

く低下することになる。この格子歪は Fig. 4 の膨脹曲線からも明らかなようにフェライト中の炭素原子の過飽和固溶が原因であって、Mn-Cr-B 鋼や plain C 鋼の場合には下部ベイナイト域においても過飽和炭素原子を速かに炭化物としてフェライト中から析出させ得るために格子歪をそれほど生じることなく、そのために靱性を増大させている。この析出粒子が微細であるほど靱性に貢献しているようである。

4. 総 括

plain C, Si-Mn, Mn-Cr-B 鋼の恒温変態組織とその機械的性質について研究を行ない、次のような結果を得た。

- 1) plain C 鋼 (S55C) の恒温変態曲線は単純な C 型であるが、Si または Cr の添加によって変態曲線は 2 分される。
- 2) Si 添加によって焼入性は特に改良されることはない。またフェライト析出量は多くなる。
- 3) Cr 添加によって焼入性は著しく改良されるが、更に B 添加を行なうと特にベイナイト変態を遅らせるので一層の効果がある。

4) パーライトとベイナイトは組織的に不連続であるので硬度や引張強さもそれぞれ不連続となる。この傾向は特に Cr 含有の場合に著しい。

5) 絞りと強さは恒温変態においては余り関係なく、絞りは変態組織に著しく支配される。

6) Si 含有鋼を下部ベイナイト域で恒温変態すると、Si の炭化物生成遅滞作用により、フェライト中に炭素原子が過飽和固溶し、その結果ベイナイトの靱性は著しく劣化する。

7) 炭化物生成促進とともに成長を抑制する元素 (例えば Cr) を含有する場合は低温度で変態生成したベイナイトは高張力でしかも高靱性を示す。

文 献

- 1) 上野, 内山, 星野: 鉄と鋼, 47 (1961), p. 1884
- 2) G. DELBART et A. CONSTANT: Courbes de Transformation I, (1953)
- 3) L. HABRAKEN: C. R. de Recherche, IRSIA No. 19, (1957)
- 4) A. HULTGREN: Rev. Mét., 50 (1953), p. 847
- 5) J. POWEY: C. R. 252 (1961), p. 2713
- 6) 河井: 鉄と鋼, 39 (1953), p. 1159

669.111.4 : 539.219.3 : 669.146.93

固体鉄中の炭素の拡散とセラミック塗材の密着性*

菟 輪 晋**・加 藤 誠***

The Diffusion of Carbon in Solid Iron and the Adhesiveness of Ceramic Coating.

Susumu MINOWA and Makoto KATO

Synopsis:

Studies were made of the decarburization of a steel in wet hydrogen and the effect of carbon content in steel on ceramic coating.

Steel rods were decarburized in wet hydrogen. The decarburization process was found to be controlled by a diffusion mechanism where $D_0=1.8\text{cm}^2$ per second and $Q=37.8$ Kcal per mole, when the values were calibrated from the value of volatile Fe in wet hydrogen.

Steel rods of various carbon contents were then coated with coating material and baked in air. The adhesiveness of baked film was calculated by the measurement of the torque which was needed to peel off the film from the surface of steel rod. The adhesiveness of the baked film was remarkably influenced by the carbon content in steel and the baking temperature.

((Received 1 June 1964))

1. ま え が き

一般に鉄鋼材料が高温度の酸化性雰囲気さらされるとき、著しい酸化現象を生じ、ほとんど使用目的を達せ

- * 昭和39年4月本会講演大会にて発表
- 昭和39年6月1日受付
- ** 名古屋工業技術試験所 工博
- *** 名古屋工業技術試験所

られないことはよく知られたところである。高温における耐酸化性もしくは耐食性を増強せしめる目的でガラス被覆法、珪瑯、あるいはセラミック・コーティングなどの諸方途が講ぜられている。また、一方溶融金属（たとえば Al, Zn など）の保温槽、溶解槽を初めとして、多く使用されている鉄鋼製品の溶損対策を考える場合に、非常に簡単な方法として、耐火材料粉末を鉄鋼材料表面に塗布することが挙げられる。もちろん、この簡単な塗布膜によってもある程度、鉄鋼材料の耐酸化性を高めるのであるが、いずれにしても、このような処理においては、鉄鋼材料と被覆膜との密着性の良否が大きな問題点で、その密着機構に関しては諸説²⁾が発表されているのであるが、高温においては鋼中の炭素量とその密着度を大きく左右するという報告²⁾がある。すなわち、鋼中の炭素が拡散して被膜中の酸素と反応して CO を主とする気相を生成し、これが密着性を悪くするという化学的な被膜の剝離機構を報じている。

本研究においては、こうした高温における被膜の剝離現象を化学的な機構から考察するための基礎的な実験としてまず、含湿水素による脱炭量の測定から、1). 鋼中炭素の拡散恒数を算出し、2). これを含湿水素気流中における固体鉄の蒸発量の測定結果から補正し、3). 鋼中炭素含量と被膜の密着強さの関係を求めたのでここに報告する。

2. 供 試 材 料

2.1 脱炭実験

脱炭量の測定結果から鋼中炭素の拡散恒数を求める実験に用いた試料の成分は Table 1 に示すごとくである。この成分の鋼棒をエメリー紙 No.2 まで研磨後、長さ 30mm に切断してエーテルで脱脂、ベンジン液を用いて超短波洗滌して実験試料とした。1mm ϕ の試料は 1300°C での実験のみに用いた。なお 3mm ϕ 試料の表面積は 2.97 cm²、1mm ϕ のものは 0.96 cm² である。

2.2 固体鉄の蒸発量測定実験

この実験で用いた試料は、電解鉄板から直方体を切出してエメリー紙 No.02 まで研磨し、ベンジン液で超短波洗滌したものである。この試料表面積は 4.4~5.6cm

であり、0.038±0.002%の O を含有している。

2.3 鋼中炭素量と被膜の密着強さの関係測定実験

ここでは実用的な見地から、炭素含量 0.04~0.54% の市販の鋼材を用いた。この鋼材を直径約 1cm、長さ約 15cm に加工し、エメリー紙 No.02 まで研磨後、ベンジンで脱脂したものを被膜の密着強さ測定用試料鋼棒とした。被膜を形成させる塗剤としては、下記の塗剤を調合して用いた。なお予備の実験では多少この調合と異なる塗剤も用いた。

成分	重量比(%)	同重量の水に混和して 使用。
Al ₂ O ₃	55	
粘土	15	
NaOH	10	
NaCO ₃	10	
NaCl	10	

3. 実 験 方 法

3.1 鋼の脱炭量および蒸発量の測定実験

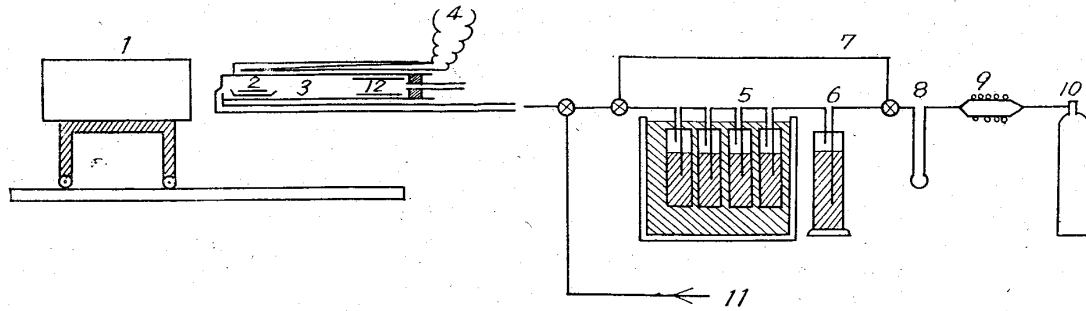
Fig. 1 に実験装置を示す。脱炭量および蒸発量の測定はともに同じ実験操作によった。すなわち、石英反応管中に重量既知なる試料をアルミナ・ボートに乗せておさめ、清浄化装置を通した Ar ガスを反応管中に流入せしめて空気の置換を行なう。ついで三方コックを切換えて一定温度の水槽中にある溜水トラップを通した H₂ ガスを流す。このような方法で H₂/H₂O 混合ガスをつくり、所定流速に保ちながら石英反応管を所定温度の可動エレマ炉で加熱する。所要時間経過後、炉を移動して加熱を停止すると同時に三方コックを切換えて再び Ar ガスを流入せしめ、試料をできるだけ速かに冷却する。30min 間放置後、試料を P₂O₅ 入りデシケータ中に 10min 間放置した後、試料の重量変化を秤定した。

脱炭実験の場合の実験条件としては、H₂O 飽和用水槽温度を 18°C に設定し（この時 H₂/H₂O=50）、H₂/H₂O 混合ガス流速を 300 cc/min に保ちながら（この時、試料直上での混合ガスの線速度は約 40cm/min）、温度範囲 900~1300°C で時間に対する試料の重量変化を測定した。

固体鉄の蒸発実験の場合は、H₂O 飽和用水槽温度を

Table 1. Composition of steel rods.

Sample rod	Composition					O (%)
	C (%)	Si (%)	Mn (%)	Cr (%)		
3mm ϕ Steel rod	0.14	0.16	Trace	Trace		0.0060±0.0003
1mm ϕ Steel rod	0.10	0.85	Trace	Trace		0.0060±0.0003



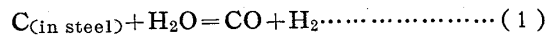
- 1. Movable elema furnace
- 2. Sample rod on Al₂O₃ boat
- 3. Silica tube
- 4. Thermocouple
- 5. } H₂O saturating system
- 6. }
- 7. H₂ bypass
- 8. Flow meter
- 9. Heated Pt asbestos
- 10. H₂ cylinder
- 11. Purified Ar gas inlet
- 12. Silica tube containing glass wool

Fig. 1. Schematic diagram of apparatus for decarburization.

4. 結果と考察

4-1 脱炭に関して

本実験条件下で起る脱炭反応としては J.K. STANLEY & W. A. PENNINGTON らが報告⁹⁾していると同様に (1) 式が考えられる。



従って H₂O 分圧が大となるに従って反応は右方に進み脱炭による重量減少量は増大することが推察できる。しかし、鋼中の炭素が表面に拡散して (1) 式に従って消費される化学量論的な当量以上の高い H₂O 分圧を与える場合には Fe を酸化し、あるいは Fe を水酸化物の形で蒸発¹⁰⁾させて測定に誤差を誘引することが考えられる。従って本実験では H₂/H₂O 混合ガス中での Fe の安定域⁹⁾であり、かつ実験の容易さから H₂O 飽和用水槽温度を 18°C、混合ガス流速を 300 cc/min に設定したのであるが、ここで上記実験条件の妥当性を次のように検討してみる。

一般に円筒状試料に対する拡散の Fick の第2法則¹¹⁾は (2) 式で表わされる。

$$\partial C / \partial t = 1/r \cdot \partial / \partial r \cdot (r \cdot D \cdot \partial C / \partial r) \dots \dots \dots (2)$$

- C: 拡散物質濃度, t: 時間
- r: 試料半径, D: 拡散恒数

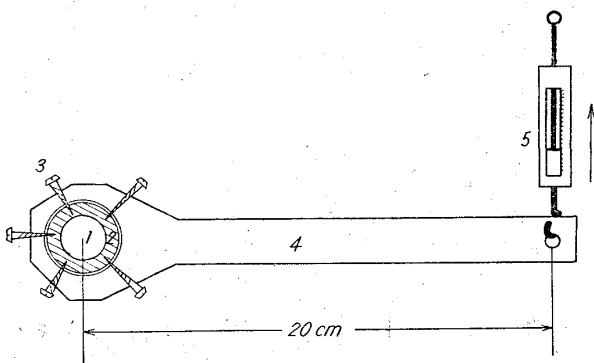
上式は拡散恒数 D が濃度に無関係に一定であるという条件下では、変数分離法により容易に解くことができる。その結果を用いれば、試料表面における拡散物質濃度 C は時間のみの関数として次式で表わすことができる。

$$C = K'' \cdot e^{-K' \cdot t} \dots \dots \dots (3)$$

K'', K' は定数

従って、本実験の場合は拡散物質として鋼中の炭素を与えれば、試料鋼棒表面における炭素濃度は (3) 式で表わすことができる。

さらに、試料表面の炭素濃度に比例して脱炭が行なわ



- 1. Steel rod with baked film
- 2. Leather
- 3. Screw
- 4. Bar
- 5. Spring balance

Fig. 2. Apparatus for the measurement of torque to peel off the film.

20, 40, 70°C の各温度に設定し、また流速も 50, 150, 300cc/min のそれぞれで実験を行なった。実験温度は、1200~1400°C の範囲である。

3-2 鋼中炭素量と被膜の密着強さの関係測定実験

試料鋼棒に調合した塗剤をハケ塗りし、室温乾燥後、所定の温度および時間で塗膜の焼成を行なった。焼成にはエレマ炉を用い、大気中で行なった。

この焼成された被膜に、アラルタイトで巾 1cm、厚さ約 3mm の皮革を貼りつけ、50°C で 4 hr 乾燥後、Fig. 2 に示すごとく手製の装置を用いて被膜を剝離するに要するトルクの測定を行なった。すなわち、被膜に貼りつけた皮革に木ネジをねじ込んで桿を試料に固定し、試料鋼棒の両端をバイスではさんで固定し、図に示すバネ秤りを、できるだけ試料鋼棒を中心とする円周上を動くように引張って、被膜が剝離する瞬間のバネ秤りの読みから、被膜を剝離するに要するトルクを算出した。なお、測定は同一試料につき 3~5ヶ所で行ない、その平均値を用いて被膜の密着強さを算出した。

れるものとするれば、脱炭による試料の重量減少量 W_{loss} は(4)式で表わすことができる。

$$W_{loss} = K \cdot (1 - e^{-K' \cdot t}) \dots\dots\dots (4)$$

K, K' は定数

ゆえに試料の重量減少が試料中の炭素の拡散に支配されるならば、脱炭による試料の重量減少量は(4)式に適合しなければならない。

Fig. 3 に試料の重量減少量と時間との関係を示す。実測値は、以上のごとき理論的考察に基づいて導出した(4)式に図中に記した K および K' を代入して求めた曲線上によく乗っており、本実験条件の設定、従ってまた本実験方法によって鋼中炭素の拡散恒数を求めることの妥当性を示すものと考えられる。

4.2 鋼中炭素の拡散について

長さに対して半径の無視し得るような円筒状試料における拡散に対しては次式⁷⁾の成立することが認められている。(ただし、 D が濃度に無関係の場合)

$$(C_m - C_0) / (C_s - C_0) = f(\sqrt{D \cdot t} / r) \dots\dots\dots (5)$$

C_m : 平均濃度 (g/cm³)

C_0 : 初期濃度 (g/cm³)

C_s : 表面濃度 (g/cm³)

D : 拡散恒数 (cm²/s)

t : 時間 (s)

r : 半径 (cm)

$f(\)$: ガウスの誤差関数

上式において、本実験のごとき高温でかつ H₂O の供給

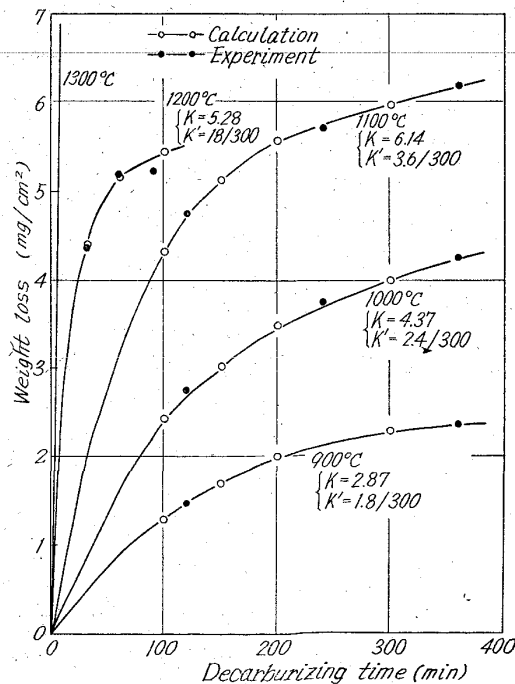


Fig. 3. Relation between weight loss and decarburizing time.

が十分と考えられる場合には、試料表面における濃度は零、すなわち $C_s = 0$ とおくことができる。この条件の下に、拡散物質濃度で表示されている(5)式を試料の重量表示に変形すれば次式が得られる。

$$(W_0 - W_f) / P_c W_0 = f(\sqrt{D \cdot t} / r) \dots\dots\dots (6)$$

W_0 : 試料の初期重量 (g)

W_f : t 秒後の重量 (g)

P_c : 拡散物質の初期平均濃度 (%)

従って(6)式を用いれば、脱炭による重量減少量の測定結果から鋼中炭素の拡散恒数を算出することができる。すなわち、拡散物質として鋼中の炭素を考え、DARKEN & GURRY⁸⁾が行なったと同様に(6)式に脱炭実験の結果を代入することにより鋼中炭素の拡散恒数が求められる。

拡散恒数はまた温度の関数としてよく知られているごとく ARRHENIUS の式⁹⁾(7)にしたがう。すなわち、

$$D = D_0 \cdot e^{-Q/RT} \dots\dots\dots (7)$$

この式の両辺の対数をとれば

$$\log D = \log D_0 - (1/2 \cdot 303R) (Q/T) \dots\dots\dots (8)$$

上式から $\log D$ と $1/T$ とは直線関係にあることがわかる。またこの直線の勾配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。

(6)式によって求めた D と $1/T$ との関係を示す Fig. 4 に示す。 $\log D$ と $1/T$ とはよい直線性を示しており、測定結果が ARRHENIUS の式によく適合していることがわかる。この直線の方程式を最小2乗法により求めれば次式が得られる。

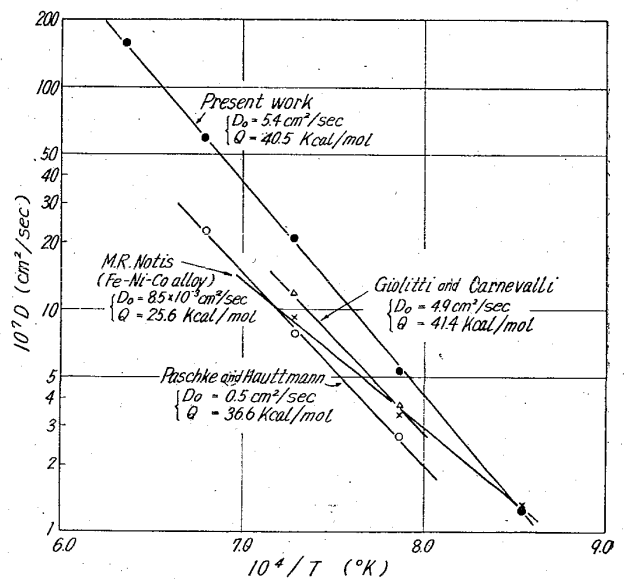
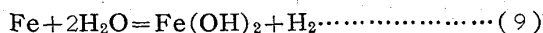


Fig. 4. Relation between diffusion constant and temperature.

$$\log D = 0.73 - 0.89 \times 10^4 (1/T)$$

これから $D_0 = 5.4 \text{ cm}^2/\text{sec}$, および $Q = 40.5 \text{ Kcal/mol}$ が得られる. これらの値は Fig. 4 中に示す他の測定者の値¹⁰⁾に比して多少高い. この原因としては, 一般に拡散のための活性化エネルギーは温度の上昇とともに高くなり, また試料の加工法によっても異なるといわれている点が考えられる. しかし, 本実験の測定が高温の $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 混合ガス中で行なわれているため, G. R. BELTON & F. D. RICHARDSON の報告⁴⁾しているごとく,



なる反応による Fe の蒸発が起り, これが脱炭による重量減少量に加わって秤量されることも考えられるので, 次にこの点を検討してみた.

4.3. Fe の蒸発について

Fig. 5 に試料単位表面積あたりの重量減少量の時間に対する変化の状態を示す. 各試料について, 初めの 1 hr における重量減少は大きく, これは試料が電解鉄板を切出して表面を研磨しただけのものであるから, Fe の結晶粒が一方方向にそろい, その粒間に吸着されている酸素が $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 混合ガスにより脱酸されたためと考えられる. E-O 試料は H_2 ガスのみによる重量変化を測定したもので, 1 hr 以上では重量変化がなく, これは粒間に吸着されていた酸素の脱酸がほぼ 1 hr で完了し, H_2 の吸着との間に見かけの平衡に達するからであろう. 他

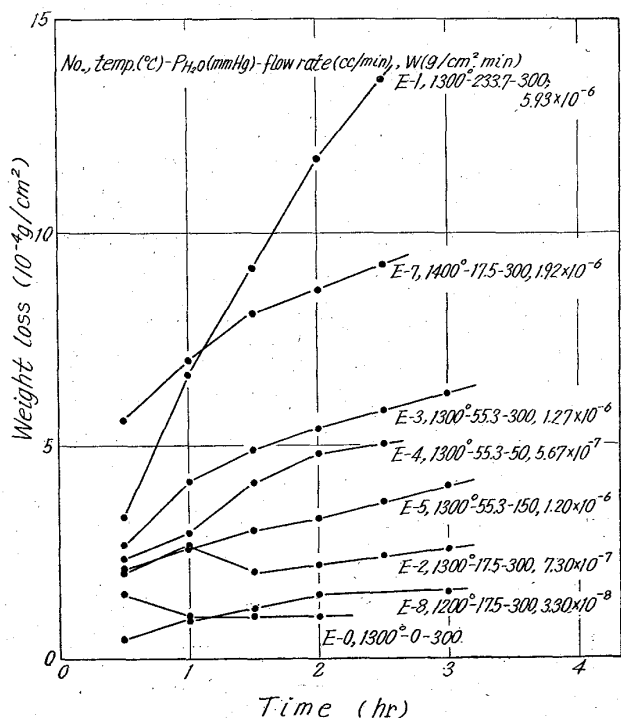


Fig. 5. Relation between time and weight loss when electrolytic iron was heated in wet hydrogen.

の試料では, 吸着酸素の脱酸が完了したと思われる 2 hr 以上でも重量は減少しており, その変化がほぼ時間に比例していることから Fe の蒸発が考えられる.

Fe の蒸発を確認するために次の実験を行なった. すなわち, E-1 試料で, Fig. 1 の 12 に示すごとく石英反応管中に, ガラス繊維をつめた石英管を置き, 実験終了後, これを $\text{HCl}(1+1)$ 中に浸して Fe を溶解し, BG 指示薬を用いてキレート滴定¹¹⁾を行なった結果, 1.2 mm g の Fe が定量され Fe の蒸発が確認された. この Fe 量は, E-1 の全重量減少量よりは少ないが, これは, 脱酸による試料の重量減少があり, また, 試料と Fe 補集用石英管との間 (約 20cm) に Fe が凝縮したためと思われる.

以上のごとく Fe の蒸発が確認されたので, 2hr 以前の重量減少は吸着酸素の放出によるものと考えられるので, 2hr 以後の重量減少変化から Fe の蒸発速度 w を求めた. 結果は Fig. 5 中に記入してある.

Fe の蒸発速度を H_2O 供給速度に対してプロットしたのが Fig. 6 である. Fe の蒸発速度は H_2O の供給速度に対してほぼ比例しており, このことから RICHARDSON らが実験し, 熱力学的計算からも妥当性を示しているごとく, Fe の蒸発といっても, Fe の形で蒸発するのではなく, (9) 式の反応により $\text{Fe}(\text{OH})_2$ が生成し, これが蒸発するものと考えられる. このことは, 本実験での測定結果が, 真空中での Fe の蒸発速度¹²⁾よりはるかに速いことから推察される.

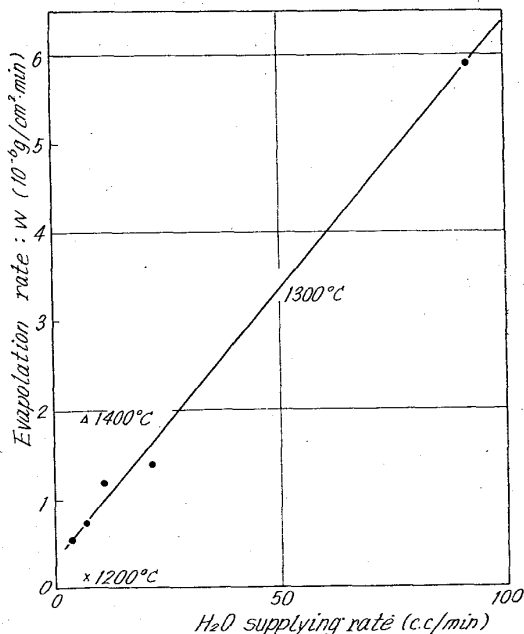


Fig. 6. Relation between evaporation rate and H_2O supplying rate.

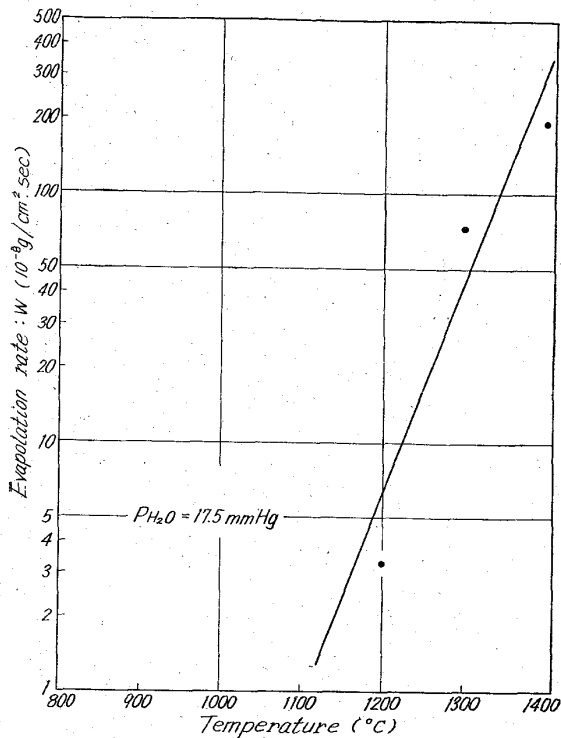


Fig. 7. Dependence of evaporation rate on temperature.

Fig. 7 に蒸発速度の温度依存性を示す。蒸発速度の対数値はほぼ温度に比例しているといえる。

4.4 脱炭実験より求めた拡散恒数の補正

ここで先に求めた鋼中炭素の拡散恒数の補正を試みる。鋼中における酸素の拡散恒数¹³⁾は 1000°C で $6.5 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{day}$ であり、炭素の拡散¹³⁾ ($2.33 \times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{day}$) に比べて非常に遅い。脱炭実験で用いた鋼棒試料中の酸素含量は 0.006% と低いので、試料の脱炭による重量変化は無視することとし、固体鉄の蒸発による重量減少のみで拡散恒数の補正をする。すなわち Fig. 7 から Fe の蒸発速度の対数値はほぼ温度に比例していると考えられるので、この直線を 900°C まで外挿し、900, 1000, 1100, 1200, 1300°C の各温度における Fe の蒸発速度を求め、この値を用いて D を補正した結果は Fig. 8 に示すごとくで、この補正を施した直線の方程式は、最小 2 乗法により、

$$\log D = 0.26 - 0.83 \times 10^4 \cdot (1/T)$$

と得られ、これから $D_0 = 1.82 \text{cm}^2/\text{sec}$, $Q = 37.8 \text{Kcal/mol}$ と計算される。

4.5 鋼中炭素量と被膜の密着強さとの関係

塗膜あるいは被膜の密着度の測定にはいろいろの方法¹⁴⁾がある。たとえば、ハンマーあるいは鋼球で被膜表面に衝撃を与えて剝離状況を観察するという簡単な定性的な方法から、引張剝離試験、剪断応力測定法あるいは

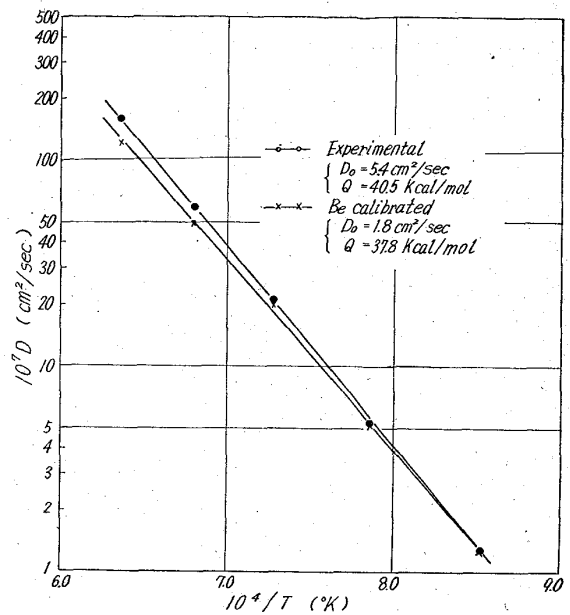


Fig. 8. Calibration of diffusion constant.

彎曲剝離法のごとく定量的なものまでである。各法それぞれ特長をもつのであるが、簡単な装置でバラツキ少なく定量的測定のできる方法は確立されていない。従って筆者らは、3.2 項で示したごとく簡単な装置を製作し、被膜を剝離するに要するトルクを測定し、被膜の密着強さを次のごとく定義して鋼中炭素量との関係をしらべた。

被膜の密着強さ = (被膜を剝離するに要したトルク [kg-cm]) / (皮革を接着した部分の鋼棒表面積 [cm²]) = [kg/cm]

Table 2 に測定結果を示す。No. 7 以下のトルクの値はすべて 3~5ヶ所での測定値の平均を示し、その値に付した $\pm R$ は最大値と最小値の差、すなわち範囲を示す。

被膜の密着強さと焼成温度、あるいは鋼中炭素含量との関係を Fig. 9 および Fig. 10 に示す。これらの図から、被膜の密着強さは焼成温度あるいは鋼中炭素含量との間に強い相関をもつことが推察される。この点を確認するために、S10C, S30C, S55C, の各鋼棒に、500, 600 および 800°C の各温度で被膜を焼成した場合の被膜の密着強さの測定値を焼成温度ならびに鋼中炭素含量とを要因にとり、二元配置法により検定した。

Table 3 に分散分布結果を示す。

この検定によれば、仮説とした被膜の密着強さの焼成温度あるいは鋼中炭素含量に対する一様性は、危険率 1% でいずれも棄却された。すなわち、有意差ありと判定された。

以上の検定を加えて Fig. 9 からは同一炭素含量の鋼棒試料について、被膜の密着強さの対数値は被膜焼成温

Table 2. Adhesiveness of the coated film.

No.	Steel road (JIS)	C (%)	Temp. (°C)	Time (min)	Dia of rod (cm)	Torque (kg-cm) ±R	Adhesiveness (kg/cm)
1	S20C	0.17	900	15	1.0	28	8.9
2	S20Cを脱炭	0.04	900	15	1.0	34	10.8
3	S55C	0.54	900	15	1.2	40	10.6*
4	S10C	0.15	900	15	1.2	46	12.2*
7	S10C	0.15	500	60	1.15	76 ± 7	22.0
8	S30C	0.32	500	60	1.15	64 ± 4	17.7
9	S55C	0.54	500	60	1.15	58 ± 3	16.1
11	S10C	0.15	600	30	1.15	63 ± 11	17.5
12	S30C	0.32	600	30	1.15	39 ± 6	10.8
13	S55C	0.54	600	30	1.15	30 ± 1	8.3
15	S10C	0.15	800	30	1.15	39 ± 2	10.8
16	S30C	0.32	800	30	1.15	30 ± 1	8.3
17	S55C	0.54	800	30	1.15	19 ± 4	5.3
19	S10C	0.15	1000	30	1.15	29 ± 1	8.0

* The result of the prepared work.

Table 3. Table of variation analysis.

Variation	Degree of freedom	F	F ₀ (1%)
S _c = 73.0 S _t = 167.1 S ₂ = 6.0	3-1=2 3-1=2 (3-1) × (3-1) = 4	(S _c /2)/(S ₂ /4) = 24.33** (S _t /2)/(S ₂ /4) = 55.70**	18.00 18.00
S = 246.1	3 × 3 - 1 = 8		

S_c: with carbon content, S_t: with baking temperature.

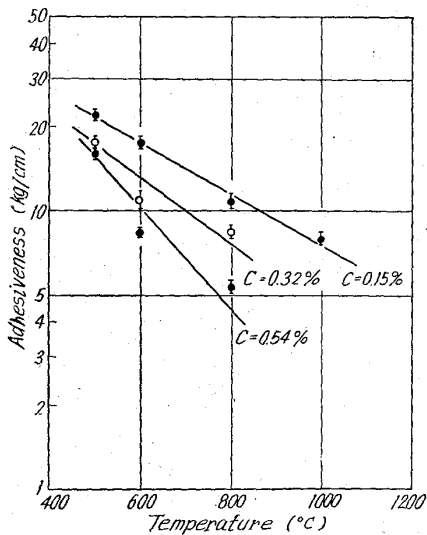


Fig. 9. Relation between adhesiveness and temperature.

度の上昇にもなってほぼ直線的に減少していることがわかる。また被膜の密着強さの対数値が鋼中炭素含量の増加にもなって直線的に減少している様子は Fig. 10 に示されており、鋼中の炭素が剝離現象の一因をなしていると考えられる。さらに、被膜の密着強さ—焼成温度—鋼中炭素の拡散恒数の関係を示せば、Fig. 11 のごとくであり、焼成温度に対しては被膜の密着強さと鋼中炭素の拡散恒数が丁度逆の関係にあることがわかる。ゆえ

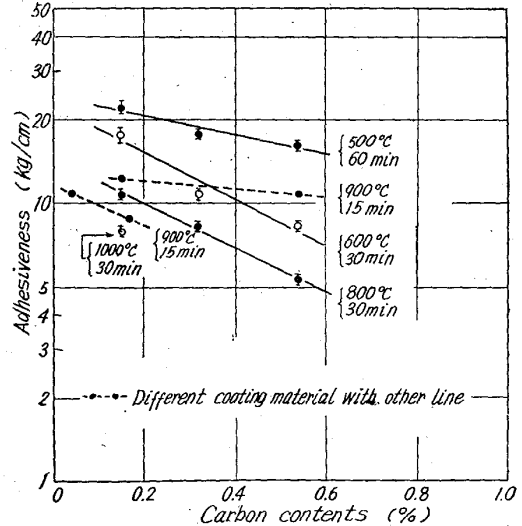


Fig. 10. Relation between adhesiveness and carbon contents of steel.

に焼成温度の上昇、従って鋼中炭素の拡散速度の増大にもなって被膜の密着強さは比例的に減少するといえよう。

被膜の密着性はもちろん、塗料粒子の焼結、あるいは鋼と被膜の膨脹係数の差による膨脹収縮現象¹⁵⁾などによっても左右される。しかし、上述のごとく、鋼中の炭素含量ならびに被膜の焼成温度によっても著しく影響され

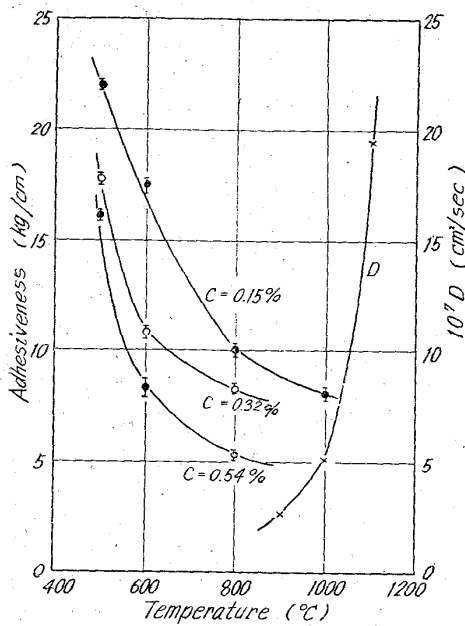


Fig. 11. Relation between adhesiveness and temperature-diffusion constant.

ることは明らかであり、この密着強さの測定結果からすれば、ガラス被覆法や珪瑯処理においていわれている剝離の機構²⁾—鋼中の炭素が拡散して鋼表面で被膜中の酸素と反応してガス相(主としてCO)を生成し、被膜を内側から浮上がらせるという一が、本実験におけるごとく比較的気孔率の高いと考えられる被膜の剝離現象の一因としても十分考えられる。なおこのような考察は、鑄鉄鑄物の sub-surface に存在する気孔の原因が、鑄鉄中の炭素と鑄型砂をはじめとする酸化物との接触(いわゆる mold-reaction)にあるといわれていることから、合理性のあるものといえることができる。

5. 結 言

1) 900~1300°Cでの鋼中炭素の拡散恒数を H_2/H_2O 混合ガス気流中における脱炭量の測定結果から計算した。

2) 電解鉄を H_2/H_2O 気流中で 1200~1400°C で加熱した場合、固体鉄の蒸発による重量減少が測定された。鉄の蒸発速度は、 H_2O の供給速度にほぼ比例しており、鉄が水酸化物の形で蒸発するものと考えられる。

3) 脱炭量の測定から得られた鋼中炭素の拡散恒数を固体鉄の蒸発速度測定結果を用いて補正した結果として $D_0 = 1.8 \text{ cm}^2/\text{sec}$, $Q = 37.8 \text{ Kcal/mol}$ が得られた。

4) Fig. 2 に示すごとく簡単な装置で、被膜を剝離するに要するトルクを測定することにより、被膜の密着強さが定量的に求められる。

5) 被膜の密着強さを、鋼棒と被膜の単位接触面積当

りの被膜を剝離することに要したトルク値で表わせば、 Al_2O_3 を主とする酸化物系被膜の密着強さの対数値は鋼中炭素量の増加にともなって直線的に減少する。

6) また、この被膜の密着強さは被膜焼成温度の上昇とともに減少しており、鋼中炭素の拡散恒数の温度依存性と逆の関係にある。

7) 以上のことからセラミック質耐熱塗料を用いて焼成した被膜の剝離現象の一因として、ガラス被覆や珪瑯処理においていわれている機構—鋼中炭素が鋼表面に拡散し被膜中の酸素と反応して気相を生成し、被膜を内から浮上がらせるという一—を考察することができる。従って高温において安定なセラミック質耐熱被膜を得るには、まず鋼中の炭素含量を下げる必要がある。

文 献

- 1) J. H. PARTRIDGE: Glass to Metal Seals, (1949), [Soc. of Glass Technology, Sheffield England]
A. W. HULL, E. E. BURGER & NAUIAS: J. App. phys., 12 (1941), p. 698
E. E. HOWE & R. L. FELLOWS: J. Am. Ceram. Soc., 20 (1939), p. 319
R. M. KING: J. Am. Ceram. Soc., 15 (1932), p. 483; 16 (1933), p. 232; 17 (1934), p. 215
K. KAUTZ: J. Am. Ceram. Soc., 19 (1963), p. 93
- 2) H. D. McLAREN: J. Can. Ceram. Soc., 4 (1939) 1, p. 54~55
A. E. BADGER & B. W. KING, Jr: Ceram. Ind., 29 (1937) 1, p. 41
M. R. NOTIS: J. Am. Ceram. Soc., 45 (1962) 9, p. 412~416
- 3) J. K. STANLEY: Iron Age, 151 (1943) 4, p. 36~39
W. A. PENNINGTON: Trans. Am. Soc. Metals, 37 (1946), p. 48~109
- 4) G. R. BELTON & F. D. RICHARDSON: Trans. Faraday Soc. 58 (1962) 8, p. 1562~1572
- 5) 的場幸雄, 渡辺元雄, 小野健二編集: 金属製錬技術ハンドブック, (1963), p. 44~45 [朝倉書店]
- 6) J. CRANK: Mathematics of Diffusion, (1956), p. 62, [Clarendon Press, Oxford]
- 7) B. SERIN & R. T. ELLICKSON: J. Chem. Phys., 9 (1941), p. 742~747
A. B. NEWMAN: Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., 27 (1921), p. 310~333
- 8) L. S. DARKEN & R. W. GURRY: Physical Chemistry of Metals, (1953), p. 447, [McGraw-Hill Book Co., New York]
- 9) G. E. DOAN: Principles of Physical Metallurgy, 3ded., (1953), p. 178, [McGraw-Hill Book Co., New York]
- 10) M. PASCHKE & A. HAUTMANN: Arch.

- Eisenhüttenw., 9 (1935), p. 305
 I. RUNGE: Z. anorg. chem., 115(1921), p.293
 M. R. NOTIS: J. Am. Ceram. Soc., 45
 (1962), p. 412~416
- 11) 上野景平: キレート滴定法, (1960), p.256~260
 [南江堂]
- 12) Robert W. CLIM, Richard M. FULRATH &
 Joseph A. PUSH: J. Am. Ceram. Soc., 44
 (1961), 9, p. 425
- 13) 沢村 広: 理論鉄冶金学 (基礎理論編), (1954),
 p. 392, [丸善]
- 14) 金属表面技術協会ライニング部会編: ライニング
 便覧, (1960), p. 38~41, 46~51, [日刊工業新
 聞社].
- 15) 金属表面技術協会ライニング部会編: ライニング
 便覧, (1960), p. 27~38, 128, 196 等 [日刊工
 業新聞社]