

Fig. 3. Relation between weight % of scale and residual scale after mechanical descaling.

スの摩耗をはやめ、伸線後の鉄線の肌を悪くするので好ましくない²⁾。

(3) 冷却速度が 25°C/min 以上では残存スケールはきわめて少ない。しかし水蒸気中で冷却したスケールは、冷却開始温度が 750°C 以下では、空気中で 25°C/min で冷却したものより、幾分残存スケール量が多い傾向が見られるが、両者の間でスケール組織の上からは差異がないため、一応、実験誤差と考えられる。

以上の結果を組織の面から見て要約すると次のとおりになる。

3.2.1 酸洗による剝離性の悪いスケール

Fe₃O₄ の占める割合が高く、ヴァスタイトが少ないスケール、スケールが厚く密なスケールおよび 2 重スケールである。とくに 2 重スケールの組織は、外側から順に、Fe₂O₃-Fe₃O₄-FeO-Fe₃O₄- (Fe₂O₃) - 空隙-Fe₃O₄-FeO-Fe 梨地、の構成である。

3.2.2 機械的剝離性の悪いスケール

酸洗の場合と同様であるが、異なる点は、Fe₃O₄ の占める割合が高くても、相当のスケール厚さに達していると剝離性は良いという点である。

3.2.3 酸洗および機械的剝離性の双方に良いスケール

スケールが薄く、かつスケール組織はヴァスタイトの占める割合の高いスケールであり、この時、スケールが多孔質であるか、または割れが多いと剝離性はさらによくなる。

4. 結 言

1. スケールの酸洗による剝離性は、スケール厚さが薄く、かつヴァスタイトの占める割合が高いものがよく、そのため空気中冷却の場合には冷却開始温度 800°C~850°C から、冷却速度 50°C/min 以上で冷却すれば最も良い。水蒸気中冷却の場合には、冷却開始温度は 850°C が最も良い。

2. 機械的剝離性はスケールが厚く、ヴァスタイトの多

いものがよいが、冷却速度が速い場合には、Fe₃O₄ の占める割合が高く、スケールが薄いにもかかわらず、残存スケール量は少ない。この点については、Fe₃O₄、あるいはヴァスタイトの結晶粒度、スケールの硬さなどと関連があると考えられるので今後の研究にまちたい。

これらの実験資料に基づき、線材工場において、冷却開始温度（捲線機で捲取る時の温度）と冷却速度を変えて現場実験を行ない、スケールの組織と剝離性の対比を行なつた結果では、室内実験結果と同様の傾向を示すことを確認した。

文 献

- 1) 高木: 鉄と鋼, 50 (1964) 4, p. 638
- 2) S. GARBER & G. M. STURGEON: Wire Industry, (1964) March, p. 257

(173) 酸化鉄 (Wüstite) の変態

住友金属工業、中央技術研究所

理博 白岩俊男・藤野允克・○松野二三朗
Transformation of Wüstite.

Dr. Toshio SHIRAIWA, Nobukatsu FUJINO
and Fumio MATSUNO.

1. 緒 言

鋼上に 570°C 以上の高温において形成されるスケール中の Wüstite(以下 FeO と記す)は、冷却過程において共析変態を行ない Magnetite(以下 Fe₃O₄ と記す)と Fe とになることが知られている。

スケール中の FeO は、スケールの酸洗性、耐食性など種々の性質に影響し、共析変態を明らかにすることは重要であると考えられる。

共析変態についての研究は、多数の研究者によつてなされているが、本報告においては FeO の共析変態について、温度と変態速度との関係および FeO の冷却時に観察される格子常数の変化について、X線回折により得た結果を報告する。

2. 実 験

2.1 試 料

本実験において用いた試料は、厚さ 2 mm の炭素鋼板 (C=0.06%)、および還元鉄、四三酸化鉄である。

炭素鋼板は 18×25 mm の大きさに切断し、表面をエメリーペーパー 0 番まで研磨し、石油エーテル、エチルエーテルの順に洗浄後実験に用いた。

還元鉄、四三酸化鉄は所定の割合に混合した後、高温 X 線回折装置を用いて実験した。

2.2 実験装置と実験方法

ディフラクトメーターに高温 X 線回折装置を装着して実験を行なつた。この高温 X 線回折装置は、試料を加熱した状態で X 線回折を行なうことができ、真空、空気中いずれの雰囲気にもすることができる。

試料を 10⁻³ mmHg 以上の真空中で 800°C まで加熱し、鋼板の場合は 800°C で空気を導入して試料を酸化させ、大気中に 10 min 間放置した後、真空中で同温度に保持し、酸化によって生じた FeO 以外の Fe₃O₄、α

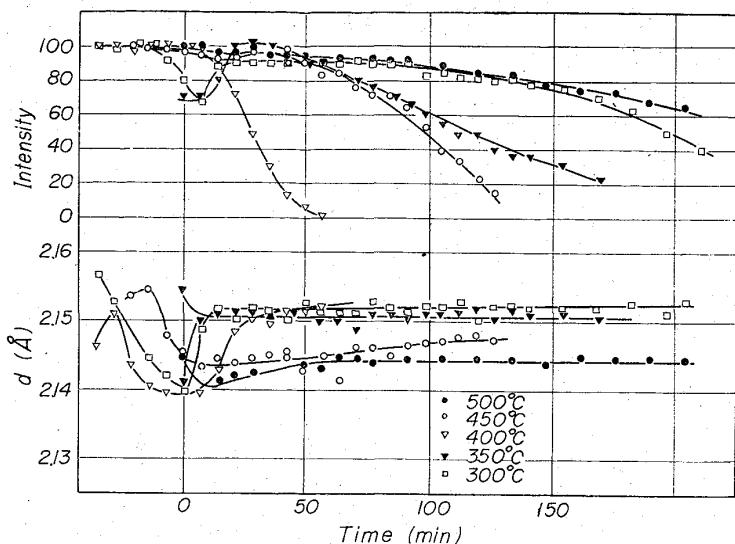


Fig. 1. Showing the variation of spacing and peak intensity of FeO(200) diffraction line vs. holding time at 500°C~300°C.

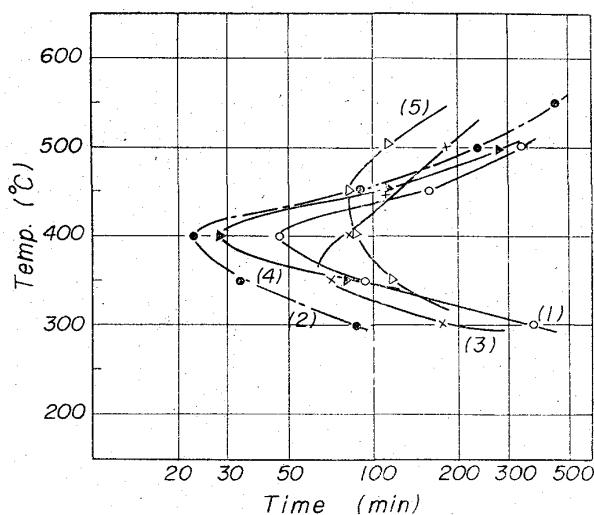


Fig. 2. Showing the decomposition speed of FeO. The abscissa is time required for reduction by half of peak intensity of FeO(200) line.

-Fe₂O₃をFeOに変化させ、スケールをすべてFeOから成るようにした。

還元鉄と四三酸化鉄の混合物の場合は、800°Cまで真空中で加熱し、FeOを生成させた後30min間同温度に保持することにより、FeOが十分均一になるようにした。

鋼板上のスケール、粉末の場合いずれも2~3minの後にはFeOの生成反応の完了が観察された。

変態速度を測定するための実験として、このようにして作製したFeOを真空中で所定の温度まで冷却し、その後に真空または大気雰囲気で変態を行なわす。同時にX線回折を行なつて、FeOの回折X線強度が変態の進行とともに減少することから、温度-変態速度の関係を求

めた

格子常数の測定は800°Cで生成したFeOを800°Cから室温まで冷却しながらおよび室温から800°Cまで加熱しながらX線回折を行なうことにより遂行した。

使用X線はCoK_αでFeO(200)回折線を用い、測定はディフラクトメーターで行なつた。

3. 実験結果と考察

3.1 Wüstiteの共析変態速度

上述のようにしてFeOを550°, 500°, 450°, 400°, 350°, 300°Cに保持し変態を行なわせた。所定の温度に達してから変態が始まるまでの時間は、温度によって異なるが5~10minである。保持時間とともにFeOの回折強度は減少し、Fe₃O₄の回折X線強度が増大することが観測されたが、α-Feの回折強度の増加はほとんど見られなかつた。

真空中で鋼上にFeOを変態させた時の変態以前の強度を100とし規格化したFeO(200)回折X線強度の減少をFig. 1に示す。

FeO(200)の回折強度が初期の強度の1/2になるに要した時間と試料保持温度との関係をFig. 2に示す。

Fig. 2に示されるように鋼板上のFeOは400°C附近に変態最大速度を有し、粉末より作製したFeOの場合は、還元鉄と四三酸化鉄の配合量により変態速度の最大を示す温度は少し異なるがほぼ400°Cである。

Fig. 2に示した恒温変態曲線はM. H. DAVIES¹⁾の報告と類似しており、高木²⁾による曲線とは異なつている。

DAVIESの曲線は470°C附近で最大の変態を示しているが、本実験においては400°Cにおいて最大の変態を示すことが判明した。この結果はW. A. FISHERによる結果に一致する。

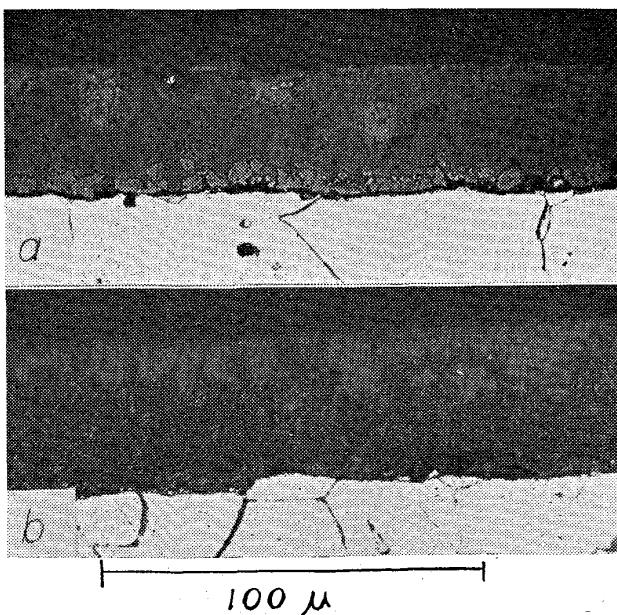


Photo. 1. Structure of decomposed FeO after holding at (a) 500°C, (b) 300°C in vacuum.

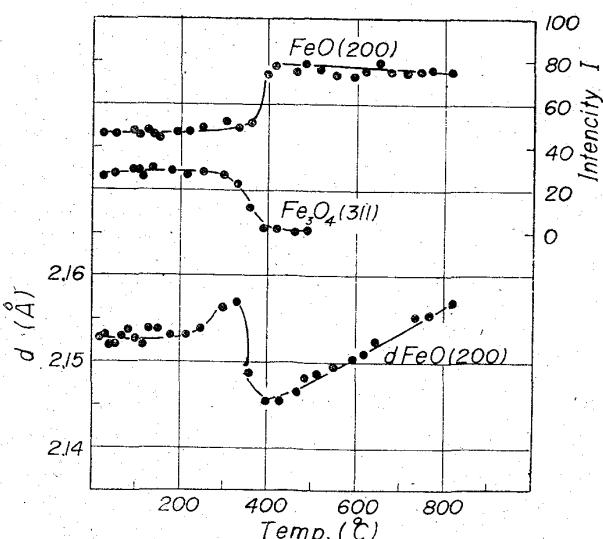


Fig. 3. Showing the variation of spacing of FeO(200) plane and peak intensity of FeO(200), and Fe₃O₄(311) diffraction line on cooling from 800°C at a rate of 4°C per minute.

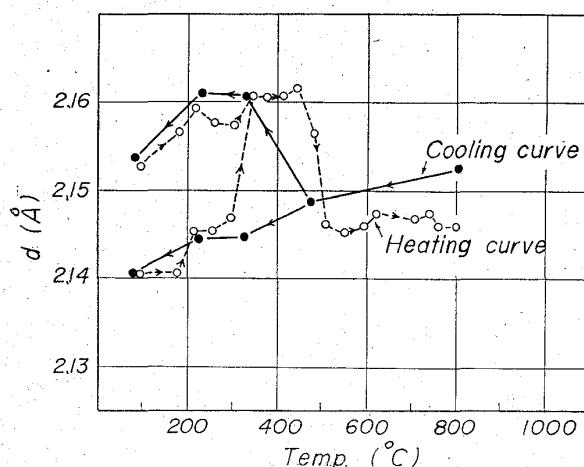


Fig. 4. Showing the variation of spacing of FeO(200) plane on rapid cooling from 800°C to room temperature in air and on heating at a rate of 4°C/min in vacuum.

Photo. 1 に示した FeO の共析組織は、鋼板上の FeO の真空中における変態を測定した試料の断面の共析組織で、FeO 層中に Fe₃O₄ (白色部分) が析出している。

FeO 層における変態はこのように、大部分は外側から進行するが鉄との境界付近にも Fe₃O₄ の析出が見られ FeO 層の変態は内側からも進行している。

3.2 冷却時における Wüstite の格子常数の変化

高温において鋼上に形成される FeO の格子常数は、冷却時において 350~400°C で急激に増加することが観察され、大気中放冷程度の急冷においては回折 X 線が 2 本に分離することが観測される。この回折線の分離は、FeO の主要な回折線について観測される。

Fig. 3 に 800°C から真空中を 4°C/min で冷却した

場合に測定される FeO の (200) 面間隔 (以後 d_{200} と記す) の変化を FeO および Fe₃O₄ の回折 X 線強度とともに示す。

Fig. 4 に 800°C から室温まで大気中で放冷し、回折 X 線が 2 本に分離した場合と、4°C/min で真空中を 800°C まで加熱した場合の d_{200} 測定結果を示す。

Fig. 3 に示すように 400°C までの d_{200} の減少は熱収縮と考えられ、この温度以下になると d_{200} は急激に増加する。 d_{200} の増加とともに FeO の回折 X 線強度は減少し、Fe₃O₄ の回折 X 線が生じてくるが α -Fe の回折線は認められなかつた。

大気中で放冷した場合、Fig. 4 に示すように 400~350°C で回折線の分離が観測される。このような回折線の分離を示す試料を加熱した際、300~350°C で分離した回折 X 線は一致し、さらに 450~500°C で d_{200} が減少することが認められた。

このような現象は、還元鉄と四三酸化鉄より作つた、FeO にも認められた。

570°C 以下は等温保持した場合の d_{200} は Fig. 1 に示すように、400°C 以下と 450°C 以上の中ではその挙動を異にする。Fig. 1 には保持時間による d_{200} の変化とともに、変態以前の強度を 100 として規格化した FeO(200) 回折線の強度を併記した。0 min 以前の d_{200} は冷却時における測定値である。

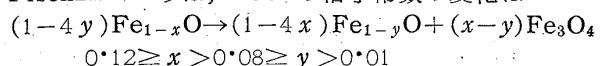
400°C 以下に試料を保持し変態を行なわせる場合、変態温度まで冷却した後に格子常数の増大が観測される。すなわち変態温度までの冷却過程において、熱収縮により減少した格子常数は、変態温度に保持後すみやかに増大し、この増大の後には変態が進行しても格子常数の変化は見られない。450°C 以上に保持した場合、このような格子常数の変化は観察されず、変態の進行によつてもほぼ一定値を保つ。

以上のことから FeO は 400°C 以上では格子常数の小なる相が安定であり、400°C 以下では格子常数の大きな相が安定であると考えられる。

このように考えると Fig. 4 に示した加熱時における 450~500°C の格子常数の減少も説明がつく。

Fig. 3 に示した 400~350°C の格子常数の増加の際、ピーク値より求めた格子常数は 2 つの相の中間の値を示し、かつ回折 X 線のピーク値が減少するとともに、巾が増大していることは 2 相の回折線が重なり合つた結果と考えられる。このような回折線の挙動は Fig. 1 の 300°C および 350°C の (200) 回折線および d_{200} の変化にも示される。

FISCHER³⁾~⁵⁾らは、FeO の格子常数の変化は



で示され、Fe₃O₄ の優先的析出のため格子常数が増大すると考え、上式で y は変態温度に依存すると述べている。この FeO の回折線が 2 本に分離するという現象は J. MANENC⁶⁾~⁷⁾らによつても研究されている。

高木²⁾は FeO に FeO' 相という異なる相が介在する可能性を示したが、本実験における結果から、400°C 以下でこのような相の存在が推定される。

4. 結 言

