

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

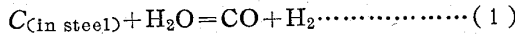
脱炭速度の測定に使用した鋼の成分は、 $C=0.14$, $Si=0.16$, $Mn<0.02$, $P<0.04$, $S<0.04$ (%) で、 $3\text{ mm } \phi \times 30\text{ mm}$ の棒状試料をアルミナボートに乗せて横型石英反応管中に収め、流速 300 ml/min の H_2/H_2O ($=50$) 混合気流中で所定時間加熱し、反応終了後鋼棒の重量を秤量した。

塗膜の密着強さと鋼中炭素量との関係を知るを目的とした実験では、実用という意味で、 $C=0.04\sim 0.54\%$ 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である。すなわち、研磨、脱脂した鋼棒 (外径 $1\sim 1.2\text{ cm}$) に Al_2O_3 , SiO_2 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剝離するに要するトルクを測定し、その値の大小によつ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_2/H_2O 混合ガスによる脱炭に関しては J. K. STANLEY²⁾, D. J. BLICKWEDE³⁾ あるいは W. A. PENNINGTON⁴⁾ 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_2O 分圧が大となるにしたがって反応は右に進み、脱炭による重量減少量は大きくなると推察できる。

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_{loss} が試料の炭素濃度に比例すると考え

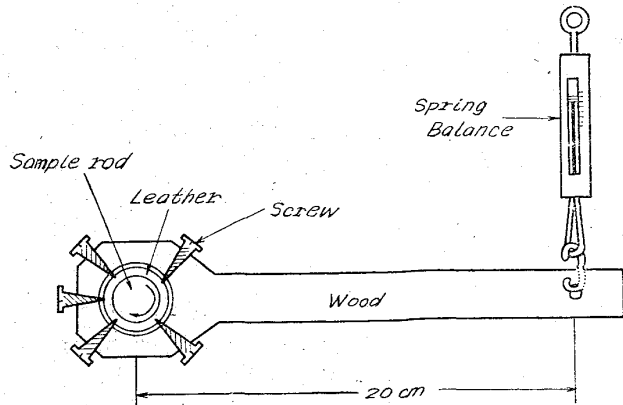


Fig. 1. Apparatus for adhesiveness measurement.

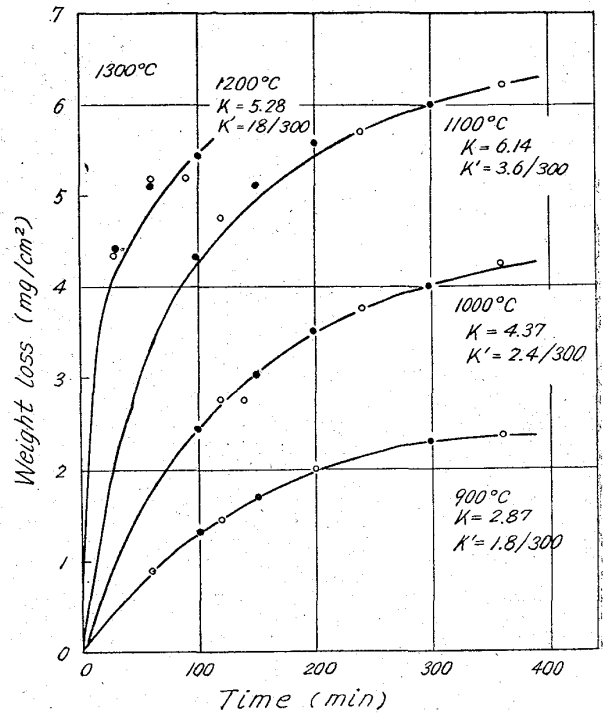


Fig. 2. Relation between weight loss and time during decarburization of steel.

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

長さに対して半径が無視できるような円筒状試料の拡散では、

$$(C_m - C_0) / (C_s - C_0) = f(\sqrt{Dt}/r) \dots \dots \dots (4)^{5)}$$

ここに、

C_m : 時間 t における試料の平均炭素濃度 (g/cm^3)

C_0 : 試料の初期平均炭素濃度 (g/cm^3)

C_s : 試料表面における平均炭素濃度 (g/cm^3)

D : 拡散恒数 (cm^2/sec)

t : 時間 (sec), r : 半径 (cm)

本実験条件下では $C_s=0$ 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_0 : 試料の初期重量 (g)

W_f : t 秒後の試料の重量 (g)

P_c : 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 $D = D_0 e^{-Q/RT}$ 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 ⁴	t (sec)	r (cm)	D (cm ² /sec)
1	900	1173	8.53	3600	0.151	1.26 × 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

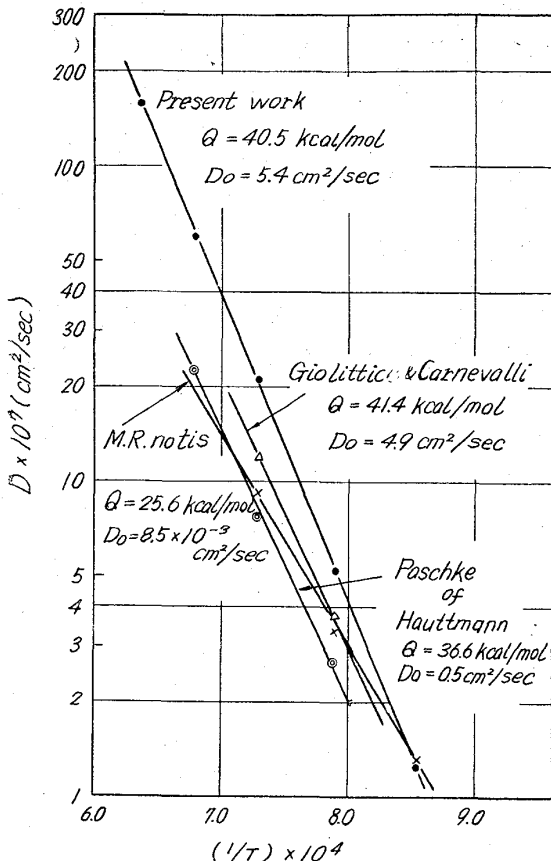


Fig. 3. Relation between diffusion constant and temperature.

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えることができる。

以上の脱炭速度の測定結果から、高温における鋼中の炭素の拡散速度はかなり大きい。したがって高温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

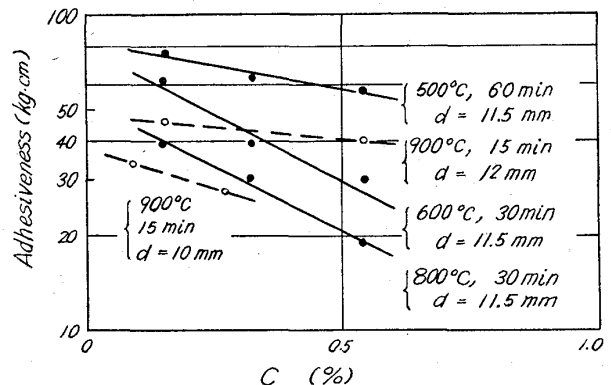


Fig. 4. Influence of carbon contents on adhesiveness.

Table 2. Results of adhesiveness measurement.

No.	JIS	C (%)	T (°C)	t (min)	Torque (kg·cm)	d (mm)
1	S 20C	0.17	900	15	28	10
2	by decarb. of S 20C	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

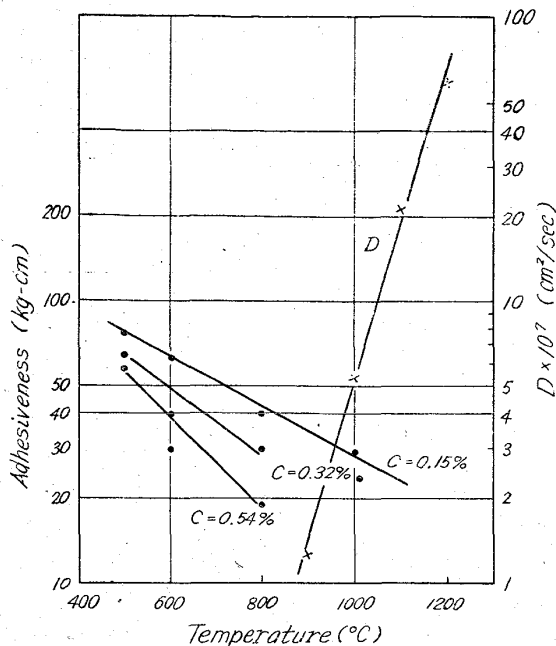


Fig. 5. Relation between temperature and adhesiveness.

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剝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 H₂/H₂O 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) 塗膜を剝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も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は、まず鋼中の炭素含量を下げる必要がある。

文 献

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

(125) 鉄鋼材料の熔融金属中への溶解速度

名古屋工業技術試験所

工博 袁輪 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. 結 言

著者らはさきに熔融アルミニウム合金¹⁾、熔融亜鉛²⁾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熔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。

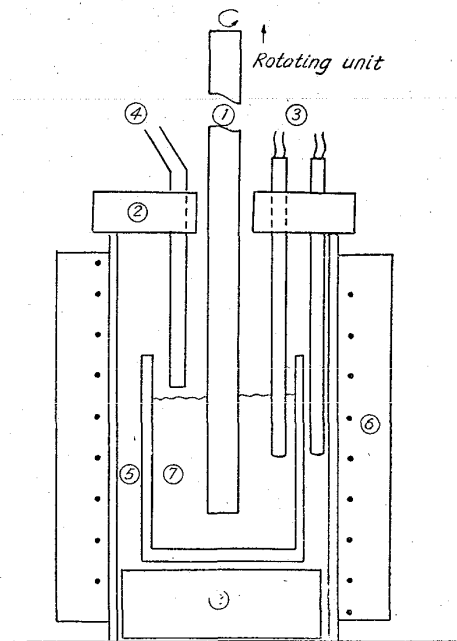
II. 供 試 材 料

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、熔融アルミニウムに対しては直径 1.0cm のもの、熔融亜鉛に対しては直径 0.6cm および 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紙による研磨、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。熔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