

の点では J. & L. 社の方法がよい。また、周囲やストリップの温度に関しては J. & L. の方法には問題があるが、その他の点については三者ともほぼ同じと考えてよかるう。

#### 4. 考 察

透過磁気と硬度との関係は間に結晶粒という段階を置いて考えることができる。

Petch<sup>2)</sup> は鋼の降伏点と結晶粒の大きさとの間につきの関係があるとしている。

$$\sigma_{L.Y.P.} = \sigma_0 + K l^{-1/2}$$

ただし、 $\sigma_{L.Y.P.}$  : 下降伏点

$\sigma_0$  : 単結晶の下降伏点

l : 結晶粒の直径

K : 定 数

また、凹圧硬度は塑性変形抵抗を測定するのであるから上式の降伏点を硬度に置換えて考えることができる。すなわち、硬度と結晶粒度との間に相関が認められることになる。つぎに、透過磁気と結晶粒との関係を考えて、透磁率の低いものほど透過磁気は大きくなる。また各試料間の透磁率の違いは現在測定に使用している磁界の強さでは磁壁移動の容易さによるものと考えられる。結晶粒の大きいものほど磁区も大きく磁壁移動を妨げるものも少ないので透磁率は大きくなる。すなわち、結晶粒が大きいものほど透過磁気は小さい、また、硬度は低い。このようにして透過磁気によつて硬度が測定できると考える。

#### 5. 結 言

連続硬度計を現場連続焼鈍設備に設置し実用化試験を行なつたが、ロックウェル硬度計との標準偏差が 0.87 程度であり、実用化の可能性がある。

測定器自身の安定性や精度をさらによくするために、基礎的研究、測定方法の研究を含め実用化の調査研究を進める。

#### 文 献

- 1) W. A. WILSON: Instr. Soc. Am. J., 10(1963) 12, p. 64
- 2) H. J. HANSEN: Iron Age, 192 (1963) 21, p. 73
- 3) N. J. PETCH: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 174 (1953) p. 25

### (151) 酸化物の変態

(酸化膜の研究—Ⅲ)

東京大学工学部 ○高 木 甲子雄

Transformation of Iron Oxide.

(Study on iron oxide film—Ⅲ)

Kineo TAKAGI.

#### 1. 緒 言

鉄の高温酸化についての研究は非常に多く発表されている。しかし、酸化に関する問題は広範囲にわたっているばかりでなく、鉄の酸化物は数種があり、それらの相互反応、変態など複雑な点を含んでいるため、現場作業に必要なことについても、未だ明確にされていない面が

少なくない、鋼材の熱間圧延の際に生ずるミル・スケールについても同様なことがいえる。

前回の報告ではこの点に着目し、熱間圧延スケール(二次スケール, ミル・スケール)について組織学的に研究を行なつた。その結果、高温加熱で一般に得られている酸化スケール(一次スケール)とは、酸化膜の構造が本質的に相違すること、またこの原因の究明を行ない、酸化物の変態が主因であることを明らかにしたり、またこれらの変態に伴なつて起る現象が、酸洗性、耐食性などの種々の性質に影響することについて報告<sup>2)</sup>した。

本報告では、上述の変化の主要点である酸化物の変態について、定量的な数値を求めめるため、Wüstite の恒温変態曲線を作製した。同時にその変態機構を考察し、変態中間生成物(現在まで発表がみられない酸化物であり、本研究で始めて見出され、後述するように Wüstite の鉄イオン欠陥のないと考えた場合の格子常数に相当するので、一応 FeO' の型で示した。)などとの関係について報告する。

#### 2. 研究 方法

研究方法は組織学上の立場から、主として顕微鏡組織、X線回折について行ない、酸化物の決定についてはすべて両者の対応によつて決定した。

##### 2.1 実 験 方 法

##### 2.1.1 試 験 片

低炭素リムド鋼 (C=0.08%) の熱間圧延鋼板を用いた。寸法は 2 mm 厚の板を 15×50mm に切断して用いた。

##### 2.1.2 試料の作製

ドライ粉中で無酸化加熱して、大気中に取り出し空冷して酸化させて酸化膜を作製した。加熱温度 900°C の場合の酸化膜の厚さは 10μ 程度で、これはミル・スケールと同じくらいである。

##### 2.1.3 試料の処理

冷却した試験片を再加熱し、200, 250, 300, 350, 400, 450, 500°C の各温度に 1min ないし最高 6 hr まで、各時間加熱保持してから急冷した。また、空冷酸化の途中でそれぞれの温度に達したとき、その温度で恒温変態を行なつた。この時の保持温度は 200~480°C、時間は 1 min ないし 6 hr である。恒温雰囲気は空気中または鉛浴中である。

##### 2.1.4 検 査 方 法

顕微鏡組織は高倍率で、断面と平面(酸化膜と平行)の両方から行ない、酸化物の区別は腐食前の明瞭な差によつて、薄灰色の Hematite、薄褐色がかつた Magnetite と Wüstite 層を、次に腐食(2% 硝酸アルコール溶液)によつて、腐食のされ方の相違から、変化の少ない Magnetite、薄茶色がかつておかされてゆく Wüstite、FeO' の発生により極端に腐食の進む相とに明瞭に区別することができた。X線回折は特別の場合のほかは、試料は酸化物が鉄試片についたスケールの状態のまま用いた。測定はガイガーフレックスで行なつた。

#### 3. 実験結果と考察

##### 3.1 酸化膜の構成

先づ酸化膜の構成を調べるため、種々の温度で酸化を行ない、酸化物の厚さの割合を求めた。文献<sup>3)4)5)</sup>にみら

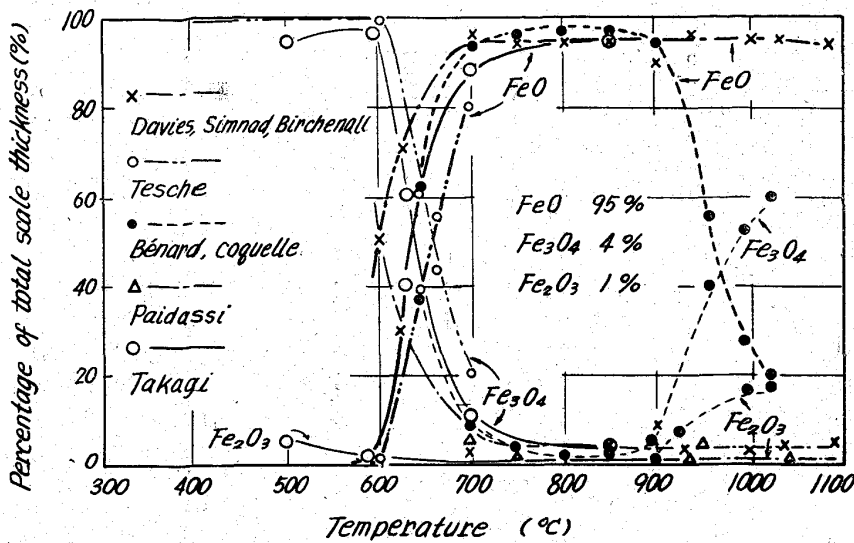


Fig. 1. Relative thickness of different oxides at various temperatures.

れる数値とともに Fig. 1 に表はした。図からわかるように 600~700°C 間ではある程度のひらきが見られるが、DAVIES らの結果と良く一致している。高温では図示のように、約 1% の Hematite, 約 4% の Magnetite で大部分の約 95% は Wüstite である。

3.2 酸化物の変態 (Wüstite  $\rightleftharpoons$  Magnetite +  $\alpha$ -Fe)  
 高温で酸化形成された酸化膜は冷却中に状態図に示されている Wüstite  $\rightleftharpoons$  Magnetite +  $\alpha$ -Fe の共析変態を起す。この反応は現場操業でスケールを取り扱うとき 570°C を通過して冷却されるので、必ず考慮しなければならない。特にミル・スケールの酸洗などに非常に重要な因子になつているにもかかわらず、これについての数値的の報告はほとんどない。僅かに減圧下の酸素雰囲気中で酸化させて作った非常に薄い酸化膜について、加熱冷却の際の変態温度の変化についての E.A. GULBRANSEN ら<sup>6)</sup>そして M. H. DAVIES の論文<sup>3)</sup>に引用された "bulk FeO" の 24 時間の保持による恒温変態量についての G. CHAUDRON, H. FORESTIE の実験結果がみられる程度である。また組織についても同氏の共析組織は  $\alpha$ -Fe が Magnetite の粒界に折出していると報告されているだけである。

著者はこの点について、共析組織は第 1 報 Fig. 1 で明らかにしたように、 $\alpha$ -Fe と Magnetite は完全に共析状に現われることを報告した。本報告では変態速度と温度の関係を求めるため、恒温変態曲線を実験によつて求めた。

変態の開始、終了の判定は 200 近い実験に基づいたが、測定方法その他の理由、たとえば最初の試片ですでに Magnetite, Hematite が生成されていることはさげられないばかりでなく、変態の進行に伴う各相は混合状態で変化が進

む(層的には進行しない)、試料の調整からくる膜の僅かな違い、試験片の焼的影響などから、また絶対量を求めることが困難であることなどの理由で、ある程度の誤差はさげられない。以上の実験結果によつて Wüstite の恒温変態曲線を描くと、Fig. 2 のようになる。

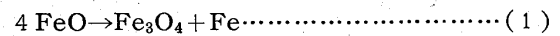
冷却中の恒温変態は、再加熱による変態との差が実験の方法によるためか僅かながら相違する。図ではこの曲線を点線によつて示した。

図からわかるように、変態の進行は温度が高いと早く、温度が低くなると急激におそくなる。最も早い 500°C でも、約 2 min から始まり 10min を要する。このため普通の空冷程度の冷却による場合には変態が認められにくく、多くの場合に Wüstite は常温で容易に得られていることが説明される。本実験で試料

作製のための冷却中の変態の進行は、組織、X線回折からもまた上記の曲線からみても起つていないことが確認された。

また、ミル・スケールのように 20hr もかけて冷却される場合には、前と逆に完全に変態が終了していることは前報<sup>7)</sup>で見られたことで、この図からも説明される。

変態は一般に



の通りと従来認められてきたが、本研究によつて、この過程の中間に  $\text{FeO}'$  なる相が介在することが明らかになつた。これから次の相変化を示すことができる。

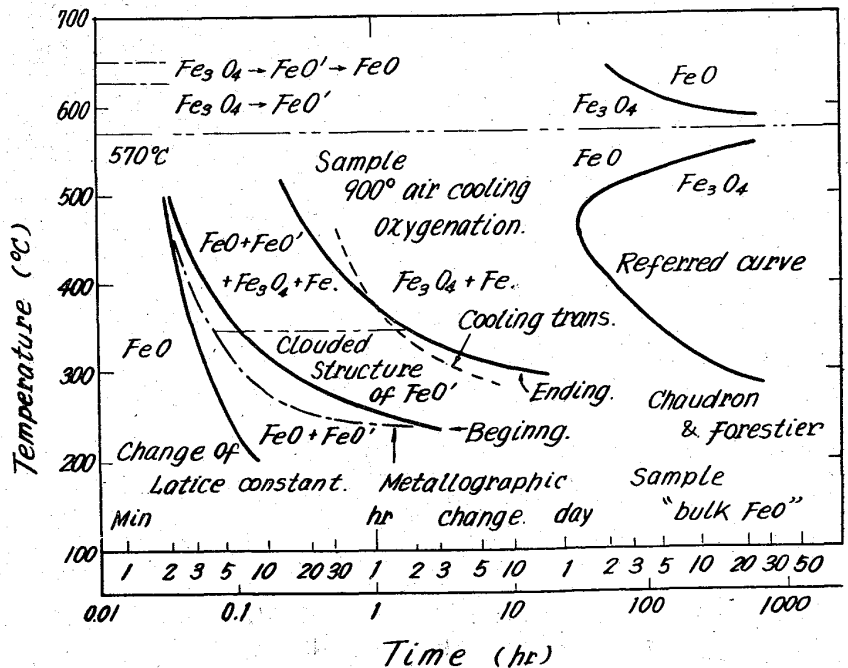
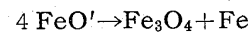
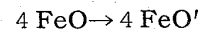
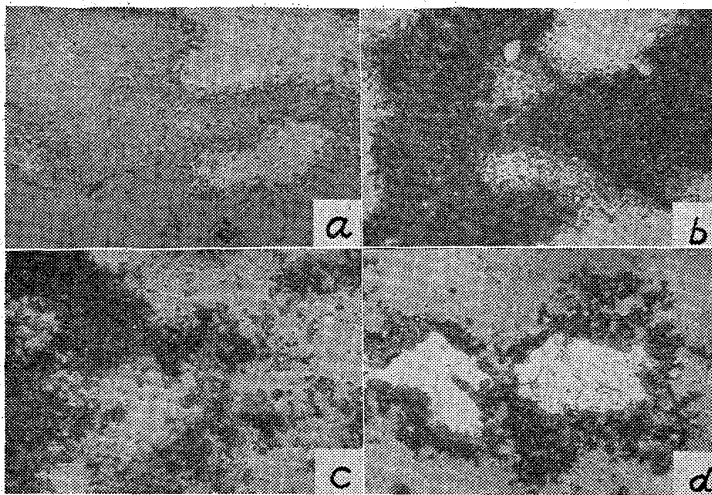


Fig. 2. Isothermal transformation diagram for scale (Wüstite).



(a) Light Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, etched masses FeO. ×600 (1/2)  
 (b) Etched masses FeO+FeO'.  
 (c) Light Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, clouded part FeO+FeO'.  
 (d) White Fe, FeO+FeO' and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Photo. 1. Structure of FeO', wüstite and magnetite after held at 300°C. keeping time (a) 5min. (b) 30min. (c) 80min. (d) 5hr.

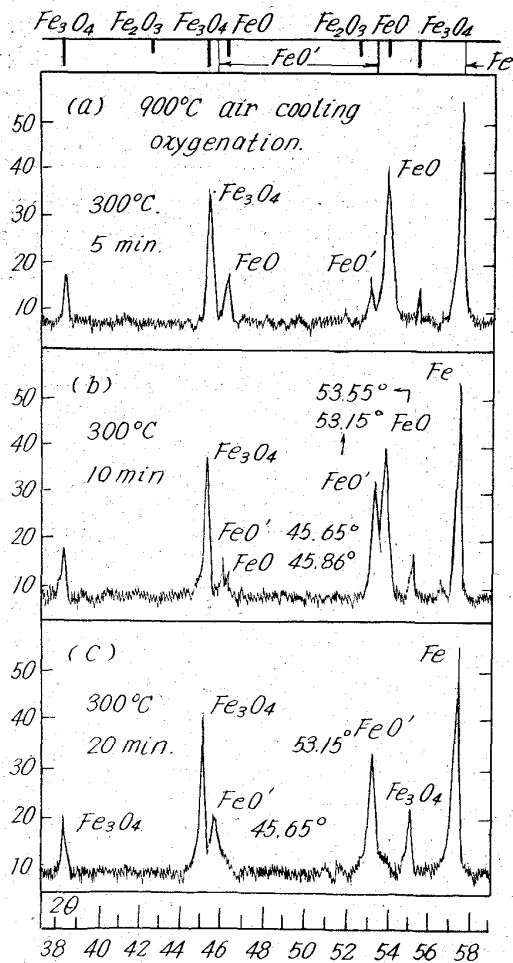


Fig. 3. Typical X-ray diffraction of FeO'.

また  $4\text{FeO} \rightarrow 4\text{FeO}' \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}$  ..... (2)  
 で表わされる。

(註: Wüstite は鉄イオン欠陥を持つ化合物で  $\text{Fe}_{1-y}\text{O}$

の形で示されるべきだが、一般的の慣例により FeO で示す。)

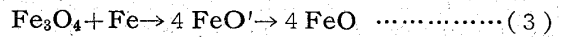
以上の変化の確認は、組織では非常に腐蝕されやすく、黒づんだ雲状に腐蝕される。この雲状の腐蝕は FeO の地に FeO' が微細に発生したために侵されやすい状態になったと考える。Photo. 1 に組織の変化の一例を示す。

X線回折では、格子常数は  $4.33\text{Å}$  を示し。従来からの格子常数、 $4.30\text{Å}$  の FeO からの回折角度から明瞭に分離して現れ、FeO の減少とともに FeO' が増加する変化の過程が測定された。この実験結果の例からも FeO' は Wüstite の成分範囲に関係を持つた連続的変化ではなく、ある段階を持つた存在であると考えられる。Fig. 3 に恒温変態による回折角度の移動と強度の変化の一例を示した。

なお、X線回折には鉄の  $\alpha$  線を用いた。回折角度の測定は基準として Fe, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>(7)(8)(9)</sup> の回折線の位置および  $\alpha$  線  $\beta$  線の両方を用いてそのずれから正確な度数を決めた。

FeO' の格子常数とこれは相当する成分の関係については、H. J. GOLDSCHMIT<sup>(9)</sup> が用いた方法によって計算してみた。ただし成分変化として著者は Wüstite の鉄イオン欠陥数によつた。その結果  $4.33\text{Å}$  の格子常数は鉄イオン欠陥が無いと考えた場合に相当した。(詳細については後報)

上述の (2) 式の反応の可逆性についても  $570\sim 640^\circ\text{C}$  の温度範囲で明らかに認められた。<sup>(1)</sup>



(2) 式の反応で  $350^\circ\text{C}$  以上、(3) 式で  $650^\circ\text{C}$  以上では FeO' が認められなくなるが、これは FeO' が変態中間生成物であり、格子常数も普通の Wüstite より大きく、当然不安定な存在で、温度因子によつて直ちに  $[\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}]$  または FeO に変化するものと推定される。

Fig. 2 に参考に G. CHAUDRON らの実験結果<sup>(3)</sup> から変態終了時間を計算して(変態の進行が直線的として)図示した。この曲線は日数単位であるように、非常に変態の進行が困難であることを示している。このため、ミルスケールのような十数時間もかけて冷却した結果も説明され難いが、これは試料の条件によると考える。著者の恒温変態終了曲線と比較すれば、温度、時間の数値的のことを除けば、その傾向は一致がみられる。

#### 4. 総 括

以上の結果を要約すれば次の通りである。

- (1) 高温の酸化は、Fig. 1 に示すように、Wüstite, Magnetite, Hematite がそれぞれ約 95%, 4%, 1% である。
- (2) Wüstite は冷却中に変態を起す。この恒温変態曲線は Fig. 2 に示される。
- (3) この曲線から、常温で得られるスケールの構成が説明された。
- (4) FeO' なる変態中間生成物の存在が認められ、この格子常数は  $4.33\text{Å}$  で、Wüstite の鉄イオン欠陥のないと考えた場合に相当する。
- (5)  $4\text{FeO} \rightleftharpoons 4\text{FeO}' \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}$  の可逆反応がそれぞれの温度範囲で起る。

(6) Wüstite の共析反応によつて、完全な Magnetite と  $\alpha$ -Fe の共析組織が得られた。

文 献

- 1) 高木: 鉄と鋼, 50 (1964) 4, p. 637
- 2) 高木: 鉄と鋼, 50 (1964) 4, p. 639
- 3) M. H. DAVIES, M. T. SIMNAD, C. E. BIRCHENALL: J. Metals, (1951), 12, p. 889
- 4) O. A. TESCHE: Trans. Amer. Soc. Metals. 42 (1950), p. 641
- 5) P. PAIDASSI: J. Metals, (1952) 5, p. 536
- 6) E. A. GULBRANSEN, R. RUKA: J. Metals, (1950) 12, p. 1500
- 7) 日本金属学会: 金属便覧 (1960), p. 18, 265
- 8) 久保, 加藤: X線回折による化学分析 (1955) p. 168, 238
- 9) H. J. GOLDSCHMIDT: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 146 (1942), p. 157

(152) 鉄鋼材料の水中の土砂による摩耗について

住友金属工業, 中央技術研究所  
 工博 三好栄次・阿澄一寛・○加藤 直  
 大森靖也・中川 勝

Wet Sand Erosive Wear Resistance of Steels.

Dr. Eiji MIYOSHI, Kazuhiro AZUMI  
 Tadashi KATOU, Yasuya ŌMORI  
 and Masaru NAKAGAWA.

1. 緒 言

近年粉体や粒体の運搬方法として鋼管を用いる水力輸送が実用化されている。またサンドポンプの部品、コンクリートミキサーなど、固体を含む水による摩耗が問題となる鉄鋼材料の用途は多い。このような条件下での摩耗については古くからいろいろの実験<sup>1)2)</sup>が行なわれているが試験条件によつて結果が著しく異なり硬さ以外に耐摩耗性を支配する因子を明確にし得る実験がほとんどなかった。

そこで著者らは上記のような固体を含む水による鉄鋼材料の摩耗 (low stress scratching abrasion) を調査するためすでに宮野<sup>3)</sup>に報告されたのと同種の試験機を使用し摩耗剤としては珪砂を用いて試験方法、各種鉄鋼材料の耐摩耗性を検討した。その結果を報告する。

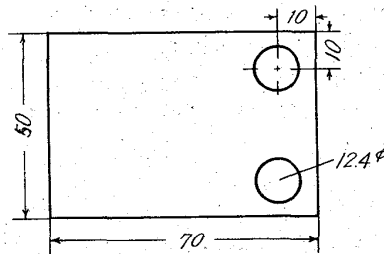
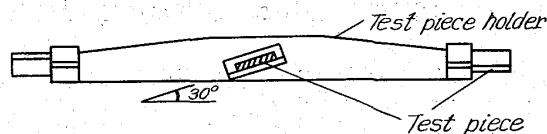
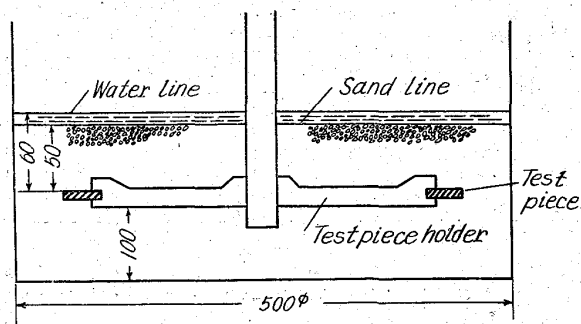
2. 実験方法

2.1 試験機

本実験に使用した摩耗試験機、試験片の概略をFig. 1に示す。本試験機の特徴は

- (i) 固定槽内の摩耗剤と水の中で水平に回転する。
- (ii) 試験片は回転面と伏角をなしており摩耗剤をすくい上げながら回転する。
- (iii) 摩耗量は試験片の重量減によつて測定することである。

摩耗剤として何を用いるかは試験結果を左右する重要



Test piece

Fig. 1. Schematic diagram of abrasion testing machine.

な因子であるので鋼材の耐摩耗性の差が顕著に現われること、均質で入手しやすいことなどから人工珪砂平均(35 mesh)を用いた。試験条件は予備実験から最も誤差が少なくなると考えられた結果、すなわち回転速度 202 r. p. m (平均周速度 3.5m/sec) 運転時間 68hr に一定とした。

2.2 試験機の特徴とその対策

この試験機では同一材質の試験片を用いても実験チャンス、試験片取付位置によつてかなり摩耗量がばらつき標準試験片による補正を行なつても鋼種間の比較はほとんど不可能であつた。そこでこれらの詳細を明らかにするために試験片の材質(W)、試験機(M)、周速度(S)、取付位置(A(M))、試験時間について3段階分型5元配置完備型実験を行なつた。その解析の結果、本試験機における上記因子と摩耗量(y)の関係は

$$y = A(M) \cdot S(M, W) w(M, W, T) \dots \dots \dots (1)$$

ただし S(M, W): 速度によるかたよりで M, W の関数  
 w(M, W, T): 以上のかたより以外のもの M, W, T の関数

の形で表現でき実際問題として鋼種間の耐摩耗性を比較するには2種類の標準試験片を用いて尺度の調整を行ないつつ比較することが必要であると判断された。

2.3 鋼種間の摩耗量の差を調べるための実験法としてのユージン方格の応用

以上の検討によつて試験チャンス、試験機、取付位置の効果を消去し、さらに一組の試験と他の組の試験とを