よく一致したということができる。

以上の脱炭速度の測定結果から、高温度における鋼中の炭素の拡散速度はかなり大きい。したがつて高温度においては鋼表面に拡散してきた炭素と酸化物系の塗膜との間に CO ガスなどによる気泡の生成が起り得ることが推察できる。

### 3.3 塗膜の密着性測定

Table 2 に実験結果を示す。

測定は同一試料について 3~5 カ所で行ない、その平均値と範囲を求めたものである。剝離に要するトルクの対数値を密着強さと定義して、初期炭素含量との関係を Fig. 4 に示す。塗膜の密着強さと炭素含量との間には強い相関が得られている。また、Fig. 5 には同一炭素含量の場合の密着強さと温度の関係を示す。密着強さは温度に対してほぼ直線的に減少しており、図中の拡散恒

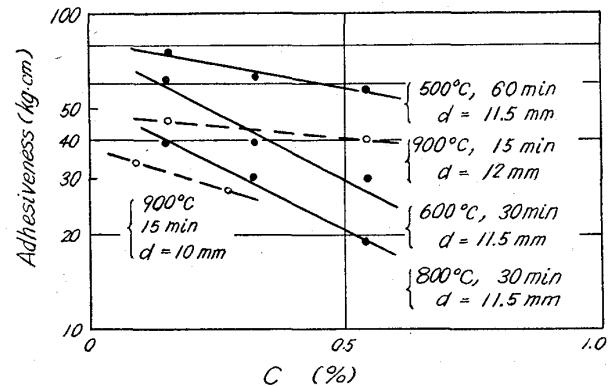


Fig. 4. Influence of carbon contents on adhesiveness.

Table 2. Results of adhesiveness measurement.

No.	JIS	C (%)	T (°C)	t (min)	Torque (kg·cm)	d (mm)
1	S 20C by decarb. of S 20C	0.17	900	15	28	10
2		0.04	//	//	34	//
3	55C	0.54	//	//	40	12
4	10C	0.15	//	//	46	//
7	10C	0.15	500	60	76±7	11.5
8	30C	0.32	//	//	64±4	//
9	55C	0.54	//	//	58±3	//
11	10C	0.15	600	30	63±11	11.5
12	30C	0.32	//	//	39±6	//
13	55C	0.54	//	//	30±1	//
15	10C	0.15	800	30	39±2	11.5
16	30C	0.32	//	//	30±1	//
17	55C	0.54	//	//	19±4	//
19	10C	0.15	1000	30	29±1	11.5

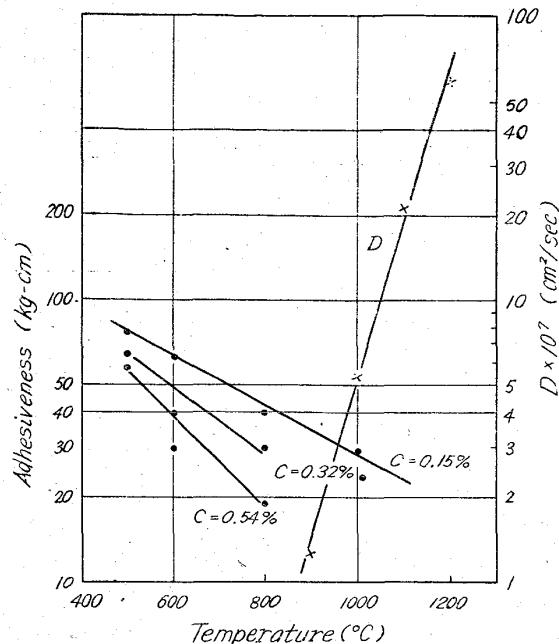


Fig. 5. Relation between temperature and adhesiveness.

数の温度との関係と逆の関係にある。こうした点から考えて、高温における塗膜の剥離の原因の一つには、鋼中炭素が鋼表面に拡散し耐火性膜中の酸素と反応して CO ガスを発生し、塗膜を内から浮かび上がらせるという機構を考えることができる。

#### IV. 結 言

(1) 鋼中炭素の拡散恒数を  $H_2/H_2O$  混合ガスによる脱炭量の測定から求めた。その結果  $Q=40.5\text{kcal/mol}$   $D_0=5.4\text{cm}^2/\text{sec}$  を得た。

(2) 塗膜を剥離するに要するトルクの対数値を塗膜の密着強さで表わすとき、セラミック質耐熱性塗膜の密着強さの対数はほぼ炭素含量に比例して減少する。

(3) また密着強さは温度に関してはほぼ直線的に減少し、拡散恒数の温度依存性と逆の関係にある。

(4) 以上のことから、高温において安定したセラミック質耐熱塗膜を得るために、まず鋼中の炭素含量を下げる必要がある。

#### 文 献

- M. R. NOTIS: J. Am. Ceram. Soc. 45 (1962) 9, p. 412
- J. K. STANLEY: Iron Age, 151 (1943) 4, p. 36~39
- D. J. BLICKWEDGE: J. Metals, 13 (1961) 8, p. 548~554
- W. A. PENNINGTON: Trans. Am. Soc. Metals, 37 (1946), p. 48~109
- L. S. DARKEN & R. W. GURRY: Physical chemistry of Metals, (1953)

#### (125) 鉄鋼材料の溶融金属中への溶解速度

名古屋工業技術試験所

工博 萩輪 晋・○小坂岑雄・水田雅穂

On the Rate of Dissolution of Steel in the Molten Metals.

Dr. Susumu MINOWA and Mineo KOSAKA and Masao MIZUTA.

#### I. 緒 言

著者らはさきに溶融アルミニウム合金<sup>1)</sup>、溶融亜鉛<sup>2)</sup>に対する鉄鋼材料の溶解速度を測定して報告したが、今回は比較的大なる速度で鉄鋼材料と溶融金属が接触する場合の溶解速度を測定したので、以下その機構に関する簡単な考察とともに報告する。

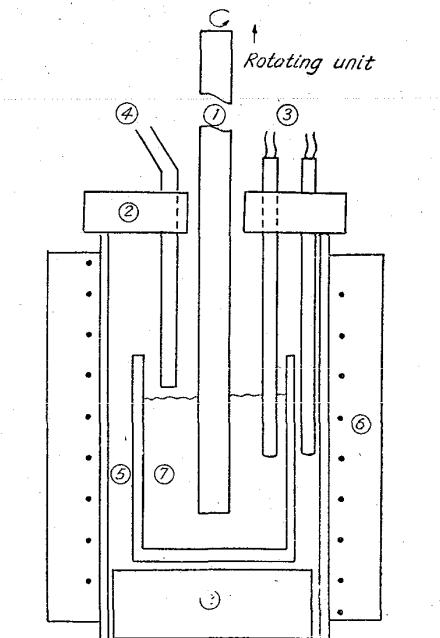
#### II. 供 試 材 料

供試材料の化学組成を Table 1 に示す。

鉄鋼材料はすべて長さ 25cm の丸棒であるが、溶融アルミニウムに対しては直径 1.0cm のもの、溶融亜鉛に対しては直径 0.6cm より 0.2cm のものをそれぞれ用いた。これら鉄鋼丸棒はエメリーペーパーによる研磨、トリクレンによる脱脂、酸洗処理を行なつてから実験に供した。溶融金属として用いたアルミニウムと亜鉛はいずれも 99.99%以上の純度を持つ地金から切り出して使用した。

Table 1. Chemical composition of steel in w. t. %.

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
0.21	0.13	1.26	0.18	0.008	0.008	0.005



① Specimen  
② Refractory  
③ Thermo-Couple  
④ Ar-Gas inlet  
⑤ MgO-Crucible  
⑥ Electro-Resistance Furnace  
⑦ molten Metal (Al, Zn)

Fig. 1. Apparatus