

特殊鑄鋼の高温酸化と鑄型
反応に関する基礎的研究

昭和62年1月

谷 耕 治

報告番号	Z第 3189 号
------	-----------

目 次

緒 論	1
第一編 オーステナイト型耐熱鋳鋼の高温摩耗腐食に関する研究	3
第一章 実操業冷却板の腐食とクリンカの腐食作用	3
1. 緒 言	3
2. 供試試料及び実験方法	3
3. 実験結果及び考察	4
3. 1 実操業冷却板	4
3. 2 大気中での酸化	7
3. 3 大気中での酸化後クリンカと反応	9
3. 4 1,200℃でのクリンカとの反応	10
4. 結 言	11
第二章 耐熱性の迅速比較法について	12
1. 緒 言	12
2. 試料及び実験方法	12
3. 実験結果及び考察	12
3. 1 定速昇・降温加熱酸化と重量変化との関係	12
3. 2 恒温加熱酸化と重量変化との関係	16
4. 結 言	20
第三章 クリンカによる酸化加速作用と熱サイクル酸化	21
1. 緒 言	21
2. 試料及び実験方法	21
3. 実験結果及び考察	21
3. 1 クリンカ塗布量と重量増加との関係	21
3. 2 定速昇温加熱酸化と重量増加との関係	23
3. 3 1,000℃での恒温酸化	24
3. 4 1,000℃までの熱サイクル酸化	25
4. 結 言	29

第四章	摩耗条件下での酸化	30
1.	緒言	30
2.	試料及び実験方法	30
3.	実験結果及び考察	31
3. 1	クリンカの粒度の影響	31
3. 2	恒温摩耗酸化	32
3. 3	溶射の効果	34
3. 4	内部の酸化	34
3. 5	考察	38
4.	結言	38
第二編	特殊鑄鋼の鑄型反応に関する研究	40
第一章	四国産オリビンサンドの特性	40
1.	緒言	40
2.	試料及び実験方法	40
3.	実験結果及び考察	40
3. 1	光学顕微鏡観察	40
3. 2	粘土分試験	42
3. 3	粒度分布	42
3. 4	強熱減量試験	44
3. 5	化学分析結果	46
4.	結言	46
第二章	オリビンサンド及びけい砂と高マンガン鑄鋼との界面反応	48
1.	緒言	48
2.	試料及び実験方法	48
3.	実験結果及び考察	49
3. 1	高マンガン鋼とオリビンサンドとの金属-鑄型反応	49
3. 2	高マンガン鋼とオリビンサンド原鉍石との反応	52
3. 3	高マンガン鋼とけい砂との金属-鑄型反応	54
4.	結言	56

第三章	低炭素鋼とオリビンサンド及びけい砂との界面反応	57
1.	緒言	57
2.	試料及び実験方法	57
3.	実験結果及び考察	57
3. 1	低炭素鋼とオリビンサンドとの金属-鑄型反応	57
3. 2	低炭素鋼とけい砂との金属-鑄型反応	59
3. 3	オリビンサンドに対するMnコーティングの効果	61
4.	結言	63
第四章	高クロム鋼、オーステナイト型ステンレス鋼とオリビンサンド及びけい砂との反応	64
1.	緒言	64
2.	試料及び実験方法	64
3.	実験結果及び考察	64
3. 1	オリビンサンドと高クロム鋼との金属-鑄型反応	64
3. 2	オリビンサンドとオーステナイト型ステンレス鋼との金属-鑄型反応	68
3. 3	けい砂と高クロム鋼との金属-鑄型反応	69
3. 4	けい砂とオーステナイト型ステンレス鋼との金属-鑄型反応	72
4.	結言	73
総括		75
謝辞		77
参考文献		78

緒 論

耐熱合金は各種ボイラー、ガスタービン、エンジン等の熱機関や化学工業装置あるいは原子炉等、高温で優れた耐蝕性と高強度を必要とする場所に使用されている。その種類も鉄(Fe)基、ニッケル(Ni)基、コバルト(Co)基合金に大別される。製造方法も鋳造、鍛造、粉末冶金等種々異なっており、これら合金の種類と製造法の選択は使用環境と経済性によつて決定される。耐熱合金の使用温度は、熱効率の向上、出力の増加、化学反応の促進等の見地から、年々増加傾向にあり、その開発動向もこれまで種々解説されている^{1)~10)}。

耐熱性の評価は一般に高温での耐蝕性とクリープ等の高温強度で比較される場合が多い。しかし腐蝕環境の設定や腐蝕成分の選択等の基本的条件が異なれば同一材質の金属に対しても様々な異なった結果がえられる¹¹⁾。個々の使用環境における正確な耐熱性の評価方法はまだ確立されておらず、実操業試験に代わり得る評価方法は少ない。

セメント工業においても良質なセメントを作るためにはセメント・クリンカ（以下クリンカと略称）の焼成温度を高くした後、急冷することが望ましいと言われている。しかしクリンカの焼成温度を高めると冷却板として用いられている耐熱合金の寿命が著しく低下する。この冷却板にはFe基合金よりもCo基合金の方が優れていると言われている¹²⁾が、Coは高価でありCo基合金に匹敵する安価なFe基合金の開発が望まれている。

耐熱性の改善には一般には希土類(RE)元素や活性元素の添加^{13)~36)}、あるいは耐蝕、耐熱金属のコーティング^{7),37)}やセラミックス・コーティング等⁸⁾の表面処理が成果を上げている。しかし前述のように腐蝕環境の設定により耐蝕性の評価が異なり、普遍的な評価基準はまだない。

本研究では安価で高温強度が優れているオーステナイト型耐熱鋳鋼のクリンカ冷却板としての耐熱性の迅速比較法の確立と使用温度範囲を決定することを目的としている。

また鋳物砂には一般にけい砂が用いられ、オリビン、クロマイト、並びにジルコンサンドの使用量は極めて少ない。このうちけい砂、クロマイト並びにジルコンサンドについては鋳物砂としての性質もよく知られており、けい砂に各種塗型を施したり、肌砂としてのみクロマイト或はジルコンサンドを使う等の工夫がなされ、焼着防止効果をあげている。しかしオリビンサンドの鋳物砂としての性質はあまり知られておらず、高マンガン鋼用鋳型以外に使用されているケースは少ない。しかしクロマイト並びにジルコンサンドが輸入に頼っているのに対してオリビンサンドは国内の埋蔵量が多く完全に自給できる。そこで耐熱鋳鋼に限らず、鋳鋼に対するオリビンサンドの鋳物砂としての性質を明らかにするためその特性を検討した。

本論文は二編からなる。

第一編ではFe-25Cr-12Ni耐熱鋳鋼のクリンカによる加速酸化について、実操業冷却板の酸化形態、熱天秤試験と摩耗酸化条件下における耐熱性の比較について検討した。

第二編では四国産オリビンサンドの特性、オリビンサンド及びけい砂と高マンガン鋼、低炭素鋼、高クロム鋼並びにオーステナイト型ステンレス鋼との金属-鑄型反応を検討した。

第一編 オーステナイト型耐熱鋳鋼の高温摩耗腐食に関する研究

第一章 実操業冷却板の腐食とクリンカの腐食作用

1. 緒言

セメント工業で焼成されるクリンカの冷却板に使用される耐熱合金の一部は、クリンカとの反応により著しく酸化される。クリンカは1,300℃程度まで加熱され、若干温度が低下した後、直径約10mmの通風孔が開孔率10~20%程度に設けられ、下方から強制空冷されている冷却板の上に落下する。冷却板の温度上昇は、局部的な過熱帯を別として900℃程度と考えられているが、その酸化機構は明らかでない。

耐熱合金の酸化と高温腐食については、これまでさまざまな合金について種々の研究が行われてきた^{37)~88)}。耐熱合金の歴史については田中¹⁾が、溶融塩付着による加速酸化機構については川上⁷⁸⁾が、またREの役割については斉藤²⁴⁾が、それぞれ詳しく解説している。しかしクリンカとの反応による酸化についての報告はまだ見あたらない。そこで本研究では、汎用冷却板であるFe-25Cr-12Ni耐熱鋳鋼のクリンカによる酸化及び摩耗機構を明らかにするため、実操業冷却板の酸化現象とともに、実験室で大気中及びクリンカ共存下での高温酸化現象を追求し、さらに、RE添加の効果を検討した。耐熱性の改善には一般に少量のけい素(Si)、アルミニウム(Al)、タングステン(W)、REなどが用いられているが、Siは本供試材中には当初から約1%添加されており、Alはその含有量が増加すると鋳造性を著しく害するので、本章ではまずREの添加だけを取りあげた。

2. 供試試料及び実験方法

実験に使用した試料とクリンカの組成を、それぞれ表1-1及び表1-2に示す。実操業の冷却板は、表1-1のnoREに相当する。RE添加は、セリウム(Ce)を約50%含有するミッシュ・メタルを用い、化学分析では総RE(TRE)を、X線マイクロアナライザー(EPMA)ではCeを分析した。

表1-1 供試合金の化学組成 (wt. %)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Al	TRE	Fe
noRE	0.32	1.12	1.65	0.035	0.023	11.89	24.49	0.031	---	Bal.
0.2RE	0.30	1.32	1.65	0.025	0.005	12.94	25.28	0.059	0.23	Bal.
1.0RE	0.30	1.28	1.70	0.022	0.010	13.23	25.29	0.073	1.04	Bal.

表1-2 クリンカの化学組成 (wt. %)

強熱減量	Insol.	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O
0.2	0.1	66.3	22.8	5.4	3.3	1.3	0.4	0.99	0.36

実験室試料は、Y型ブロック (JIS G5101-1978) 鋳放し材から 5×10×2 (mm) に切り出し、切断面は、耐水研磨紙により400番まで湿式研磨し、脱脂洗浄後大気中 900℃ で酸化した。クリンカと反応させる場合には、内径18mmの不透明石英管中で合金をクリンカに埋め込み、真空封入して実験した。これは加速酸化に重要な役割を果たすと考えられる硫黄(S)、ナトリウム(Na)、カリウム(K)等の含有量がクリンカ中に少なく、またSの沸点は625℃で反応温度に比べて著しく低いので、開放化でクリンカ中のSが大気中に逃げ去るのを防ぐためである。クリンカは-65メッシュに粉碎し、合金と同重量から二倍程度まで添加した。酸化物の同定には、EPMAと粉末法によるX線回折を用いた。

3. 実験結果及び考察

3. 1. 実操業冷却板

実操業冷却板は図1-1に示すように階段状に重ねられ、一段おきに固定されている。固定されていない冷却板は左右に動き、クリンカを下方に移動させる。この冷却板はクリンカを押し出す最先端部が最も激しく酸化、損耗される。図1-2は実際の操業に用いて損耗した冷却板の最先端部から最も近い通風孔迄の断面で、図1-1中の丸印に相当する。最先端部は上面から著しく侵食され、内部酸化も激しく、下面から割れが発生している。通風孔の内部には反応生成物あるいは付着物が不規則に成長していたが、その他の面は厚さ約0.5mmの反応生成物に覆われ、表面は滑らかであった。冷却板の侵食及び内部酸化が通風孔に近づくにつれて少なくなるのは、通風による冷却に起因し、温度の上昇により冷却板が著しく加速酸化されることを示している。図1-2中のA部及びB部を拡大して右に90°回転させたのが、図1-3のa及びbである。図1-3 aでは表面から順にスケール相とメタリック相とが合金素地上に層状に生成し、さらに一部の粒界に沿って割れが発生して、この割れに沿っても酸化が進行している。クリンカにより摩耗を受けた上面は、図1-3 bに示すように、当初層状に生成されたと推定されるスケール層が破壊され、表面から約0.5mmの反応生成物層にはスケール相とメタリック相とが混在していて、内部酸化も著しい。

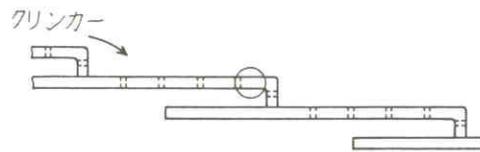


図 1 - 1 冷却板配置の概念図

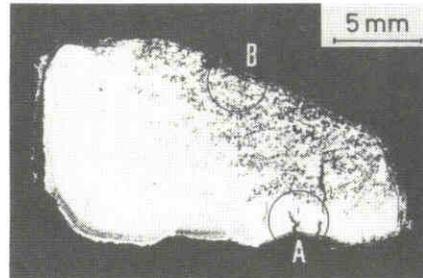


図 1 - 2 冷却板先端部の断面

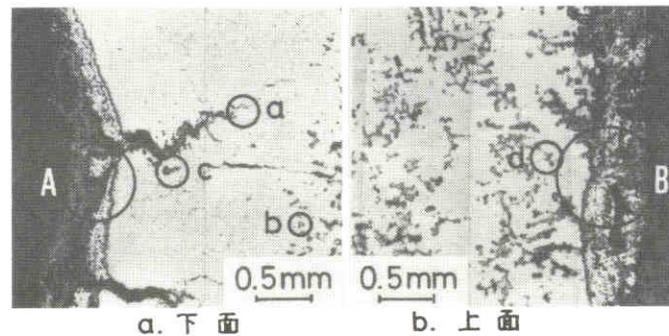


図 1 - 3 先端部断面の拡大図

表面生成物を同定するため、図 1 - 3 a 中の A 部及び図 1 - 3 b 中の B 部を EPMA により面分析し、その結果をそれぞれ図 1 - 4 の a 及び b に示す。図 1 - 4 a から最外層に幅約 $50 \mu\text{m}$ の Fe 酸化物が表面を覆い、その内側に $200 \sim 300 \mu\text{m}$ の幅で若干の Si, Fe 等を含有するクロム (Cr)、マンガン (Mn) の酸化物と Ni 硫化物が混在し、合金素地との界面には Ni 硫化物を混在する Fe-Ni 合金層が検出された。所々に直径 $40 \mu\text{m}$ 以下の Al が検出され、最外表面近くには長さ約 $250 \mu\text{m}$ に亘り Al の層も検出されたが、均一な表面皮膜を形成するには至っていない。

図 1 - 4 a では、酸化物相、硫化物相、合金相等が層状に生成していたのに対して、図 1 - 4 b では表面反応生成物層中にこれらの相が混在している。これは、表面に形成された酸化物等の一部がクリンカーによる摩耗により消失して、下層の硫化物層或は Fe-Ni 合金層が直接実操業雰囲気さらされ、摩耗或は酸化が進行したことによるものと考えられる。酸化物相、硫化物相、合金相の構成元素は、図 1 - 4 a の場合とほぼ同様であった。腐食前には、硫化物相の色は酸化物相の色よりも薄く、村上氏液で腐食の後には硫化物相は暗黒になり、酸化物と容易に区別できた。なお、図 1 - 4 の a 及び b の Si 像には、埋め込み樹脂中の Si も検出されている。

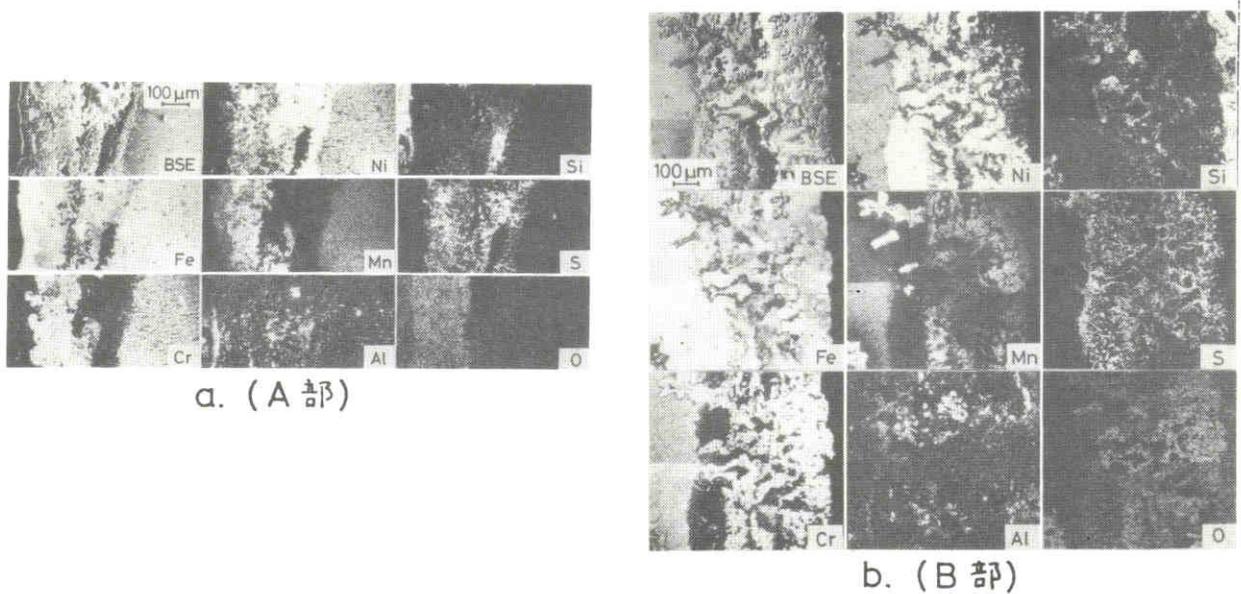


図1-4 先端部表面のEPMA面分析結果

つぎに酸化の過程を考察するため、図1-3 a中の粒界割れに沿った酸化の最先端であるa部並びに上面から進行した内部酸化の最先端b部を、また表面から比較的浅い位置にある内部酸化物として図1-3 a中のc部並びに図1-3 b中のd部を、EPMAにより分析した。これらの結果をそれぞれ図1-5のa~dに示す。

図1-5のcからは主としてNiが酸化物として検出され、他の酸化物からは主としてCr、Mn、Siが検出されるのに対して著しい相違を示した。光学顕微鏡観察により、図1-5 c中の酸化物の中にCr炭化

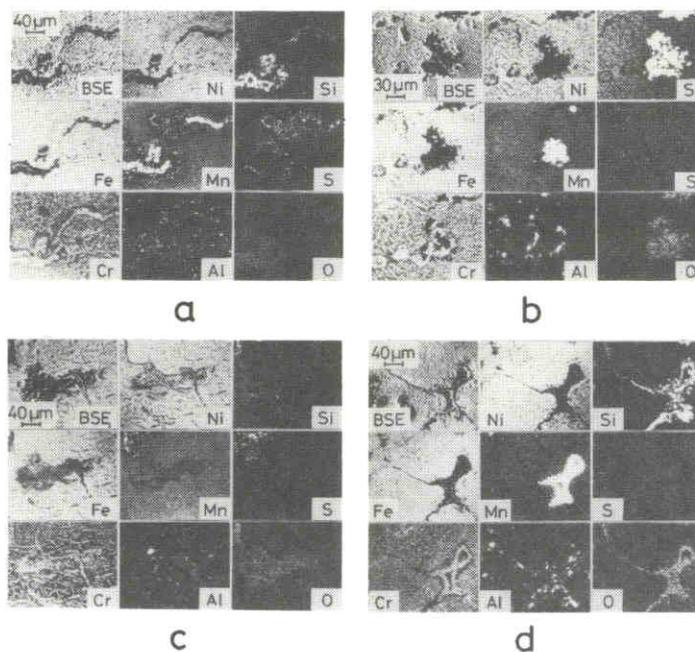


図1-5 先端部内部酸化物のEPMA像

物の残留が認められた。このCr炭化物は反射電子(BSE)像中に白く認められ、酸化されていない。この酸化物の周囲は異常組織ではないが、内部酸化物中にCr炭化物が残留している例は少なかった。下面から粒界に沿って進行した酸化の最先端である図1-5 aからMn、Si、Crの酸化物を取り囲むようにMn硫化物が検出され、さらに、このMn硫化物の周囲に他の元素と特定の対応をしないSが検出された。図1-5 aからは、酸化に先行してSが合金内に拡散し、Mn硫化物を生成して、このMn硫化物がCr、Si等と共に酸化しているようであり、Simonsらの提案したsulfidationモデル⁶⁸⁾とよく一致する。一方、上面から進行した内部酸化の最先端の一つである図1-5 b並びに上面から比較的浅い位置にある図1-5 dは、Cr、Mn、Siの酸化物であったがその周囲からSは検出されなかった。すなわち、図1-5中のa、b、cは、いずれも全く異なる機構によって酸化された可能性がある。内部酸化物の周辺に分散しているAlと明確に対応する元素はない。

3. 2 大気中での酸化

noRE、0.2RE及び1.0RE試料を大気中900℃で100 h 酸化させると、合金表面に黒色の酸化物が均一に生成し、noREではデシケータ中で放冷中に1 mm角程度の薄片となって剝離した。この黒色酸化物の生成量は、noRE、0.2RE、1.0REの順に減少し、しかも密着性が向上した。表面の黒色酸化物及び変色した下層のEPMAによる定性分析により、表面層からは主としてFeが、下層からは主としてCrが検出された。大気中900℃で500 h 酸化したnoREから採取されたこれら酸化物試料のX線回折結果を、図1-6に示す。これらの回折結果は、noRE、0.2RE、1.0REの間に大差はなく、ASTMの13-534及び6-504を参考にすると、表面には α -Fe₂O₃、下層にはCr₂O₃が生成していることが明らかである。

図1-7及び図1-8に、大気中900℃で500 h 酸化後最外表面に生成したFe₂O₃層が除去されたnoRE及び0.2REの断面のEPMAによる面分析結果と線分析結果を示す。noREでは表面に厚さ15 μm程度のCr、Mn酸化物層が生成し、さらに、その下に厚さ約2 μmのSi酸化物層が断続的に生成しているが、これらの厚さはいずれも不均一であり、一部は下層合金から剝離している。一方、0.2REでは約20 μmの均一なCr、Mnの酸化物層の下に、厚さ約2 μmのSi酸化物の層が、いわゆるkeying効果⁹⁰⁾を示した。図1-8のCr₂O₃層の厚さは、noREの場合よりも0.2REの場合に厚く、これと接する合金素地中のCr減少領域は、noREで約22 μm、0.2REでは約15 μmと少ない。すなわち、noREでは恒温酸化中にFe₂O₃だけでなくCr₂O₃の一部も剝離し、RE添加により酸化皮膜の密着性が改善されて、厚さが均一になった。

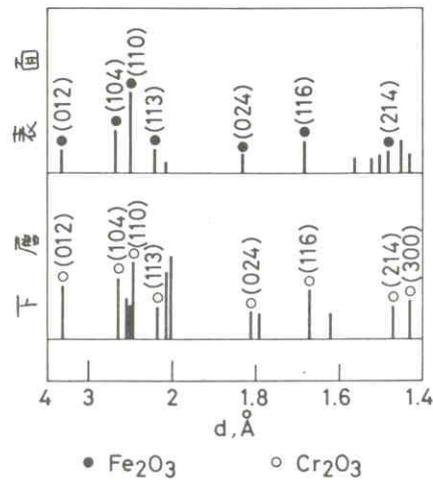


図1-6 表面皮膜のX線回折結果 (対陰極Co)

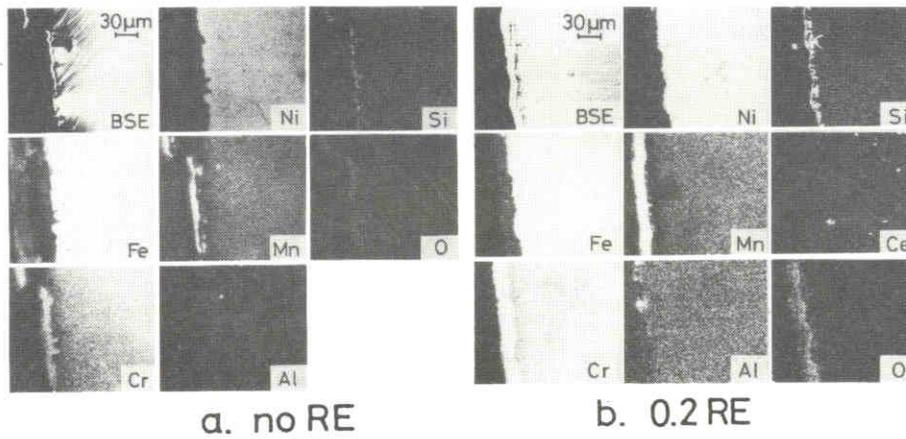


図1-7 大気中500h酸化、EPMA像

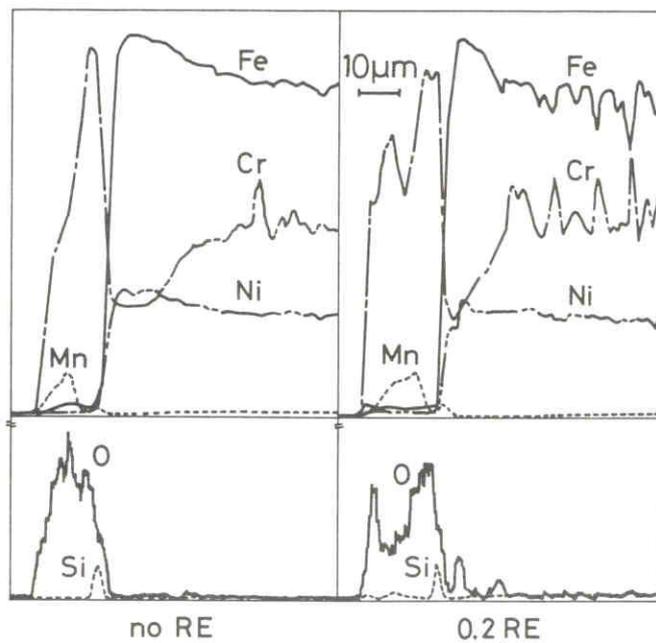


図1-8 大気中500h酸化、EPMA線分析結果

3. 3 大気中で酸化後クリンカと反応

図1-9に大気中900℃で1,000h酸化し炉冷したnoREをクリンカ中900℃で100h反応させた試料の、EPMAによる面分析結果を示す。水洗により試料表面の付着クリンカを除去したにもかかわらず、試料表面の酸化物中にクリンカの成分であるAl、カルシウム(Ca)が検出され、表面酸化物とクリンカが反応している。クリンカ中のSiO₂含有量は約23%であるが、この反応相からSiはあまり検出されなかった。図1-10は図1-9に示した試料の中央部横方向の線分析結果であり、表面にFe酸化物とCr酸化物が交互に検出され、その下層にFe-Ni合金層が検出された。図1-6の結果と合わせて考えると、これらはそれぞれFe₂O₃、Cr₂O₃であることがわかる。

Sはクリンカ中の含有量が0.5%以下であるにもかかわらず、図1-10では表面酸化物中に3箇所強く検出され、合金内部には全く検出されなかった。図1-9ではSが合金中にも検出され、他の場合には酸化物層の外側に強く検出された場合もあった。Fe、Crの酸化物が大気中でクリンカと接しても硫化物となることはなく⁸⁹⁾、Simonsらの提案したsulfidationモデル⁶⁸⁾による加速酸化が起きるためには、Sが合金素地に達しなければならない。しかし図1-10では酸化物表面からSが合金素地に向かって一定の濃度勾配を示すことなく、表面酸化物中に孤立したピークを示したことは、表面酸化物中でのSの拡散速度はあまり速くないこと並びにSがこの酸化物中に生じた割れ目に沿って侵入したことを示唆している。すなわち、合金表面に緻密で耐摩耗性の優れている酸化皮膜を形成すれば、加速酸化が大幅に抑制される可能性がある。

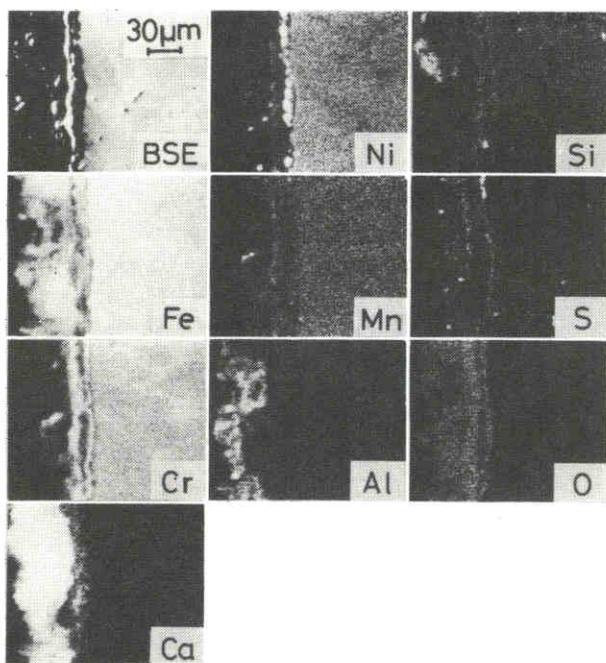


図1-9 大気中1,000h酸化の後クリンカと100h反応、EPMA像

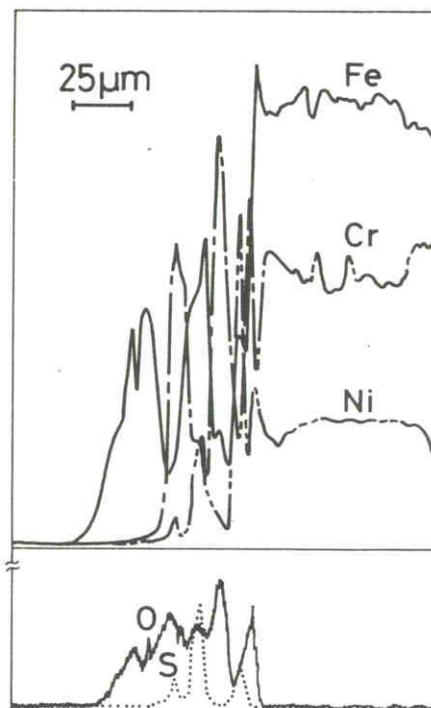


図1-10 大気中1,000h酸化の後、クリンカと100h反応、EPMA線分析結果

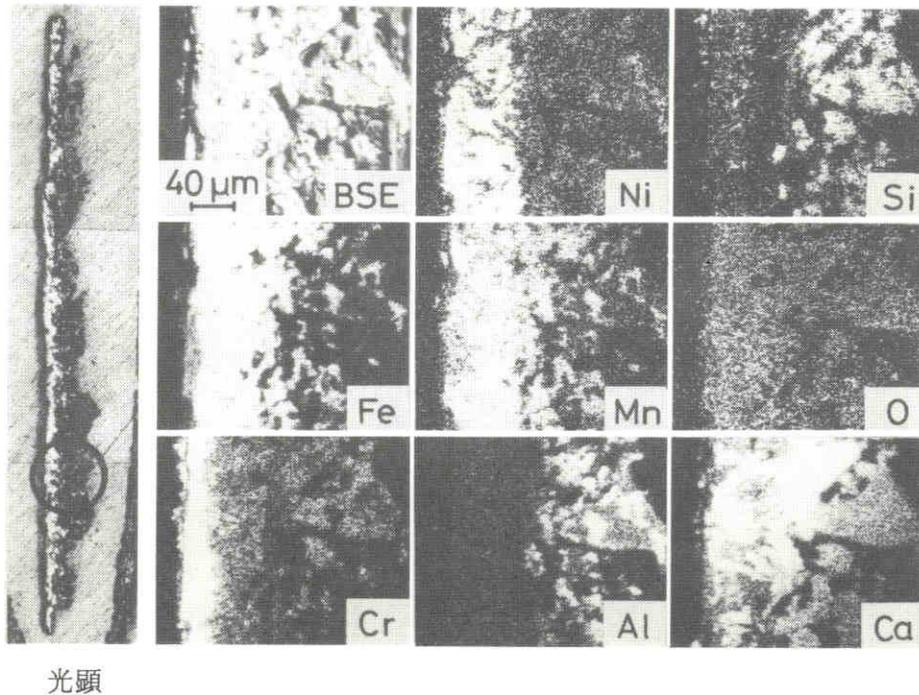


図1-11 1,200℃クリンカ中での酸化．光学顕微鏡写真及びEPMA像

3.4 1,200℃でのクリンカとの反応

900℃では真空封入試料は200 h以内に爆発したため、クリンカと供試材との反応速度を早めるため、noRE試料をクリンカと共に真空封入の後1,200℃に10 h保持した。10 h後にはすでに石英管にひびが発生し、試料は酸化していたが、爆発はしなかった。試料とクリンカとの界面には厚さ100~200 μmの黒色スケールが生成し、試料及び周囲のクリンカから容易に分離できた。このスケールの光学顕微鏡写真及びEPMAによる特性X線像を、図1-11に示す。このスケールは、主に試料の酸化物とクリンカにより構成されている。

Alを除いて、これらの元素は相互に拡散し、特にCaの拡散は著しい。このスケールのX線回折結果を図1-12に示す。ASTMの6-532、11-614、20-236から、このスケールは合金に近い側から順にスピネル構造のCr酸化物、 Fe_3O_4 並びにクリンカの主成分 $\alpha-2CaO \cdot SiO_2$ に分かれることが明らかになった。大気中900℃での酸化では、合金に近い側から Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 が順に生成し、 Cr_2O_3 中のMn、Si以外には合金中の他元素が酸化物中にあまり検出されなかったのに対して、合金に近いCr酸化物中にFe、Ni、Mnが検出された点及びそれに接する Fe_3O_4 中にもNi、Mn、Crが検出された点が、異なっている。なお、この酸化物中にはSはほとんど検出されなかった。

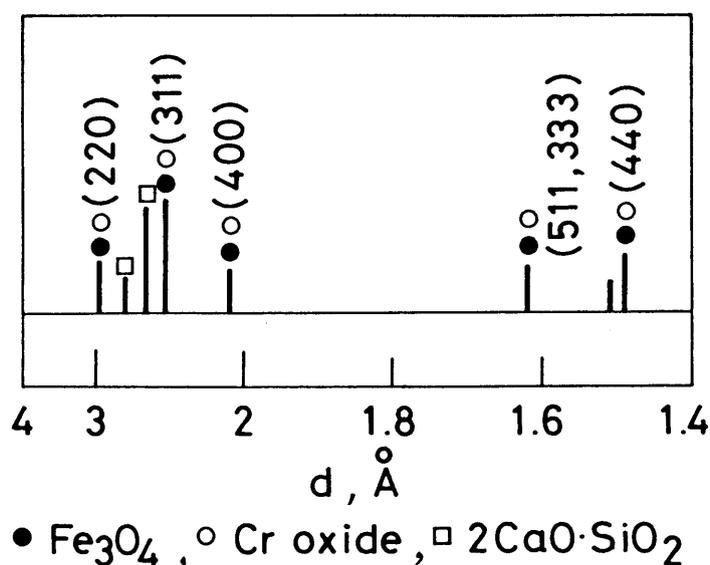


図1-12 1,200℃クリンカ中での酸化物のX線回折結果（対陰極Cr）

4. 結言

Fe-25Cr-12Ni合金のクリンカによる加速酸化現象を解明するため、実操業冷却板並びに実験室における酸化試料についてEPMA、X線回折により研究した結果、次のことが明らかになった。

- 1) 実操業冷却板は、クリンカにより摩耗を受けない下面では、表面から順に Fe_2O_3 相、 Cr_2O_3 相、Fe-Ni合金相が層状に生成され、粒界に生じた割れ目以外には内部酸化は生じなかった。このうち Cr_2O_3 相とFe-Ni合金相には微細な硫化物が混在した。クリンカによる摩耗を受けた上面ではこれらの相が混在し、内部酸化が著しかった。
- 2) 実操業冷却板の酸化物には酸化物の周辺からSが検出され、いわゆるsulfidationモデルによる加速酸化が進行していたと推測される酸化物と、周囲からほとんどSが検出されない酸化物とがあった。
- 3) 大気中の酸化によって形成された酸化物の種類には、noREとRE添加材との間に差はなかったが、noREでは酸化物層の厚さが不均一で剝離しやすかったのに対して、RE添加材では密着性が改善され、厚さが均一であった。
- 4) 酸化皮膜形成後にクリンカと反応させた場合、クリンカ中のSは酸化皮膜中に拡散した形跡がなく、あらかじめ耐摩耗性の優れた酸化皮膜を形成することによる加速酸化抑制の可能性が予測された。
- 5) クリンカ中のCaは、合金表面に形成された酸化物中に容易に拡散した。

第二章 耐熱性の迅速比較法について

1. 緒言

第一章⁹¹⁾でクリンカ焼成炉の汎用冷却板であるFe-25Cr-12Ni合金の実操業冷却板の酸化の概要と、実験室での酸化に対するREの添加効果を報告した。実操業冷却板にはCo基合金が優れている¹²⁾が、高価なCo基合金に匹敵するFe-Cr-Ni合金の耐熱性改善が一つの目標となっている。REは耐熱性改善のため、0.01~1%程度の範囲で添加されることが多く¹⁹⁾、第一章⁹¹⁾でも、0.2%と1%の添加で定性的な改善効果が認められた。定量的な耐熱性の比較は種々の温度での長時間酸化によることが多いが、実験時間が長く、コストが高い。

そこで本章では、今後の実験にそなえて第一章⁹¹⁾の供試材並びにCo基合金の耐酸化性の比較に加え、その迅速比較法の検討のため、大気中における酸化実験を熱天秤により行った。

2. 試料及び実験方法

試料はCo基合金と第一章⁹¹⁾で用いたnoRE、0.2RE、1.0REである。Co基合金の組成を表1-3に示す。noRE、0.2RE、1.0REを総称する場合にはFe基合金、0.2REと1.0REだけを称する場合にはRE添加材、Co基合金は図表中ではCo B.と略称する。試料は鑄放し材から2×10×19(mm)に切り出し、試料上部中央にφ1.5mmの吊り下げ穴を開け、耐水研磨紙により1,500番まで湿式研磨し、脱脂洗浄後白金リングを取り付け、白金フックに吊り下げて熱天秤実験を行った。そのため記録計には、酸化による重量増加と酸化物の剝離等による重量減少の合計量が記録された。熱天秤実験は全て流量30ml/minの大気中で行った。恒温加熱酸化は20℃/minの速度で昇温し、所定の温度に達したときを実験開始時間とした。

表1-3 Co基合金の化学組成 (wt. %)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Fe	Co	W
0.07	1.11	0.90	0.004	0.014	13.04	27.75	10.29	40.88	5.84

3. 実験結果及び考察

3. 1 定速昇・降温加熱酸化と重量変化との関係

図1-13に0.5~20℃/minの範囲で室温から1,350℃までの、noREの昇温速度と重量変化との関係を示す。この図から、昇温速度の低下すなわち任意の温度域での滞留時間の増加にともない、酸化による重量が増大することがわかる。しかし、いずれの昇温速度でも、重量増加は約800℃から検出され、昇温速度の差による重量増加開始の検出温度に差は認められなかった。5~20℃/minの昇温速度では高温域での滞留時間が短く、酸化による重量増加も少ないが、0.5℃/minと1℃/minでは温度と重量増加との関係が比較的わかりやすい。そこで、実験時間並びに熱天秤の感度を勘案し、以後の実験は1

℃/minの昇・降温速度で行うことにした。

図1-14に各供試材の定速昇・降温加熱酸化と重量変化との関係を示す。図1-13と同様、いずれの試料も約800℃から重量増加が検出されたが、約1,300℃まではnoREの累積重量増加が最も多く、次ぎにCo基合金、0.2RE、1.0REの順に少なくなっている。しかしその後は、RE添加材とCo基合金の累積重量増加が多くなった。

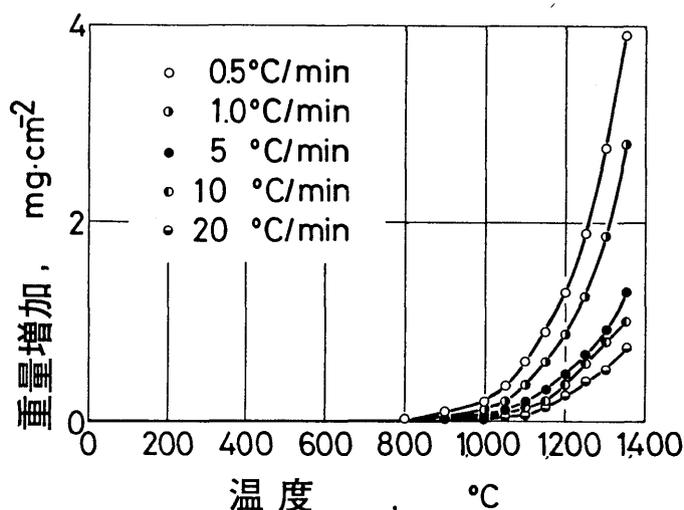


図1-13 昇温速度と重量増加との関係

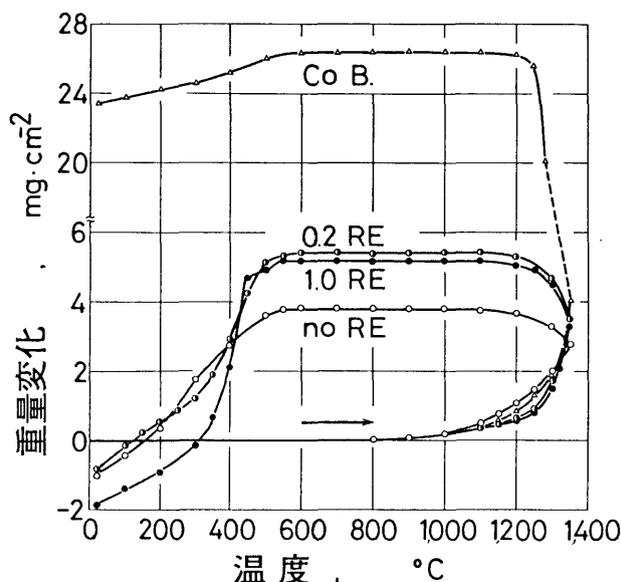


図1-14 温度と重量増加との関係 (1℃/min)

降温時にはいずれの供試材も約1,100℃から重量増加が認められなくなり、600~500℃から酸化皮膜の剝離による重量減少が認められた。Fe基の場合、常温までの冷却により最外層に生成した $\text{Fe}_2\text{O}_3^{91)}$ の大部分が剝離した。noRE、0.2RE、1.0REの順に剝離が急激に増大しているのは、noREでは微細な酸化皮膜が徐々に、しかも連続的に、RE添加材では大きな酸化皮膜が不連続に剝離したためである。このこ

とは、後述する増減量の変化速度からも明らかである。Co基合金の1,300℃→1,200℃の降温過程での急激な重量増加の原因は不明であるが、累積酸化増量が最大であったにもかかわらず、常温まで冷却しても、酸化物の剝離は微少であった。しかしこの酸化物は、常温で金属片での軽打により、塊状に剝離した。

図1-14の昇・降温加熱酸化による総酸化量は、noRE、1.0RE、0.2RE、Co基合金の順に増大し、noREに比べてRE添加材は40~50%増、Co基合金はFe基合金の5~6倍となった。しかし図1-14は任意の温度での酸化速度を示すものではない。

Kofstad³⁹⁾は、2.22℃/minと3.86℃/minの定速昇温加熱酸化による重量増加の測定から、直線則、放物線則並びに3乗則に従う場合の酸化の活性化エネルギー決定法を提案し、1回の定速加熱酸化実験で金属の使用可能温度範囲を決定できると述べ、数種類の純金属でその妥当性を実証した。Okabe⁵⁷⁾はFe-14%Cr-4%Al合金を0.061-0.876℃/minの範囲で定速昇温加熱酸化し、Kofstadの方法³⁹⁾により活性化エネルギーを求めた。その結果、昇温速度の遅い場合に得られた活性化エネルギーが恒温加熱酸化実験から得られた値とよく一致することを示した。Kofstad³⁹⁾が提案した活性化エネルギー決定法は、全ての酸化に対して有効とは言えないが、耐熱合金の使用温度範囲の決定が1回の定速昇温加熱酸化により可能となれば、合金設計上の基礎データを迅速に得られる利点がある。そこで本章でも、耐酸化性に対するRE添加の効果に加えて、使用温度範囲決定法の可能性を検討した。

酸化速度の一般式は、酸化皮膜の厚さを y とすると(1)式で与えられる⁹²⁾。

$$dy/dt = k \Delta C / (W_{R1} + W_{R2} + W_D) \dots \dots \dots (1)$$

ここで t は保持時間、 k は速度定数、 ΔC は皮膜中の酸素又は金属の濃度勾配、 W_{R1} 、 W_{R2} は相境界における反応抵抗、 W_D は皮膜中の拡散抵抗である。この速度定数 k は、Arrheniusの式に従って温度上昇と共に著しく増大する。本実験のように10℃上昇に要する時間が10minという短時間の反応では、任意の温度における累積重量増加を $\Delta W = kt$ という一次式で近似できると仮定して、図1-14に示した累積重量変化曲線を微分すれば、任意の温度での初期酸化速度の比較が可能である。

図1-15に図1-14の累積重量変化曲線を10℃又は50℃の間隔で微分して示す。同図からnoREは約1,000℃から徐々に酸化速度を増し、RE添加材は約1,200℃から酸化速度が急激に増大することがわかる。一方Co基合金は、約1,300℃まではnoREとほぼ同様の酸化傾向を示して徐々に酸化速度を増すが、約1,325℃からは酸化速度が著しく増大し、noREの約10倍に達した。

Fe基合金は、最高加熱温度の1,350℃を経ての降温時にいずれも急激に酸化速度が減少して、昇温時の場合を下回った。Co基合金は、最高加熱温度1,350℃を経て降温過程に移っても、なお1,300℃まで酸化速度は上昇を続け、それ以後急激に酸化速度が減少した。しかし、降温過程での1,230℃での酸化速度は、なお昇温過程での1,300℃の酸化速度に匹敵し、Fe基合金と顕著な差が認められた。Fe基合金は昇温過程で生じた酸化皮膜の保護作用により降温過程での酸化速度が減少したものであるが、前述のように、Co基合金についてはその理由は明らかでない。酸化皮膜の剝離開始温度はCo基合金で620℃、Fe基

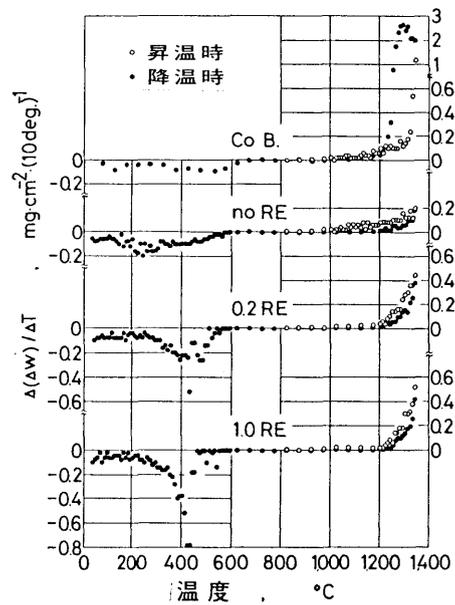


図 1 - 1 5 増減量の変化速度

合金では570～550℃であった。

noREとCo基合金は1,000℃から1,300℃までの間について、RE添加材は1,200℃から1,340℃までの間について、図 1 - 1 5 の増量の変化速度と温度との関係を一次近似して回帰式をもとめた。その結果、RE添加材相互間、noREとCo基合金との間には、危険率 5 % で有意差が認められなかった。そこで、有意差の認められなかったものを同一と見なし、改めてこれらの一次回帰式をもとめて図 1 - 1 6 に示した。

図 1 - 1 6 は、約1,240℃まではnoREとCo基合金の初期酸化速度が速く、それ以上の温度ではRE添加材の初期酸化速度が速いことを示している。Gala²⁹⁾らは1,100℃以下の温度で1,000 h までの恒温並びに熱サイクル酸化を行い、Ceはフェライト系材料の耐酸化性を向上させるが、オーステナイト系材料の耐酸化性向上には寄与しない、と報告している。本供試材はオーステナイト組織であるが、RE添加により定速加熱酸化時の耐酸化性が約1,200℃以下で改善され、後述する恒温加熱酸化試験でも耐酸化性が向上した。

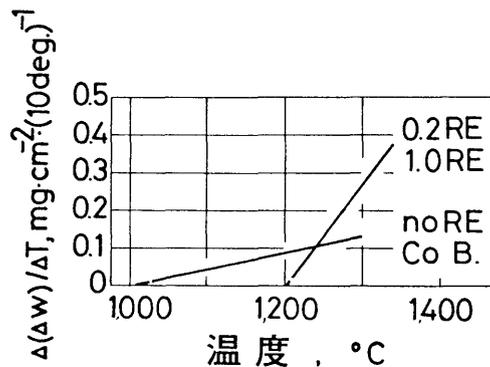


図 1 - 1 6 増減量の回帰直線

3. 2 恒温加熱酸化と重量変化との関係

図1-17に、1,000℃における1 hから100 hまでの範囲での保持時間と重量変化との関係を示す。1,000℃での酸化では0.2REの酸化増量が最も少なく、次ぎに1.0RE、Co基合金、noREの順に増大した。図1-16では、RE添加材相互間並びにnoREとCo基合金との間の初期酸化速度には有意差は認められず、各供試材の1,000℃での初期酸化速度の差は図1-15でも明瞭でなかった。しかし、RE添加材がnoREとCo基合金よりも酸化速度が遅いことはよく一致している。

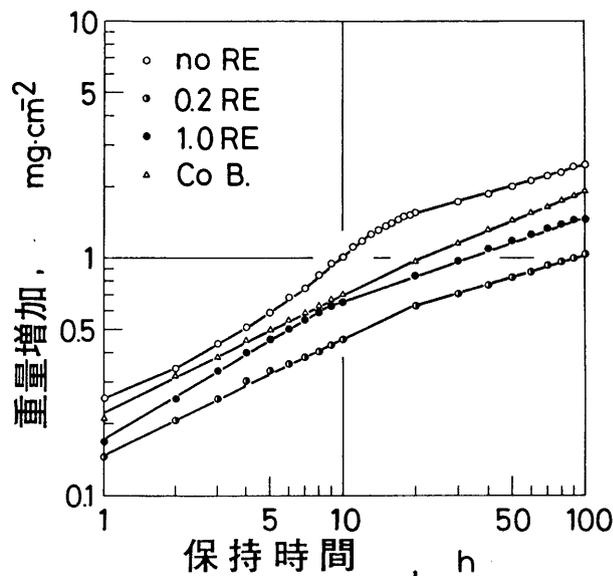


図1-17 保持時間と重量増加との関係 (1,000℃)

図1-17の Δw と t との関係は、両対数目盛りでプロットしてあり、律速過程が単一でしかも変化がなければ、回帰式は1本の直線となる。したがって、RE添加材並びにCo基合金は10~20 h経過の後、律速過程に変化が生じ、この時間までに一応の保護皮膜が完成して、その後の酸化速度が減少したものと考えられる。これに対してnoREは、最初の20 hまでは Δw と t との間に直線関係が得られず、20 h以降直線関係が得られた。noREの20 hまでの酸化挙動は、一般的にそれまでに生成した酸化皮膜の破壊とその回復によるもの³²⁾とされている。

ここで、恒温加熱酸化における熱天秤の精度を、0.2REについて検討した。その結果、1000℃、100 h保持試験で、総重量増加を記録計のフルスケールの半分程度に設定した場合、個々のデータの相対誤差は2~3%程度であった。また、0.2REをアルミナ製容器中で酸化させ、恒温保持中の酸化物の剝離は皆無か検出限界以下であることを確認した。それ故恒温酸化試験は特別な場合を除いてそれぞれ1回ずつ行った。

図1-18は1,100℃に100 h保持した場合の、 Δw と t との関係を示す。1,100℃の恒温加熱酸化でも図1-16の結果から予測された通り、noRE、Co基合金の酸化増量が多く、RE添加材の酸化増量が少

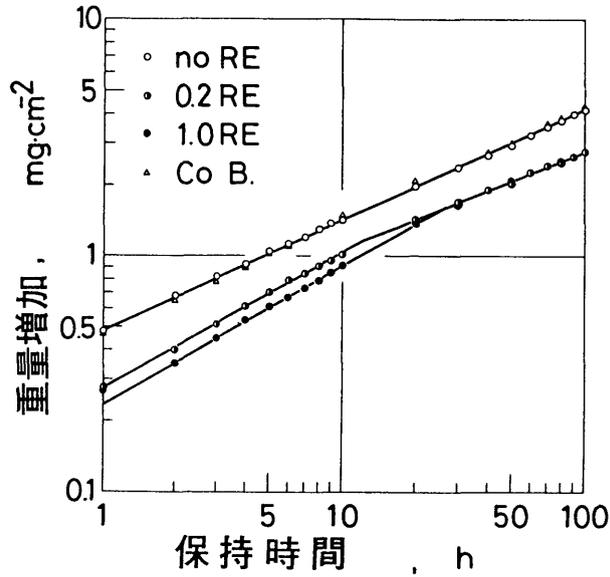


図 1-18 保持時間と重量増加との関係 (1,100°C)

ない。noREとCo基合金並びにRE添加材相互の間の差もほとんどない。RE添加材は、図 1-17 の場合と同様、10~30 h の経過の後に律速過程が変化し、酸化速度が減少しているが、noREとCo基合金は全範囲にわたって変化がないことがわかる。

図 1-19 に、1,200°C で恒温加熱酸化した場合の Δw と t との関係を示す。5 h 程度までは RE 添加材の酸化増量が最も少ないが、その後は急激な増量を示し、20 h 以降は、RE 添加材の酸化増量が Co 基合金と noRE に比べて著しく増大した。Co 基合金と noRE では、1,100°C の場合と同様に、1~100 h の全範囲でほぼ直線関係が得られたが、noRE に比べて Co 基合金の酸化増量は 10~20% 少なかった。

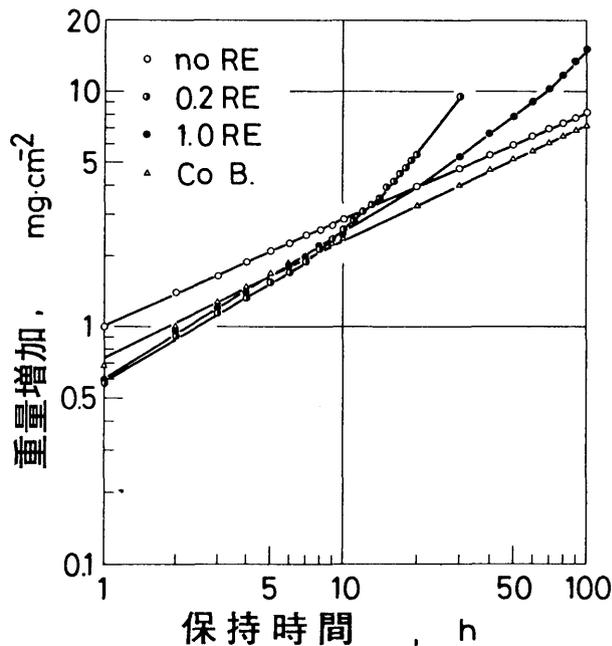


図 1-19 保持時間と重量増加との関係 (1,200°C)

図1-16の結果から予測されるように、図1-19でも初期にはRE添加材の酸化増量が最も少なかったが、この関係は、7~20hで逆転した。このRE添加材の挙動は、図1-16から直接に予測できるものではないが、RE添加材では、1,200℃が急激な酸化への遷移温度であることを明白に示している。すなわち図1-16は、初期酸化速度だけを比較したものであるが、律速過程がほぼ同一と考えられる温度範囲での材料の酸化速度を比較できることのほかに、遷移温度（例えばnoRE、Co基合金では1,000℃、RE添加材では1,200℃）での恒温加熱酸化実験を補えば、供試材の使用可能温度範囲を直接に知ることができる簡易法であると言える。

図1-20、図1-21にそれぞれnoREと1.0REの1,000℃で100h酸化した試料の断面のEPMA像を示す。図1-20の二次電子(SE)像から、noREに生成した酸化皮膜は厚さが約25 μm でほぼ均一であるが、Fe、Ni、Mn、Si像などからも、この皮膜があまり緻密でない様子がわかる。図1-21のSE、Cr、Mn像から、1.0REの酸化皮膜は厚さ約4 μm でnoREに比べて薄いのが、緻密な様子がわかる。図1-21ではSiがkeying効果⁹⁰⁾を示しており、noREの場合に比べて内部酸化が多いが、酸化皮膜の保護性が優れていると考えられる。0.2REの場合にも、図1-21の1.0REの場合とほぼ同様の結果がえられた。

図1-22、図1-23に、それぞれnoREと1.0REを1,200℃で100h酸化した試料の断面のEPMA像を示す。noREは1.0REの場合に比べて内部酸化が少ない。REはCr、Si等の外方拡散を促進させ²⁷⁾、早期に緻密で密着性の高い保護皮膜を形成し、酸化速度を減少させると考えられている²⁴⁾しかし1,200℃

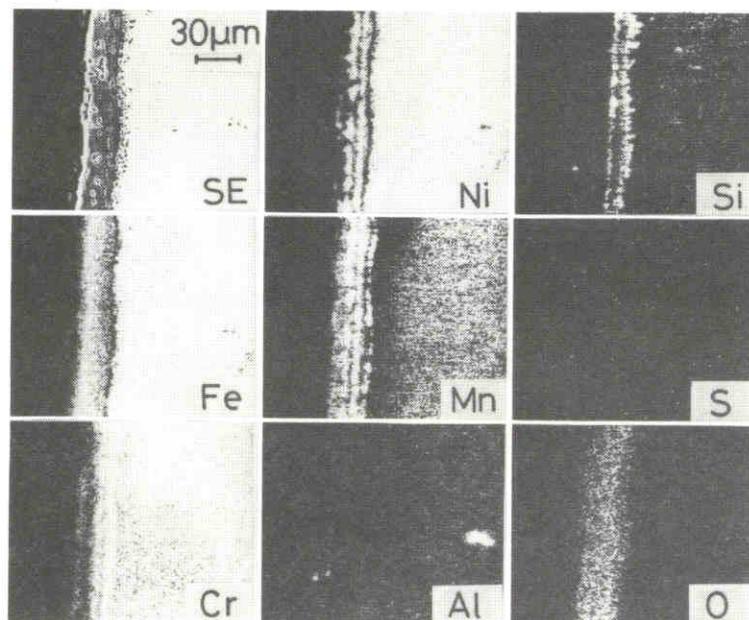


図1-20 noREの面分析結果(1,000℃×100h)

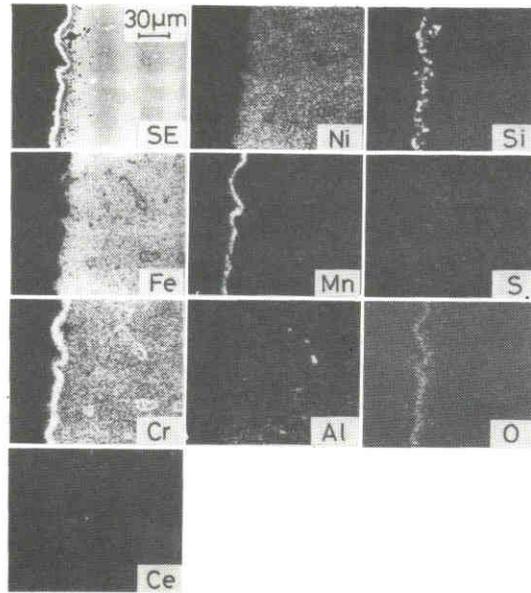


図 1 - 2 1 1.0REの面分析結果 (1,000℃×100 h)

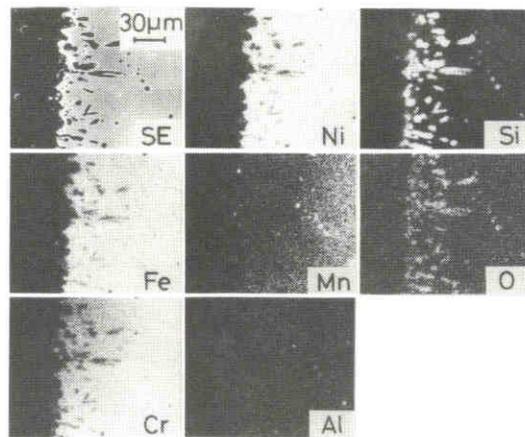


図 1 - 2 2 noREの面分析結果 (1,200℃×100 h)

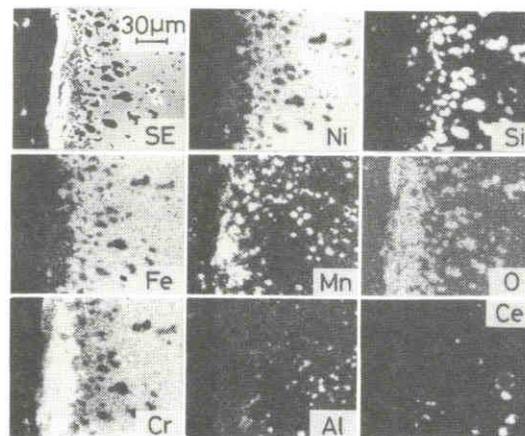


図 1 - 2 3 1.0REの面分析結果 (1,200℃×100 h)

では、この保護皮膜は緻密でなく、RE添加によりかえってSi、Mn、Al等の内部酸化を促進し、総酸化量が増大した。図1-22のnoREの場合には、Cr酸化物層が冷却中（600℃以下）に剝離した。RE添加材に冷却後もCr酸化物層が残留しているのは、RE添加により酸化皮膜の塑性が増大し、固着性を増すというDelaunayらの主張³⁰⁾と一致する。

図1-24にCo基合金を1,200℃で100h酸化した試料の断面のEPMA像を示す。Co基合金の場合、noREの場合と同様、冷却中に表面の酸化皮膜はほぼ完全に剝離しているが、RE添加材に比べると内部酸化が少ない。しかし、Siが内部酸化しているのが認められる。Co基合金の場合1,000℃で酸化した場合には1,200℃の場合に比べて内部酸化の程度ははるかに少なく、無視し得るほどであったが、酸化傾向はほぼ同様に、Siの内部酸化が認められた。

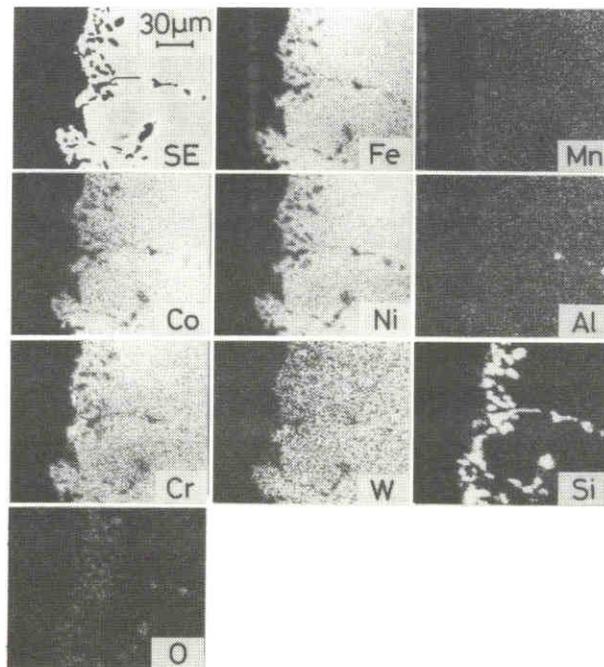


図1-24 Co基合金の面分析結果（1,200℃×100h）

4. 結言

熱天秤による定速加熱酸化試験から得られた累積重量増加曲線を微分することにより、およその耐酸化性の比較と使用可能温度範囲を推定できた。この微分結果をもとに恒温加熱酸化試験を行えば、恒温加熱酸化試験だけの場合に比べて迅速に耐熱性の比較と使用温度限界を決定できた。

REの添加により、1,100℃以下の温度で耐酸化性を向上させることができたが、1,200℃以上の高温では逆に内部酸化を促進し、耐酸化性を著しく低下させることが明らかになった。本実験条件下では、RE添加量の差による顕著な効果は認められず、0.2%のRE添加で十分な効果がえられた。

Co基合金の耐酸化性はnoREと類似しているが、やや優れている。1,100℃以下の温度ではRE添加材よりも耐酸化性が劣っているが、1,200℃ではこれらよりも良好である。

第三章 クリンカによる酸化加速作用と熱サイクル酸化

1. 緒言

クリンカ焼成炉の冷却板に使用されている汎用冷却板のFe-Cr-Ni合金鋳鋼は、単なる大気中での酸化と異なり、クリンカ成分による酸化の加速と摩耗による保護皮膜の破壊による酸化の加速を受ける。前章までに、実操業冷却板の酸化現象⁹¹⁾と実験室における主として大気中での酸化に対するRE添加の効果⁹³⁾を検討してきた。このうち第二章⁹³⁾では、熱天秤を用いてFe-25Cr-12Ni合金鋳鋼の大気中での耐酸化性について検討し、さらに、大気中での耐酸化性の迅速比較法を提案した。本章では、クリンカの塗布による酸化の加速と耐酸化性に対するRE添加の効果、熱天秤並びにEPMAにより検討した。

2. 試料および実験方法

供試材の組成、形状、前処理、実験方法並びに評価方法は第二章に示したとおりである⁹³⁾。

クリンカはめいの製乳鉢で十分粉碎し、所定量を供試材上に乗せ、メタノールを加えて均一に分散させて、大気中で乾燥することにより、塗布した。クリンカの塗布は表裏の2面とし、側面には施さなかった。衝撃等によるクリンカの剝離防止のため、吊り下げ穴の周囲約1mmと白金リングの接触可能範囲の塗布は避けた。クリンカの塗布面積は全表面の約70%であったが、酸化量並びに塗布量の表示は、総重量増加を全表面積で除した値を用いた。

3. 実験結果および考察

3. 1 クリンカ塗布量と重量増加との関係

図1-25にクリンカの塗布量を $5 \sim 28 \text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ ($28 \text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ で厚さ約0.4mm)の範囲で変え、第二章⁹³⁾の無塗布の場合と比較するため、室温から1,300℃まで $1 \text{℃}/\text{min}$ の昇温速度で加熱した場合の1.0REの温度と重量増加との関係を示す。クリンカ無塗布の場合には約900℃から重量増加が検出されたのに対して、塗布材はいずれも検出温度が約200℃早まり、約700℃から重量増加が検出された。塗布材の重量増加は、約900℃まではクリンカの塗布量による差がほとんど認められないが、それ以上の高温になると、徐々に塗布量の影響が現れ、塗布量の増加とともに重量の増加が著しくなって、1,300℃では $28 \text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 塗布した試料は無塗布材に比べて約5.4倍となり、クリンカ中の酸化加速成分(S、Na、K)による酸化加速効果が温度上昇と共に顕著になることが認められた。

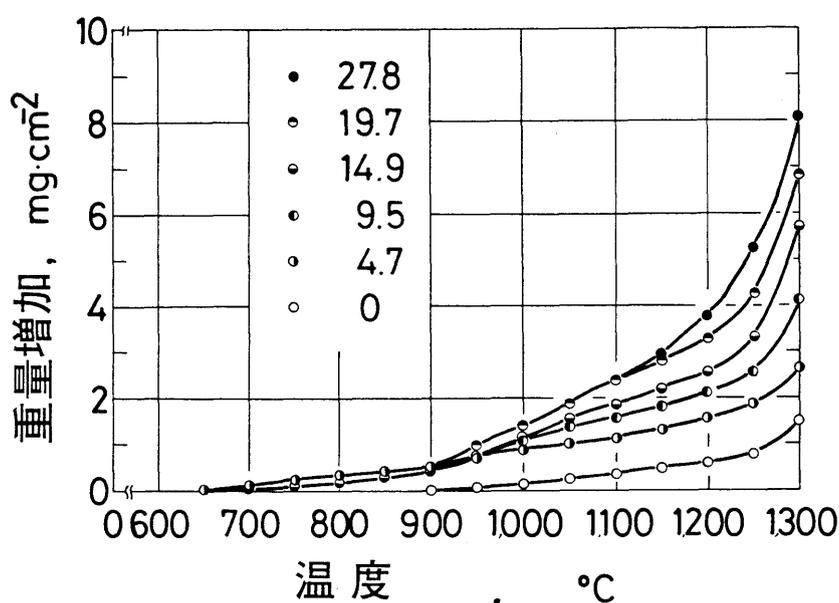


図1-25 クリシカ塗布量の影響 (1.0RE、図中の数字はクリシカ塗布量 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$)

図1-26に、図1-25の関係をクリシカ塗布量と重量増加との関係に描き変えて示した。図1-26からも同様に、1,300°Cでは塗布量の増加と共に明らかに重量増加が認められる。しかし1,100°Cでは、約 $20\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 以上になると、1,000°Cでは約 $10\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 以上になると、塗布量が増大しても重量増加はほとんど差がない。そこで、以後の1,000°Cでの恒温酸化では安全を見積り、約 $20\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ のクリシカを塗布することにし、定速昇温加熱酸化の場合にも $20\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ の塗布を標準とした。

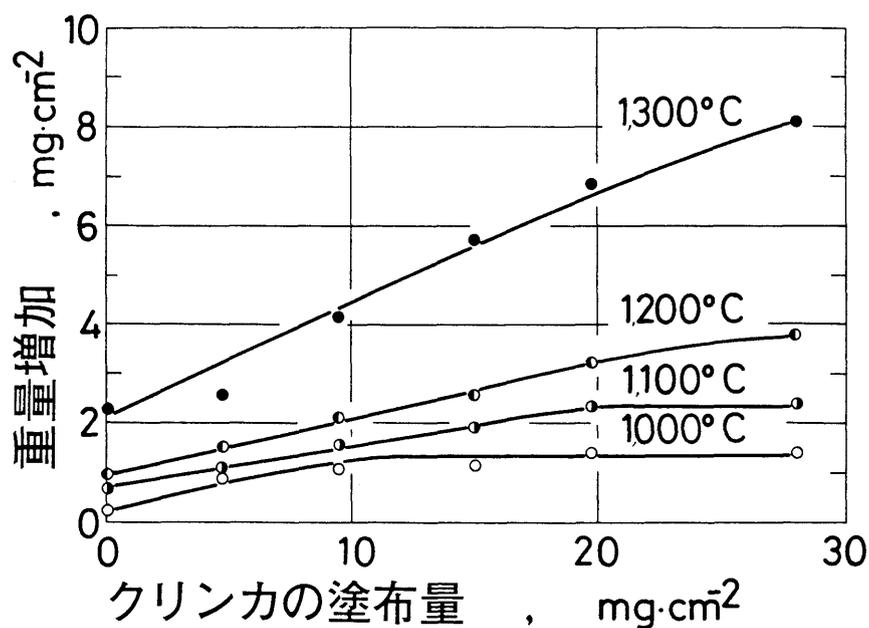


図1-26 クリシカ塗布量と重量増加との関係

3. 2 定速昇温加熱酸化と重量増加との関係

図1-27に、各試料に約 $20\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ のクリンカを塗布し、室温から $1,300^\circ\text{C}$ まで $1^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温加熱酸化した場合の温度と重量増加との関係を示す。いずれの試料でも、重量増加の検出は約 700°C からであった。Co基合金は全範囲にわたって累積重量増加が最も多く、Fe基合金はいずれもほぼ同様の温度

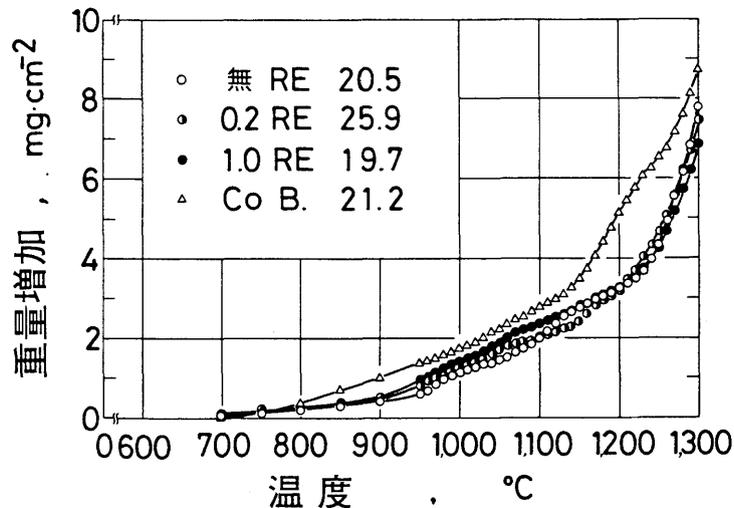


図1-27 温度と重量増加との関係 ($1^\circ\text{C}/\text{min}$ 、図中の数字はクリンカ塗布量 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$)

依存性を示している。Fe基合金は約 $1,200^\circ\text{C}$ から、Co基合金は約 $1,150^\circ\text{C}$ から、累積重量増加曲線の勾配が大きくなり、酸化速度が増大していることがわかる。

図1-28に、図1-27の累積重量増加曲線を 10°C の間隔で微分して示す。図1-27は、単に累積重量増加をプロットしたものであるが、これを温度で微分すると、各供試材の初期酸化速度と温度との関係を比較することができる⁹³⁾。図からnoREには 970°C と $1,110^\circ\text{C}$ に極大値が認められるが、Fe基合金はおおむね約 $1,200^\circ\text{C}$ から酸化速度が急激に増大することがわかる。一方Co基合金では、 $1,120^\circ\text{C}$ から酸化速度が急激に増大し、使用可能温度がFe基合金に比べて約 80°C 低いことがわかる⁹³⁾。

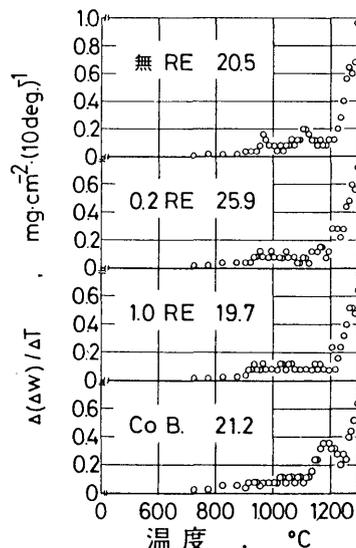


図1-28 重量増加の速度変化 ($1^\circ\text{C}/\text{min}$ 、図中の数字はクリンカ塗布量 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$)

クリンカ無塗布の場合、RE添加材の酸化速度は図1-28の場合と同様に1,200℃から著しく増大したが、noREとCo基合金の場合、1,300℃までの酸化ではこのような増加は認められなかった⁹³⁾。すなわち、RE添加材はクリンカの塗布により酸化速度は増大したが、酸化速度変化の温度に差は認められなかった。一方noREとCo基合金はクリンカの塗布により酸化速度が増大した上、酸化速度変化の温度が変わり、RE添加材との相違が認められたが、この理由は不明で、さらに検討する必要がある。

3.3 1,000℃での恒温酸化

図1-29に、クリンカ塗布の場合の1,000℃における恒温酸化結果を示す。なお、保持温度までは第二章⁹³⁾と同様20℃/minで昇温した。また、同図に第二章⁹³⁾のクリンカ無塗布の場合の結果を併せて示した。クリンカ塗布材は全実験範囲にわたり、いずれの無塗布材と比べても重量増加が多く、クリンカによりどの試料も著しく酸化された。酸化開始から1h後と100h後の重量増加はクリンカの塗布により、noREで3.9倍と1.8倍、0.2REで7.1倍と4.0倍、1.0REで5.5倍と2.5倍、Co基合金で6.6倍と2.8倍であった。すなわち、クリンカの塗布により1h後の重量増加は4~7倍に増加し、その後徐々にこの差が縮まり、100h後の重量増加は2~4倍までに減少した。これは、酸化時間の経過とともに酸化皮膜の厚さ

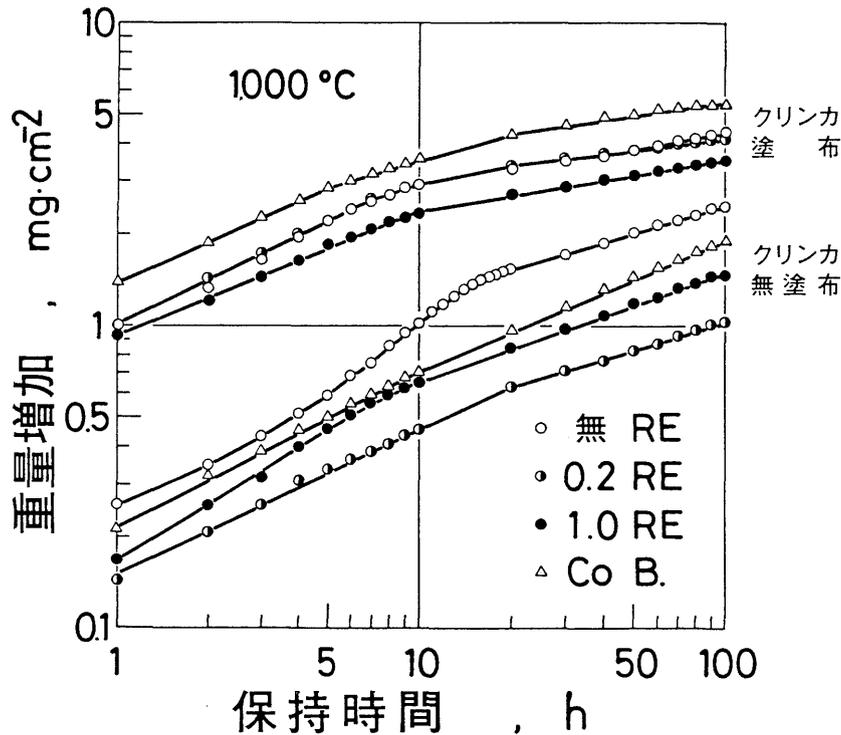


図1-29 保持時間と重量増加との関係

が増加し、保護性が増したことの他に、流量30ml/minの大気中で酸化したため、クリンカ中の酸化加速成分が大気中へ拡散したことに起因している。

クリンカ無塗布の場合には、noREの重量増加が最大であったが、塗布の場合には、Co基合金の重量

増加が最も多く、1.0REの重量増加が最も少なかった。0.2REはnoREと大差なく、0.2%のRE添加ではクリンカ塗布時には耐酸化性向上の効果が少ない。

クリンカを塗布した場合にも、無塗布の場合と同じように、10 h以降は全試料の重量増加曲線の傾きが小さくなり、酸化速度の律速過程が変化し⁹²⁾、酸化速度が減少した。

3. 4 1,000℃までの熱サイクル酸化

実操業条件下では、本実験のように明確な熱サイクル酸化を受けるわけではないが、高温クリンカによる加熱と強制送風による冷却を受け、冷却板の温度分布は局部的に変化することが予測される。酸化皮膜は金属と酸化物の熱膨張係数の差⁹⁵⁾により、主として冷却時ならびに室温保持期間中に割れや剝離を起こすが、本実験では、熱サイクルに限らず、摩耗、衝撃等の際酸化皮膜がひび割れたり、除去作用を受けた場合の酸化も類推し、また、熱サイクルの度に新鮮なクリンカ（酸化加速成分）の補給を考慮した。

試料を20℃/minで室温から1,000℃まで昇温し、20 h保持した後、5℃/minで室温まで冷却し、約100 h保持する熱サイクル酸化を5回繰り返した場合の保持時間と重量増加との関係を、図1-30に示す。黒丸がクリンカ塗布の場合で、白丸は無塗布の場合の重量増加である。白三角は、クリンカ塗布の場合の、各サイクル酸化の間に剝離した酸化物の量である。

クリンカ無塗布の場合には総重量増加が少なく、各サイクル酸化の間に生じる酸化物の剝離量は、 $0.1\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 以下の微量であった。またこの場合には、熱サイクル酸化の度に形成され成長する酸化皮膜の保護作用により、いずれの試料も順次重量増加が減少した。RE添加により、noREの耐熱性がCo基合金と同一程度まで改善されることがわかる。図1-30中には、 $0.1\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 以下の重量増加は、熱天秤の感度以下として記入していない。0.2RE、クリンカ無塗布、第5回目のデータは全て $0.1\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 以下の微量であった。

クリンカ塗布の場合、Fe基合金はいずれも初回に比べて2回目以降の初期重量増加が減少したものの、20 h経過後の重量増加はばらついた。酸化物の剝離量は、noREでは酸化サイクルが増す度に増加したが、RE添加材ではばらついた。Fe基合金では酸化物が試料表面からあばた状に剝離したため、これらの値がばらついたものである。一方Co基合金の場合には、酸化物が毎回比較的均一にほぼ一定量剝離したため、20 h経過後の重量増加もばらつきが少なく、重量増加は回を追うにつれて減少した。

図1-30からは、皮膜の保護作用があまり明らかでない。そこで、さらにクリンカに対する酸化皮膜の保護作用を検討するために、初回はクリンカ無塗布で、2回目にクリンカを塗布する熱サイクル酸化を行い、noREの結果を図1-31に示した。比較のため、図1-30に示したクリンカ塗布の場合のnoREの結果も付記した。

初回にクリンカ無塗布の場合、塗布した場合に比べ2回目の初期重量増加が多いが、20 h経過時の重量増加は少ない。この傾向は、他の3種類の試料にもほぼ共通しており、どの供試材の場合にも、わ

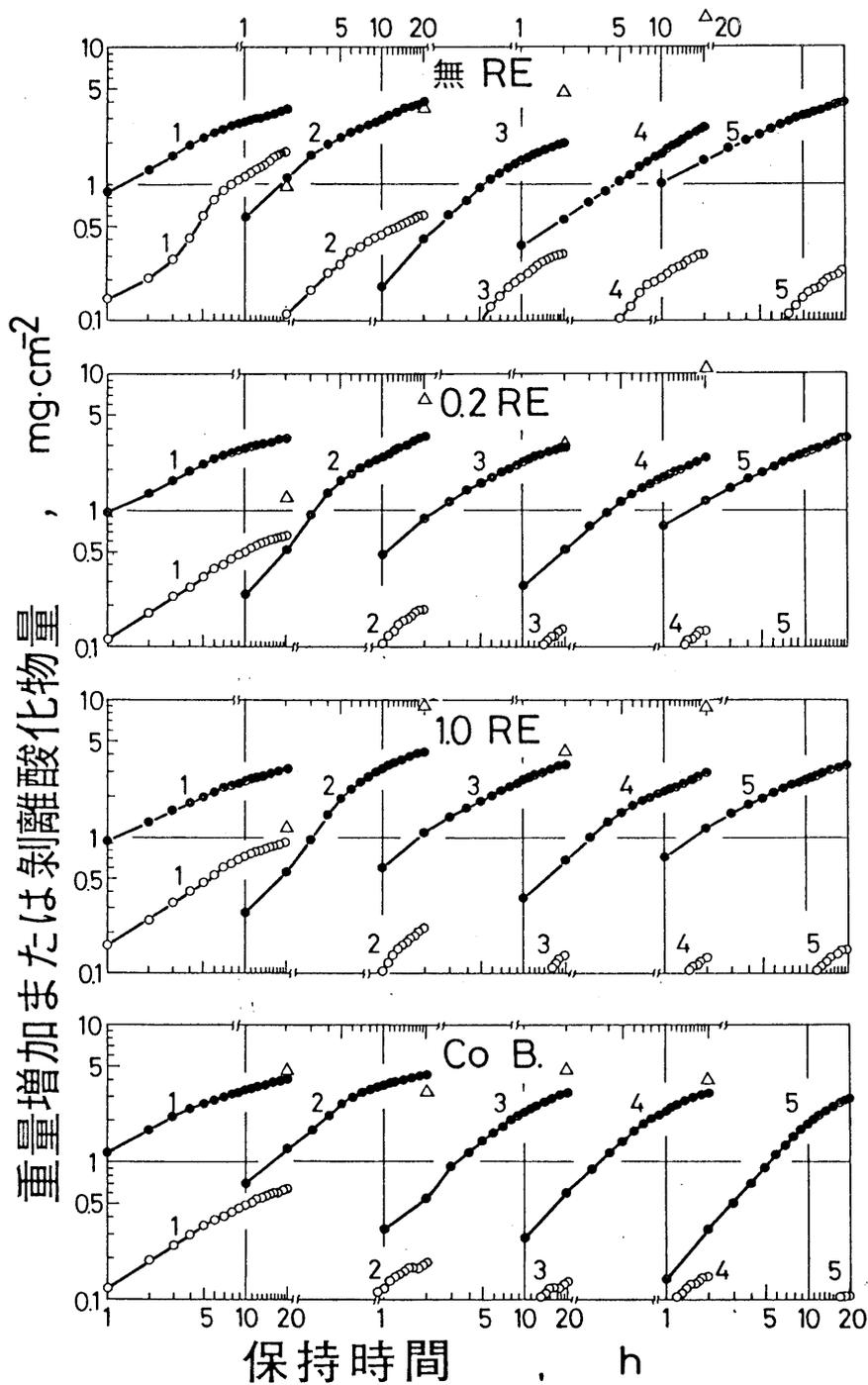


図1-30 繰り返し酸化と重量増加との関係

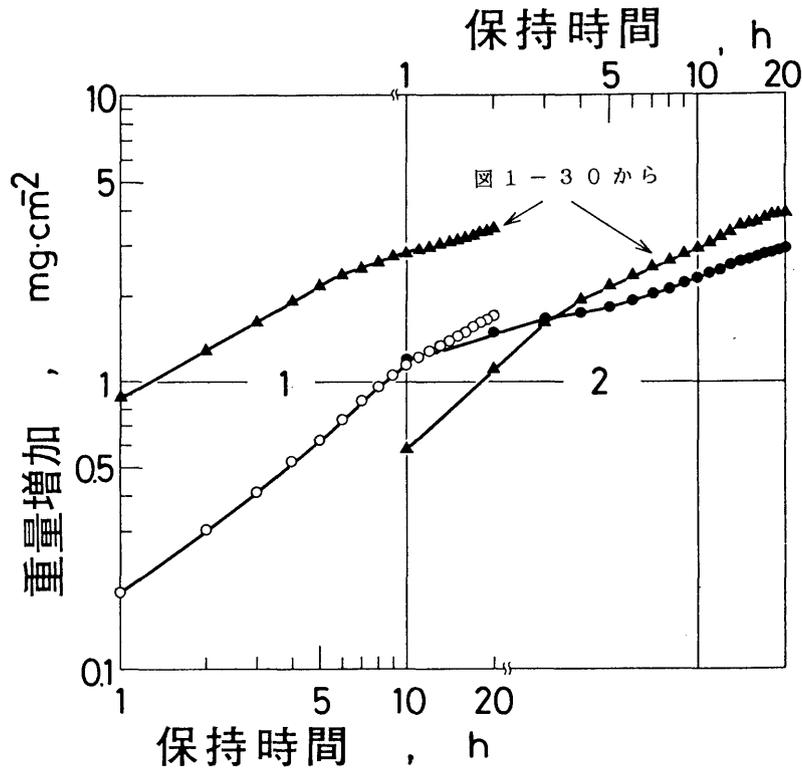


図1-31 クリンカ塗布（黒塗り）と無塗布（白抜き）時の繰り返し酸化と重量増加（noRE）

ずかではあるが大気中で予備酸化させた皮膜の保護効果が認められた。

一般的には酸化皮膜の厚さは酸化速度を律速する因子となる⁹²⁾。しかし、図1-30で示した剥離量は、熱サイクル酸化終了後次回の酸化開始までの間（約100h）に生じた個々の剥離量を示したもので、この値から試料表面に残留している酸化物の量を直接比較することはできない。そこで、累積重量増加と累積剥離量から算出した酸化物の残留量と20h経過後の重量増加との関係を、図1-32に示した。前述のようにFe基合金では酸化物はあばた状に剥離したため、図1-32の関係もばらつきが多く、Co基合金はばらつきが少ない。図1-32からクリンカを塗布した場合の熱サイクル酸化では、酸化物の残留量が約 $10\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 以上になると、酸化物の増加とともに20h経過後の重量増加が減少することがわかる。酸化物の残留量が同一の場合には、Co基合金に比べFe基合金のほうが重量増加は少ない。図1-31で触れたクリンカ無塗布で予備酸化した試料の場合は、図1-32中に矢印で示されているが、酸化皮膜は約 $1\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ で、他の熱サイクル酸化試料と比べて非常に少ないにもかかわらず、前述のように多少の保護効果が認められる。

図1-33に、クリンカを塗布して5回熱サイクル酸化を行った0.2REのEPMA分析結果を示す。この酸化皮膜はかなり多孔質であることがわかる。酸化皮膜がこのように多孔質で、Sが検出されなかったことは、他の3種類の供試材にも共通していた。第二章⁹³⁾で大気中900℃で500h酸化した場合、noREでは十分な保護皮膜が形成されなかったが、RE添加材では緻密な保護皮膜が形成されたこと並び

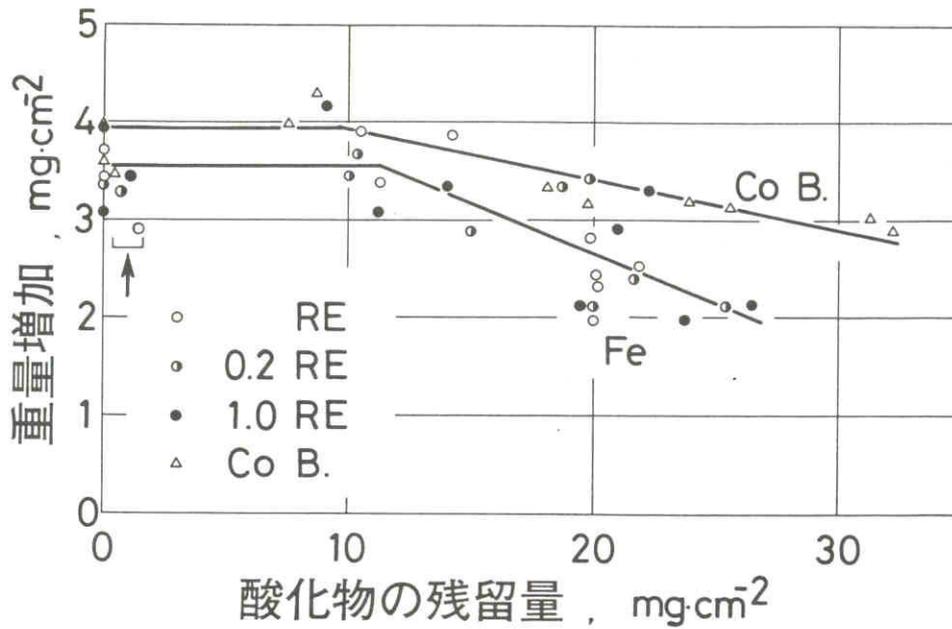


図 1-3-2 酸化物の残留量と酸化増量 (1,000°C × 20 h)

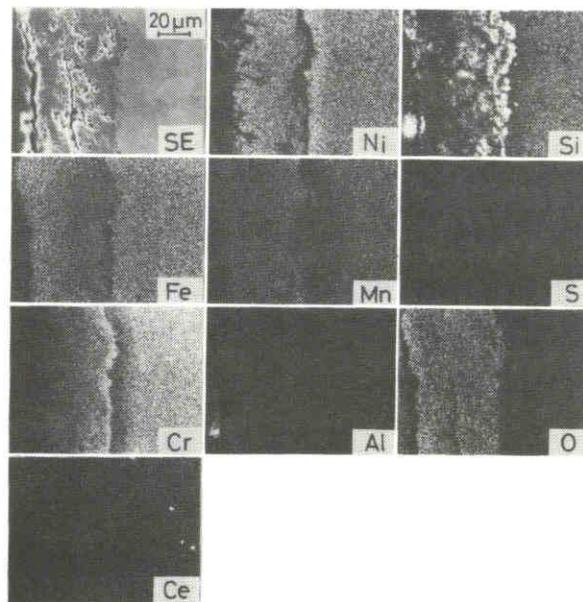


図 1-3-3 0.2REの面分析結果 (1,000°C × 20 h × 5 回)

にSは酸化皮膜中を拡散しにくいことを報告した。図 1-3-1 で、予備酸化皮膜の保護効果が少なかったのは、第二章⁹³⁾と比べて酸化時間が20 hと短く、酸化皮膜の厚さが不十分であったことも考えられる。Sが検出されなかったのは、塗布されたクリンカの量が少なかったことも一因と考えられる。しかし、クリンカの塗布により酸化が直接加速されたこと以外にも、酸化皮膜がやや多孔質になり、無塗布の場合と比べて酸化皮膜が形成された後でも、酸化速度が加速されやすいようである。

4. 結言

クリンカの塗布により、本供試材は全て加速酸化された。1℃/minの定速昇温加熱酸化では、900℃以上になると、塗布量が増すにつれて酸化量も増加したが、1,000℃では $10\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 以上、1,100℃では $20\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 以上になると、酸化量は飽和した。また、重量増加の検出温度が約200℃早まり、700℃となった。

RE添加材は、クリンカ塗布の有無に関わらず酸化速度変化の温度に差異はなかったが、noREとCo基合金では、クリンカの塗布によって酸化速度変化の温度が変わり、無塗布時のデータからクリンカ塗布時の挙動を推測できなかった。

1,000℃まで5回の熱サイクル酸化では、Fe基合金は酸化物との密着性が悪く、剝離と重量増加がばらついたが、Co基合金は安定で熱サイクル数に関係なく、常にほぼ均一に一定量が剝離し、熱サイクルの度に酸化物層が増し、重量増加が少なくなった。大気中に1,000℃で20h保持して形成させた酸化皮膜は、大気中での酸化に対しては保護効果が認められたが、クリンカ共存下では大きな効果を示さなかった。

摩耗を伴わない、クリンカと単に接触しているだけの恒温酸化では、Fe基合金はCo基合金よりも優れ、Fe基合金の中でも1.0REが最も優れており、RE0.2%の添加では、耐酸化性改善効果はほとんど認められなかった。

第四章 摩耗条件下での酸化

1. 緒言

耐熱鋼は一般に Cr_2O_3 等の保護皮膜を生成し、大気中での酸化速度はそれほど大きくないが、腐食雰囲気中あるいは酸化加速剤等を塗布した場合には酸化速度が大きくなる⁷⁸⁾。しかしそれでもなお実際に現場で使用されている材料の寿命から推定される酸化量や消耗量とかけ離れている場合が多々ある。

第三章までにクリンカ焼成炉で使用されている冷却板の酸化について主として熱天秤とEPMAを用いて報告^{91),93),97)}してきた。第三章⁹⁷⁾の熱天秤データから、クリンカ単独の加速酸化作用が明らかになったものの、なお実操業データとこの実験値からの寿命予測との差が大きい場合がある。本冷却板はクリンカ中の元素による単純な加速酸化作用を受けるだけでなく、クリンカとの摩擦による保護酸化皮膜の摩耗によりさらに大きな加速酸化作用を受ける。本章では実操業のうち最も過酷な条件下で用いられた場合の耐熱性の評価方法を確立するため、クリンカによる摩耗条件下での高温酸化について検討した。

2. 試料並びに実験方法

試料は前章までと全く同一組成の試料を用いた。試料の形状並びに装置の概要をそれぞれ図1-34、図1-35に示す。アルミナるつぼ中には単一粒度のクリンカ粒子を約40g入れた。試料は回転軸(材質noRE)にねじ止めし、約100r.p.m.で回転させ、所定の温度で所定の時間保持した後、取り出して放冷した。放冷中酸化皮膜の大部分は剝離したが、最後にナイロンブラシをかけた後秤量した。ただしこのブラッシングによっても酸化物を完全に除去することはできなかった。重量減少量は実験前の重量から実験後の重量を差し引いた値を最初の摩耗面の面積で除した値で表示した。またアルミナを表面にプラ

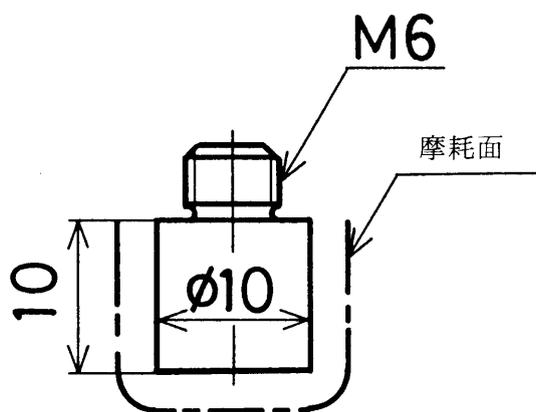
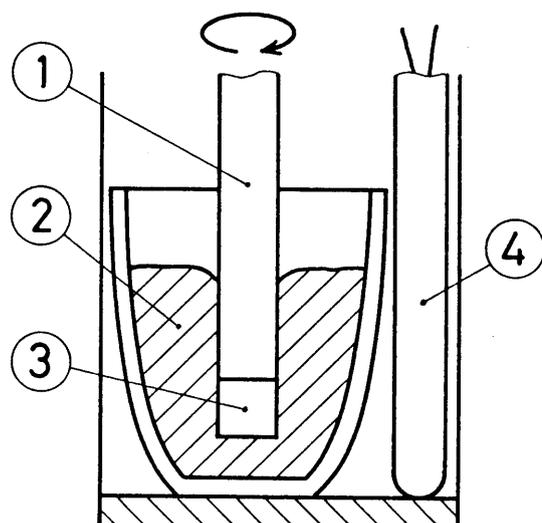


図1-34 試料の形状、mm



- ① 回転軸 ② クリンカ
③ 試料 ④ 熱電対

図1-35 装置の概要

ズマ溶射して耐摩耗性に与える効果を検討した。アルミナ溶射は水素を約10%混合したアルゴンをプラズマ形成ガスとして用い電圧、電流はそれぞれ80V、500Aとした。

3. 実験結果及び考察

3. 1 クリンカの粒度の影響

図1-36に大気中、1,000℃で50h摩耗酸化させた場合のクリンカの粒度と重量減少量との関係を示す。重量減少量は840 μm と420 μm の間をピークとする曲線を描いている。この場合クリンカは420 μm 以上では全く焼結しなかったが、210 μm 以下になると弱く焼結して、流動性を失い重量減少量が低下しかつばらついた。1,680 μm 以上の粒子では試料との接触頻度が低下して、摩耗量が減少したために重量減少量が低下したと考えられる。この結果から840~420 μm のクリンカを使用すれば摩耗量が最大で、ほぼ一定となることがわかる。そこで以後の実験では840~420 μm のクリンカを使用した。

図1-37に後述するクリンカの使用前後の走査電子顕微鏡像を示す。上段が未使用、下段が大気中1,000、1,100℃でそれぞれ100、50h使用済みのクリンカである。図1-37から明らかなように各温度で50~100h程度の使用では粒度も外観もほとんど変化がなく、摩擦効果は実験中ほぼ一定に保たれていたと考えられる。

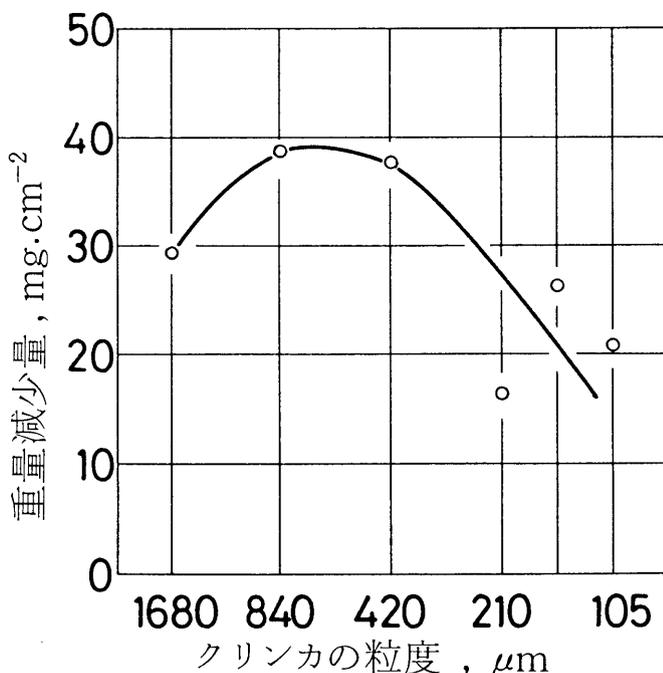


図1-36 クリンカの粒度と重量減少量 (1,000℃、大気中、50h)

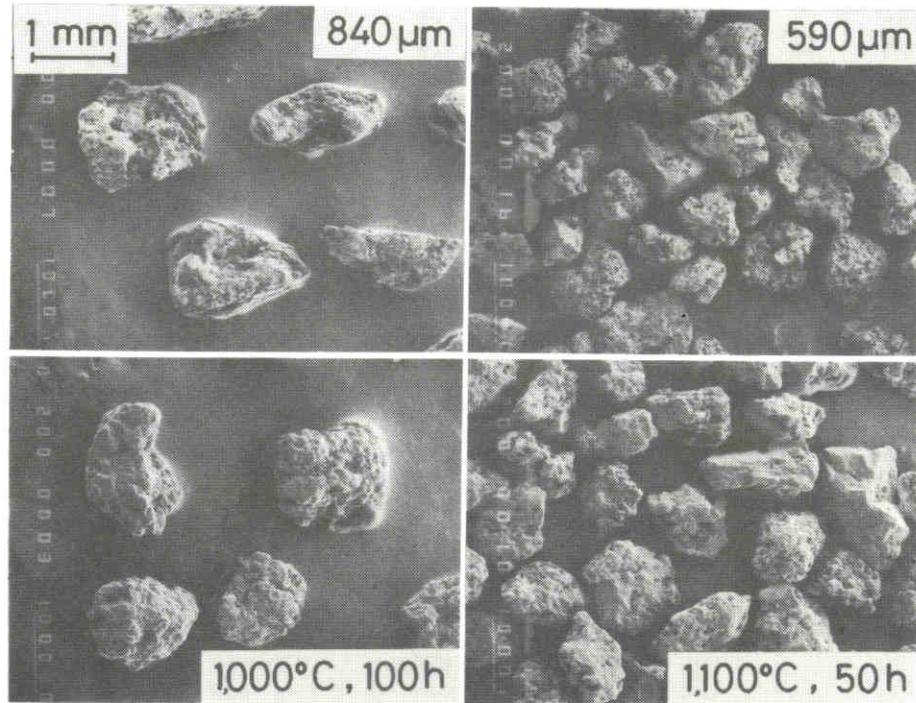


図1-37 クリンカの形状（上段未使用）

3.2 恒温摩耗酸化

図1-38に大気中1,000℃で100hまで摩耗酸化した場合の時間と重量変化との関係をnoREとCo基合金の熱天秤データ⁹⁷⁾を付記して示す。摩耗酸化の場合には重量減少量を、熱天秤データ⁹⁷⁾の場合には重量増加を重量変化として図示した。本実験範囲内では熱天秤データ⁹⁷⁾が示すように、摩耗作用の無い場合には酸化膜の保護作用により、10~20h以降は酸化の進行速度が著しく遅くなる。一方摩耗酸化させた場合の重量変化は熱天秤データ⁹⁷⁾の重量変化よりも10~20倍大きくなり、保持時間とともに重量は

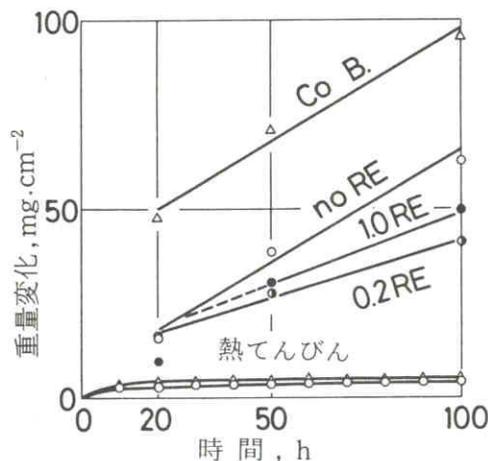


図1-38 摩耗酸化時間と重量変化（1,000℃、大気中、クリンカ：840 μm）

ほぼ直線的に減少した。試料相互間の重量変化の差、すなわち耐熱性の差も大きく明瞭になった。熱天秤データ^{93),97)}ではクリンカ無塗布の場合には1.0%よりも0.2%のRE添加の方が大気中での耐酸化性向上効果が大きく、クリンカ塗布の場合には0.2%よりも1.0%のRE添加の方が耐酸化性改善効果が大きかった。摩耗酸化の場合にはnoREに比べ0.2%、1.0%のREを添加することにより100h経過後の重量減少量はそれぞれ約30%、約20%減少し、本実験条件下では熱天秤データ⁹³⁾のクリンカ無塗布の場合と同様1.0%よりも0.2%のRE添加が耐熱性を高めることが明らかになった。これは後述(図1-41)するように0.2%のRE添加で内部酸化や割れが最も少なく表面の摩耗量が減少したためと考えられる。Co基金金の重量変化は熱天秤データ⁹⁷⁾のクリンカ塗布の場合と同様本実験範囲内では最も多く、重量減少量はFe基金金の約2倍であった。試料取り出し時には、Co基金金に生成された酸化皮膜はFe基金金に比べて厚く、これらの大部分が冷却中に剝離したのもCo基金金の重量減少量が多くなった一因と考えられる。1.0RE、20h保持試料は表面に生じた酸化皮膜の約30%が残留したため、図1-38中の重量減少量が若干少なかった。これは1.0%のRE添加により熱サイクル時の酸化皮膜の耐剝離性が向上したことを示すものである。1,000℃の場合には被摩耗面は平滑で、回転軸の偏心等、多少実験条件がばらついていてもデータのばらつきは少なかった。図1-39に大気中1,100℃で50hまで酸化させた場合の時間と重量減少量との関係を両対数目盛りで示す。1,000℃の場合に比べてFe基金金は8~9倍、Co基金金は約3倍の重量減少を示し、この程度の温度になるとわずかの温度差が冷却板の寿命に著しい影響を与えるこ

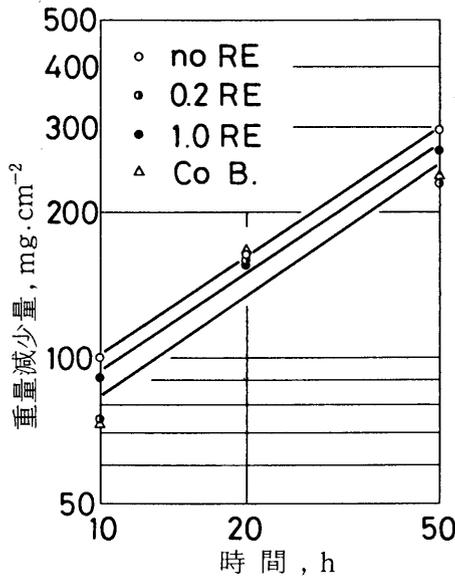


図1-39 摩耗酸化時間と重量減少量 (1,100℃、大気中、クリンカ：590μm)

とがわかる。Fe基金金は1,000℃の場合と同様noRE、1.0RE、0.2REの順に重量減少量が低下し、0.2%、1.0%のRE添加が耐熱性をそれぞれ約30%、約10%高める効果が認められた。1,100℃の場合にも1.0%のRE添加は摩耗条件下での酸化量低減に対してはそれほど寄与しないことが明らかになった。Co基金金は1,000℃ではFe基金金よりも重量減少量が多かったが、1,100℃では逆転しFe基金金よりも少なかった。Co基金金の比重はFe基金金に比べてやや大きく、1,100℃の場合の肉厚の減少量は本供試材中最も少ない。前述のように1,000℃の場合には回転軸の偏心、クリンカ中への試料の挿入深さ等の差が実験

結果に大きな影響を及ぼさず、データのばらつきは少なかったが、1,100℃の場合には被摩耗面が凹凸になり、これらの微妙な差が実験結果に大きな影響を与え、全面が著しく摩耗した試料と被摩耗面の一部だけが著しく摩耗した試料が見られ、データがばらついた。それ故全面が均一に摩耗しなかった試料はデータから除外した。これは1,000℃の場合に比べてクリンカがより焼結しやすくなり、クリンカの流動性が低下したために回転軸の偏心等の因子が大きな影響を与えたものと思われる。ただし1,100℃の場合には590 μm のクリンカ粒子は試料の周囲約7mmの厚みで流動性を保っていた。1,100℃の場合摩耗時間を50hまでとしたのは1,000℃の場合に比べて被摩耗量が多かったためである。なお図1-39中で20h保持した場合に全試料の重量減少量がほとんど同一となり、Co基合金と0.2REには良好な直線関係が得られなかった理由は不明である。

3.3 溶射の効果

図1-40にnoREにアルミナを350~400 μm プラズマ溶射した試料の未使用、使用后並びに実験終了後溶射皮膜を除去した場合の写真を示す。本実験範囲内でのアルミナの溶射効果は著しく、摩耗酸化時の溶射皮膜の損傷、変形、摩耗は肉眼ではいずれの試料にもほとんど認められなかった。溶射皮膜には冷却中に生じたと考えられるひび割れと、1~2mm角程度の面積の薄い表面剝離跡が2~3箇所溶射端に認められた。1,000℃で100h摩耗酸化した場合には溶射皮膜下層の金属表面酸化も少なく、摺動摩擦を伴う酸化に対してアルミナ溶射皮膜の効果が著しいことが認められた。ただしアルミナ溶射試料の重量変化は測定していない。

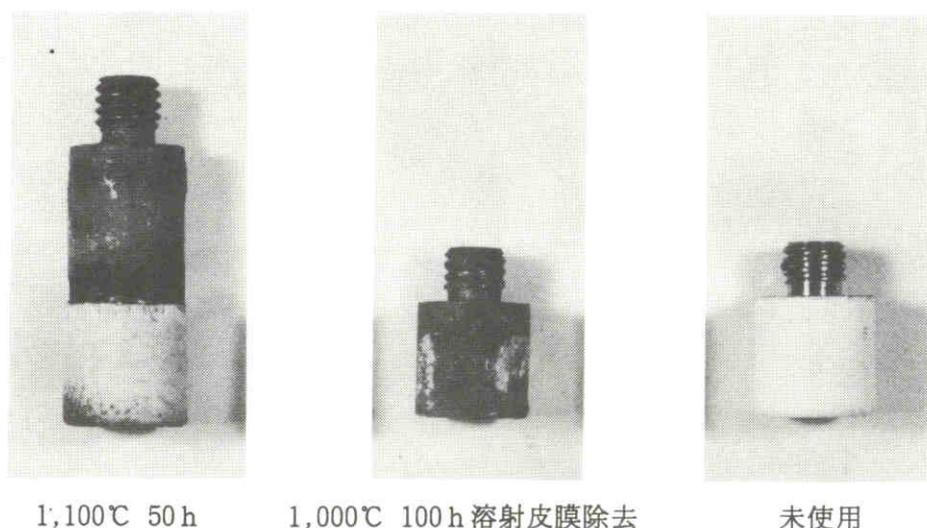


図1-40 アルミナ溶射皮膜の外観

3.4 内部の酸化

図1-41~図1-43に摩耗酸化させた試料の側面断面の組成(BE)像を示す。REの添加は内部酸化を低下させ図1-41では0.2REとCo基合金の内部酸化が最も少ない。図1-43ではいずれの試料にも大きな内部酸化物相が発達しているが、noREの内部酸化が最も著しい。これらの大きな内部酸化

物にはいずれの場合にも割れが認められた。この割れの発生時期は明らかでないが、この大きな内部酸化物相と割れが摩耗酸化中に成長すると、未酸化部を含む大きな領域が一時に剝離する可能性がある。前述のように1,000℃での摩耗酸化では試料表面は平滑で外径もほとんど変化なかったが、1,100℃では凹凸が激しく外形が変化した。すなわち巨視的に見ると1,000℃では大きな剝離はなく、主として表面の

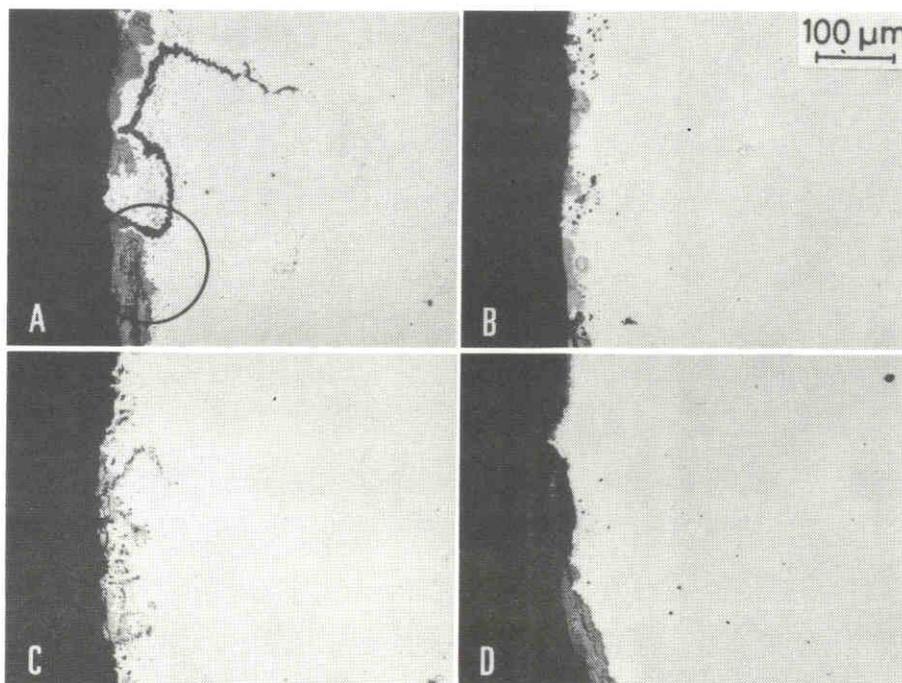


図 1-4-1 試料の横断面の組成像 (A:noRE、B:0.2RE、C:1.0RE、D:CoB、大気中、1,000℃×100h、クリンカ：840μm)

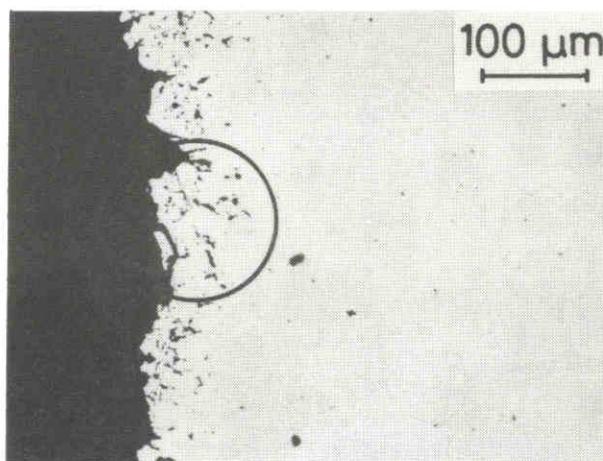


図 1-4-2 アルミナ溶射を施した試料の横断面の組成像 (noRE、大気中、1,000℃×100h、クリンカ840μm、アルミナ皮膜除去)

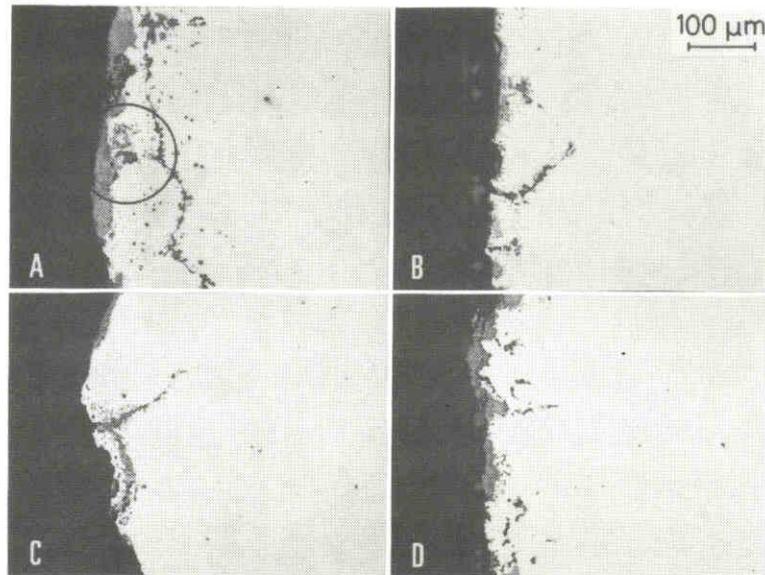


図1-4-3 試料の横断面の組成像 (A:noRE、B:0.2RE、C:1.0RE、D:Co B、
大気中、1,100℃×50 h、クリンカ590μm)

摺動摩耗作用が重量減少量を律速し、1,100℃では大きな内部酸化部分からの母材の間欠的かつ部分的な剝離が重量減少量を律速したと考えられる。このため1,000℃では方眼目盛りに、1,100℃では両対数目盛りにほぼ直線関係が得られたものと考えられる。アルミナ溶射を施した場合(図1-4-2)には表面酸化層が全く認められず、内部酸化物は微細になり、表面からはほぼ均一に分散している。アルミナ溶射を施した試料に表面酸化層が認められないのは、溶射層を剝離する際同時に除去された可能性もあるが、肉眼ではほとんど認められず、詳細は不明である。

図1-4-4～図1-4-6に図1-4-1～図1-4-3中の丸印の部分のEPMA分析結果を示す。図1-4-4、図1-4-6に示すようにアルミナ溶射を施さなかった試料はいずれも表面酸化層は外側から、Fe、Crの酸化物相が認められ、その下層にCr、Mn等の硫化物層が認められる。粒界に沿った大きな酸化物中にはSi、Cr、Mn、S、Oが認められ、酸化物相と硫化物相が混在していることがわかる。このような酸化形態は実操業冷却板に見られたもの⁹¹⁾と同様であり、熱天秤に使用した試料⁹⁷⁾には見られなかった。このEPMA分析結果からも本実験方法が実操業条件を良くシミュレートしていることが明らかとなった。アルミナ溶射を施した試料の内部酸化相からは主としてAl、Si、Oが検出され、Sはほとんど検出されず、アルミナ溶射はSによる加速酸化作用も防止していることがわかる。

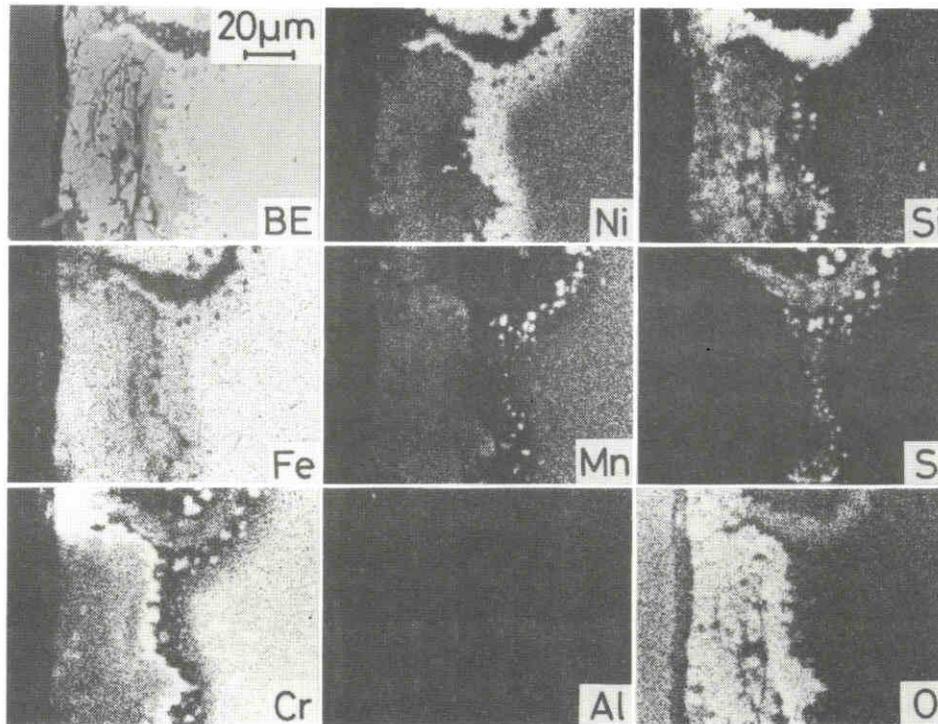


図1-44 試料の断面のEPMA分析結果 (noRE、大気中、1,000℃×100 h、クリンカ840 μ m)

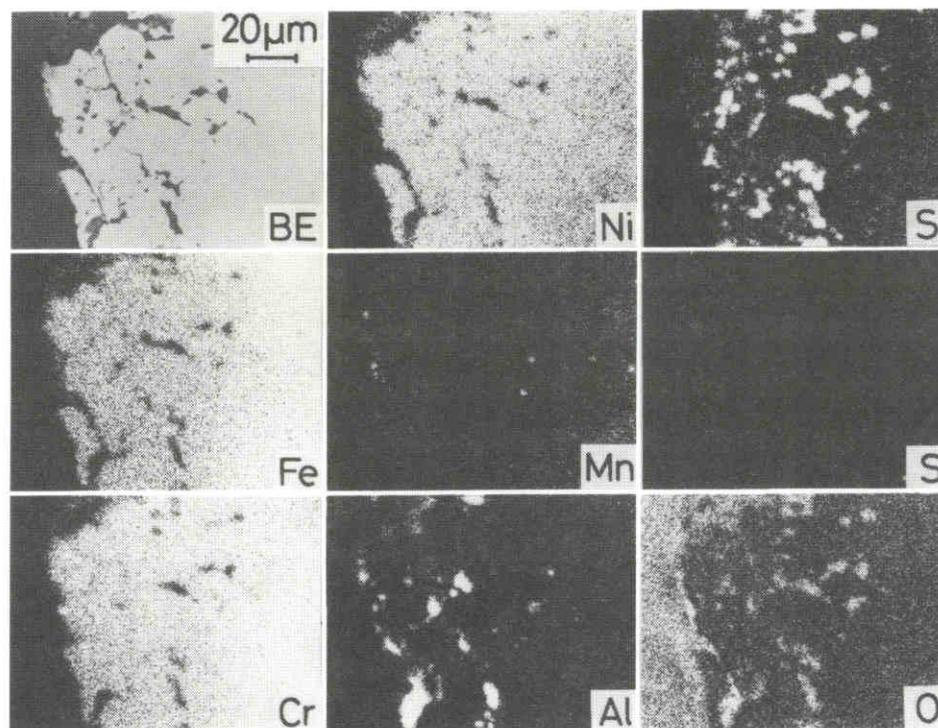


図1-45 アルミナ溶射を施した試料の断面のEPMA分析結果
(noRE、大気中、1,000℃×100 h、クリンカ840 μ m、アルミナ皮膜除去)

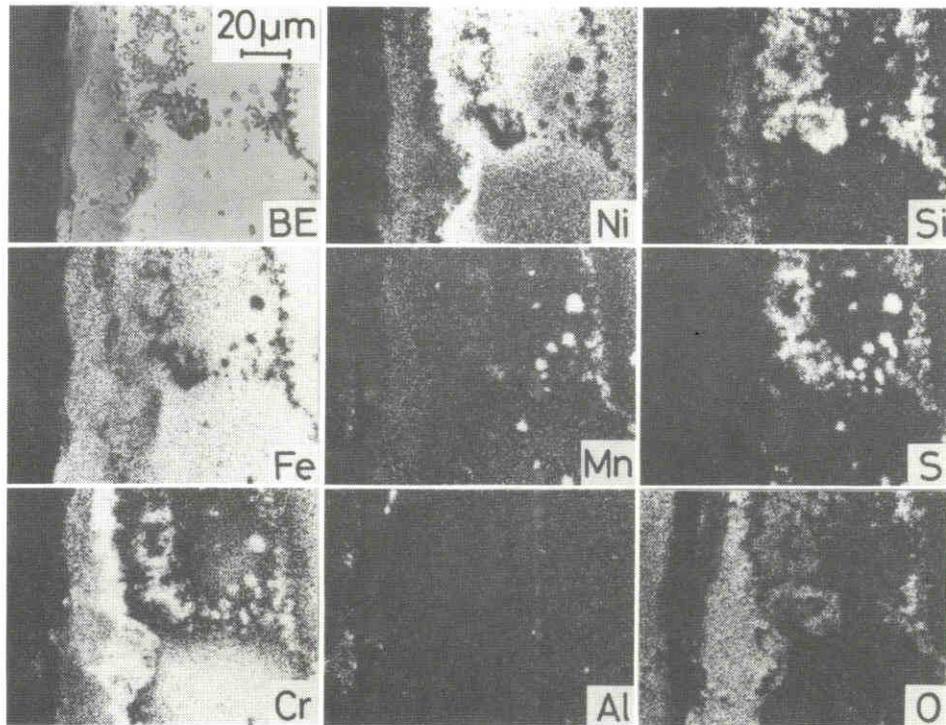


図1-46 試料の断面のEPMA分析結果 (noRE、大気中、1,100℃×50h、クリンカ590μm)

3.5 考察

実操業に用いられている冷却板の板厚は13~15mm、寿命は配置場所により異なり、長いもので1~2年、短いものでは2~3ヶ月、極端に短い場合には20~30日程度のこともある⁹⁸⁾。すなわち最も過酷な条件下で使用されるものは単純計算では肉厚で0.018~0.031mm/h、次ぎに過酷な条件下では0.010~0.006mm/h消費する。本実験でえられた10hで100mg/cm²の重量減少は肉厚では0.013mm/hの消費量に相当する。実操業ではクリンカは1,300℃程度まで加熱された後若干温度が低下した後、下方から空冷されている冷却板上に落下する⁹¹⁾。またnoREよりもCo基合金の耐熱性の方が優れていたとの報告⁹⁸⁾もあり、実操業の冷却板の表面温度が1,100℃程度まで上昇すると仮定すれば、本実験結果と良く一致する。すなわち本実験で得られたデータは実操業条件のうち最も過酷な場合に近い条件を再現し、クリンカ冷却板の耐熱性の評価に有効な方法であると言える。

4. 結言

本実験条件下での耐熱合金の高温腐食は酸化形態並びに消費量が実操業条件下の場合に近く、実操業データから得られた耐熱性の優劣と一致する結果が得られ、耐熱性の比較法として有効であることが明らかになった。特に大気中、1,100℃で摩耗酸化させた場合には実操業のうち最も過酷な条件下での耐熱性を比較できる。

Fe基合金に対するRE添加による耐熱性向上効果は常に認められた。しかしクリンカ共存の有無、被

摩耗作用の有無等条件が異なれば最適添加量が異なることが明らかとなった。クリンカによる摺動摩耗を蒙る場合には1.0%よりも0.2%の添加の方が耐熱性向上効果が優れていた。

Co基合金は1,000℃ではFe基合金よりも耐熱性が低かったが、1,100℃では逆にFe基合金よりも耐熱性が優れ、温度により耐熱性の優れた材料が異なることが明らかになった。

アルミナ溶射皮膜は摺動摩耗を伴う加速酸化に対して著しい耐熱性向上効果が認められた。

熱天秤データからは摺動摩耗を伴う加速酸化条件下での耐熱性の評価は正確には行えない。

第二編 特殊鋳鋼の鋳型反応に関する研究

第一章 四国産オリビンサンドの特性

1. 緒言

四国産オリビンサンドは耐火度は高いが、一部には蛇紋化が進み、強熱減量が約6%に達するものがあった^{99)~101)}。四国産オリビンサンドの母岩体である東赤石橄欖岩体⁹⁹⁾は、全体では埋蔵量が約6.8億t¹⁰⁰⁾と推定されているが、採掘場所により橄欖岩の品位は異なる。1979年3月から採掘鉱区がこれまでの芋野小岩体から東赤石山頂付近北斜面の、より蛇紋化の少ない岩体に変更された。探査の結果、この岩体の埋蔵量は約2億tと推定され、今後かなり長期にわたる供給が可能である。またこれらの岩体から生産されたオリビンサンドは、これまでのもの^{99),101)}とは若干品質を異にしている。そこで、新旧オリビンサンドの特性を比較・検討した。なお本章では、芋野小岩体から生産されたもの、すなわち1979年3月以前に採掘出荷されたものに、旧原鉱石、旧オリビンサンドのように頭に旧をつけ、それ以後のもののすなわち東赤石山頂付近北斜面から採掘されたものに新原鉱石、新オリビンサンドのように頭に新をつける。

2. 試料及び実験方法

試料は、新旧の原鉱石並びにそれらとほぼ同一ロットの銘柄5、6、7号の製品砂粒である。これらについて光学顕微鏡観察、EPMA分析、粘土分試験、粒度分布試験、強熱減量試験、化学分析を行った。粘土分の回収及び粒度分布の試験はJIS Z2601-1976鋳物砂の粘土分試験方法に従い回転式水洗機、サイフォン法により粘土分を分離した。分離した粘土分は上水とともに大型タンクに蓄え、約1週間静置の後、上澄み液の約80%をサイフォンタップで除去し、定量ろ紙(5種B)により吸引ろ過、105±5℃で恒量になるまで乾燥し、デシケータ中で放冷した後試料とした。砂粒は、粘土分と同様に乾燥放冷後、前報¹⁰¹⁾と同様、JIS Z2602-1976鋳物砂の粒度試験方法に従って分級した。分級した砂粒は、例えば210μmのふるい上に残留したもの(-297μm、+210μm)を210μmと称した(以下同様)。強熱減量試験は、大気中で1,000℃に約45min保持し、試料は5~15gの範囲で秤量・供試した。

3. 実験結果及び考察

3.1 光学顕微鏡観察

図2-1に新旧両原鉱石の光学顕微鏡写真を示す。旧原鉱石は橄欖石粒子の断面径10μm以下のものから400μm程度のもので大きさが不揃いで、橄欖石の単粒内部にも多くの不純物の介在が認められる。一方新原鉱石は、一部の粗大粒子を除けば断面の径は100μm程度に揃っている粒子が多く、橄欖石の単粒中には、旧原鉱石に見られるような不純物の介在は認められない。橄欖石粒子は、新・旧両原

鉍石とも蛇紋石により囲まれている。図2-1から、旧原鉍石の場合には10~30 μm 幅の蛇紋石により橄欖石が囲まれているのが明瞭に認められるが、新原鉍石の場合には蛇紋石が少なく、橄欖石粒界の蛇紋石は明瞭でない。新原鉍石の場合には、研磨中に橄欖石の単粒が剝離し、図2-1中では黒く塗りつぶされたように見える。この現象は、蛇紋石が優先破碎により微粉化しやすく、橄欖石の単粒が破碎されにくいことを、間接的に裏付けるものである。しかし、新原鉍石だけに橄欖石の剝離が多く、旧原鉍石では少ないことの原因は、不明である。

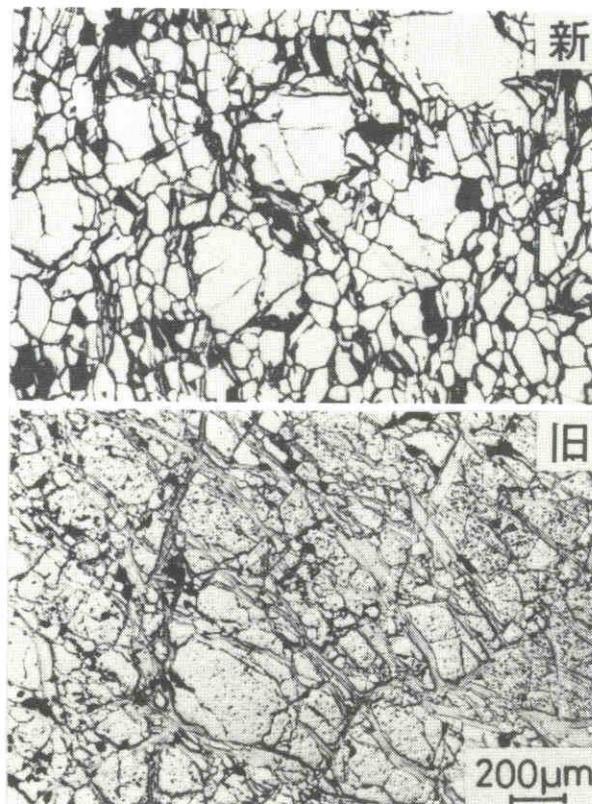


図2-1 新・旧両原鉍石の光学顕微鏡写真

図2-2に、新・旧両原鉍石のEPMAによる組成像を示す。上段が低倍率像で、下段は高倍率像である。一般に組成像、反射電子像では、組成の平均原子番号が大きい程白く写る。図2-2の中では、色の薄い部分が橄欖石であり、色の濃い部分が蛇紋石である。図2-2のA、Bから、旧原鉍石に比べて新原鉍石は著しく蛇紋化が少ないこと並びに新原鉍石中にも蛇紋石粒子の存在が認められることがわかる。図2-2のCから、旧原鉍石では橄欖石の内部まで蛇紋化が進み、橄欖石の周囲は幅約10 μm の蛇紋石により囲まれていることがわかる。図2-2のDから、新原鉍石では橄欖石の単粒はほぼ純粋で、内部に蛇紋石が認められず、周囲の蛇紋石の幅も数 μm 程度で、旧原鉍石に比べて著しく少ない。

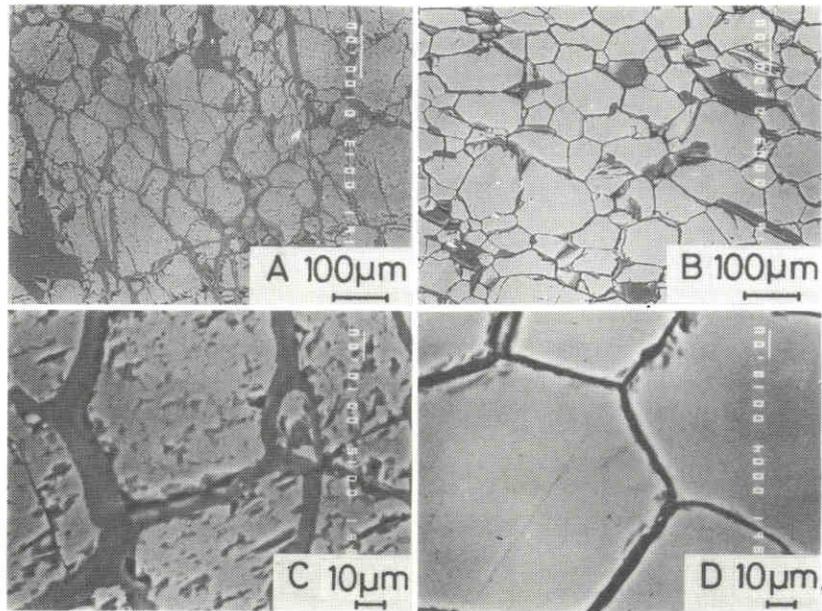


図 2-2 新・旧両原鉱石の組成像

3. 2 粘土分試験

表 2-1 に、新・旧製品砂粒の粘土分を示す。粘土分は、新・旧いずれの砂粒も号数の増加とともに増加した。旧砂粒の場合、1.5～4%程度であったが、新砂粒では0.6～1%となり、1/3～1/4に減

表 2-1 製品砂粒の粘土分 (wt.%)

銘柄	5号	6号	7号
新砂粒	0.6	0.8	1.0
旧砂粒	1.5	2.8	4.1

少した。前報^{99),101)}でも指摘したように、粘土分中には蛇紋石、輝石、滑石等、橄欖石以外の不純鉱物が濃縮する。このうち、蛇紋石は強熱減量を増し、輝石、滑石等は耐火度を下げる¹⁰²⁾。すなわち粘土分の減少は、定性的には耐火度の上昇、強熱減量値の低下等の品質の向上を示唆するものであり、図 2-1、図 2-2 から明らかなとおり、橄欖岩品位の向上結果と一致する。

3. 3 粒度分布

図 2-3 に、新・旧製品砂粒の粒度分布を、粒度指数を付記して示す。銘柄 6 号では、新・旧製品砂粒の粒度分布がほとんど変わらないが、いずれの銘柄についても、新銘柄の方が若干粗くなっている。新銘柄 5 号の粒度指数が旧銘柄に比べて若干大きくなったのは、210～105 μm の細粒の含有率が増加したためである。粒度が粗くなったのは、原鉱石を破碎後の分級ふるいの寸法が、図 2-4 に示すように

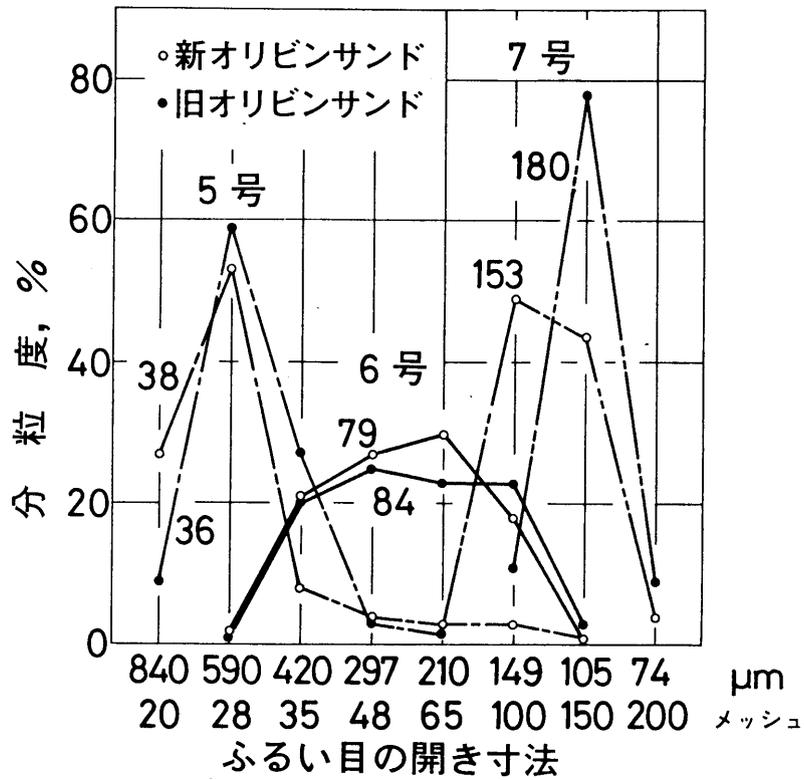


図 2-3 粒度分布

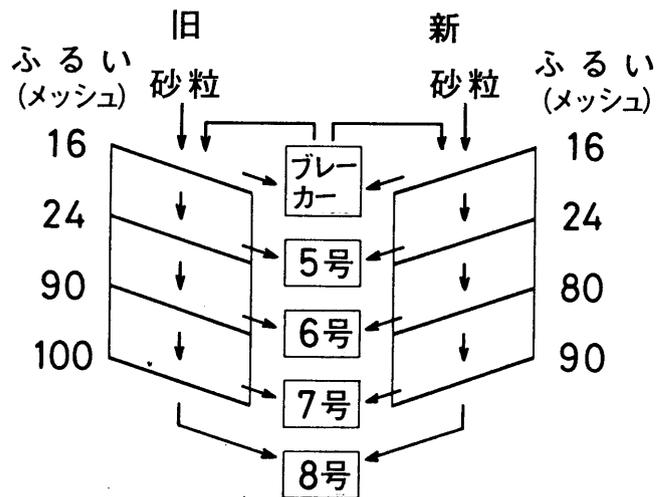


図 2-4 新・旧製品砂粒の分級工程

やや粗めに変更されたことにも起因している。銘柄7号の粒度が粗くなり、銘柄6号の細粒が減少したのは、このためでもありと考えられる。銘柄5号用のふるいの寸法は、新・旧いずれの場合にも同一であるが、新銘柄のほうが粗い粒子が多くなったのは、図2-1に示したように、原鉱石中の橄欖石の単粒が大きくなって、微細化されにくい粒子が多くなったためと考えられる。

3. 4 強熱減量試験

図2-5に、旧6号、新製品砂粒及び実験室で新原鉱石をディスク・クラッシャーにより破碎・造粒した砂の分級後の強熱減量結果を示す。図2-5から、旧6号砂粒に比べて新製品砂粒はどの粒度でも強熱減量が1/2~1/3に減少し、さらに実験室で原鉱石から直接造粒した砂粒も、新製品砂粒の1/2~1/3であることがわかる。

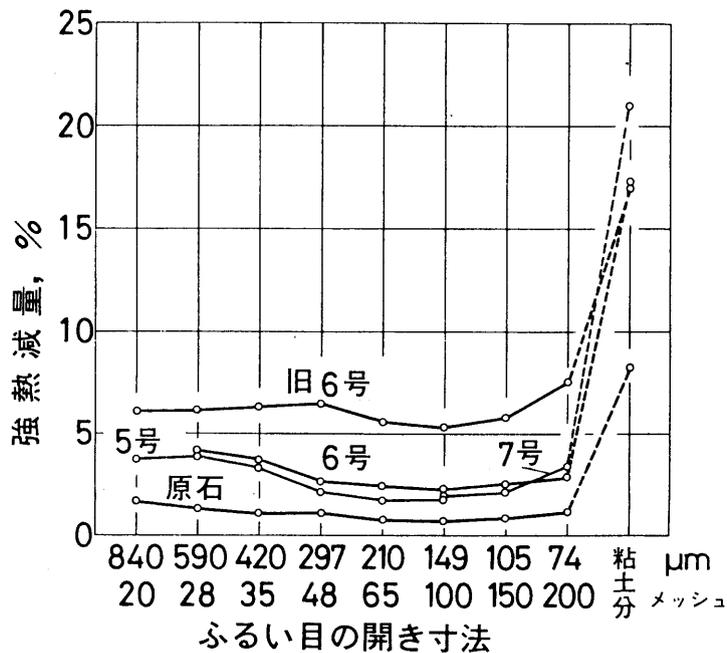


図2-5 粒度と強熱減量との関係

製品砂粒の粘土分の強熱減量は、新・旧6号の間では差がなく、新7号の場合にはそれよりもやや高い。一方、実験室で原鉱石から直接造粒した場合の粘土分の強熱減量は、これらの半分以下となった。

旧6号に比べて新製品砂粒並びに原鉱石から実験室で直接造粒した砂粒の強熱減量が少ないのは、図2-1にも示したように、新原鉱石の蛇紋化が著しく減少したためである。強熱減量は必ずしも一定でなく、ロットによっても多少異なる。原鉱石は個体によっても異なるが、一辺数m程度の岩塊であり、表面から約10mmの深さまで蛇紋化している。この岩塊は、採掘現場で100~300mmの大きさに粗砕された後、ダンプカーで貯鉱舎へ搬入される。この過程で、比較的蛇紋化している岩塊表面と蛇紋化の少ない岩塊内部からの原鉱石が多少混合され、次の造粒並びにふるい分けの過程でかなり均一化される。すなわち微視的には、蛇紋化の少ない砂粒中に蛇紋化の多い砂粒が混在することになる。

どの粒度の砂粒にも、蛇紋石の塊のような砂粒の混在が認められたが、一般的には図2-6に示すように、840~420μmの比較的大きな砂粒は単粒が橄欖石と蛇紋石により構成され、297~74μmの比較的小さな砂粒は橄欖石の単粒により構成されることが多い。これが、全く同一ロットでも図2-5で840~420μmの比較的大きな砂粒に強熱減量が多く、297~74μmの比較的小さな砂粒の強熱減量が少ないことの原因である。

旧砂粒では210~105 μm の砂粒の強熱減量が最も少なかったが、新砂粒では297~74 μm の砂粒の強熱減量が少ない。このことは図2-1並びに粒度分布の項で示したように、橄欖石の単粒が旧原鉍石に比べて新原鉍石の方は平均して大きいことを裏付けている。

図2-6の590 μm は橄欖石の内部も蛇紋化した砂粒を示しているが、105 μm の砂粒には、内部が全く蛇紋化されていない砂粒と若干蛇紋化された砂粒とが混在している。図2-5の同一粒度の新砂粒の強熱減量が、号数により0.5%程度相違しているのは、主としてこの蛇紋化した砂粒の混入率の差に起因し、原鉍石を実験室で造粒した砂粒は、この蛇紋化した砂粒の混入率と蛇紋石の塊のような砂粒の混入率が更に低かったために、強熱減量が一層低下したものである。また、造粒の前に新原鉍石を水洗して乾燥し、付着土壌を十分除去したことにも起因している。

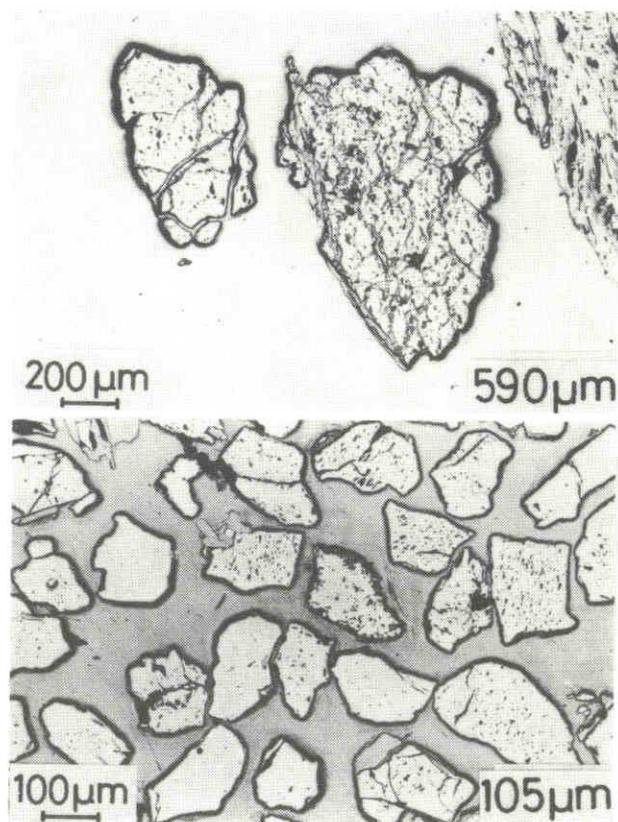


図2-6 砂粒断面の光学顕微鏡写真

これらの新砂粒は、いずれも乳鉢で粉碎されることなく、10×18×120 (mm)の透明石英ポート中に入れられ、さらに常温の外径32mm、内径27mmの不透明石英管内に静置されたまま、1,000℃に保たれた炉の中へ装入された。試料直上部にセットしてある熱電対の温度は、一旦500~600℃まで下がり、1,000℃に回復するのに約15minを要した。脱水反応による試料の飛散は無視し得る程度であったが、秤量は、この飛散粒子も回収して行った。ポートに入れられた試料全体の形状は、炉に装入する前と後とで変化はなかった。なお、一辺150~200mm程度の原鉍石の場合、100℃/h程度の加熱速度で1,000℃までか焼しても、脱水反応によって割れる場合と割れない場合とがあった。

強熱減量値の減少は、オリビンサンド鑄型で指摘されているピンホール欠陥¹⁰³⁾の減少を示唆している。また、急熱時の被破碎性の僅少なこと、並びに図2-2、図2-6で示した原鉍石中の橄欖石粒径の均一化と297~74 μ mの砂粒中の橄欖石品位の向上は、新オリビンサンドがシステムサンドとして反復使用されても100 μ m以下には微細化されにくいことを予測させる。

3.5 化学分析結果

表2-2に旧原鉍石並びに新製品砂粒の化学分析結果を示す。

表2-2から、新砂粒ではMgO含有量が増え、SiO₂含有量が減少していることがわかる。一般にMgO/SiO₂比は、オリビンサンドの耐火度の目安とされ、この値の上昇と共に耐火度は向上する¹⁰²⁾。MgO/SiO₂比は、旧原鉍石が1.11であったのに対して、新5、6、7号ではそれぞれ1.29、1.36、1.32と高くなった。特に新6号は橄欖石(2MgO·SiO₂)のMgO/SiO₂の理論値1.34を越えている。なお1.34を越える場合には、けい酸に不飽和な状態と理解され、一般にはMg(OH)₂、MgCO₃、Mg₅(OH)CO₃·4H₂Oなどのマグネシウム鉍物の存在が考えられている⁹⁸⁾。

表2-2 原鉍石並びに砂粒の化学組成 (wt.%)

	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO	Cr ₂ O ₃	Ig.loss
旧原鉍石 ⁹⁹⁾	44.2	39.7	1.05	8.01	----	0.33	0.59	5.93
新5号	47.4	36.8	0.23	5.75	2.76	0.21	1.17	2.97
新6号	49.3	36.3	0.18	6.12	2.23	0.14	0.98	1.83
新7号	49.1	37.3	0.12	6.28	1.37	0.11	0.38	1.43

新砂粒では、耐火度を下げるAl₂O₃が1/5~1/10に減少している。強熱減量は、図2-5で示した値と比べていずれの銘柄も0.5%程度低下しているが、実験室で原鉍石から造粒したものに比べるといずれも多く、これは、ロットの差による蛇紋石混入割合が異なるためと考えられる。

なお西日本環境技術センターの分析によれば、新砂粒の耐火度は1,825℃、S K37であった。

4. 結言

鑄型用原材料としてけい砂、ジルコンサンド及びクロマイトサンドに比べて使用量が少なく且つその性質について未知のところが多いが資源的に恵まれているオリビンサンドについて調べるためまず、新鉍区産の四国産オリビンサンド並びに原鉍石を旧鉍区産のものと比較・検討して、次のことを明らかにした。

1) 新原鉍石は、旧原鉍石と比べて蛇紋化が少なく、オリビンサンドの主要構成鉍物である橄欖石の単粒は若干大きくなり、粒径が均一化した。

2) 製品砂粒の強熱減量は、旧砂粒の約6%から約2%へ減少した。

3) 粘土分は、旧銘柄に比べて約1/3に減少し、5、6、7号でそれぞれ0.6、0.8、1.0%となった。

4) 旧原鉱石と比べて新製品砂粒では、MgO含有量が約5%増加して約49%になり、SiO₂含有量が約3%減少して約37%になった。その結果、MgO/SiO₂比は旧原鉱石の1.11から約1.3へ上昇し、耐火度は1,825℃、S K 37と決定された。

なお、鑄型材料としてのオリビンサンドは、従来どうり大部分が高マンガン鑄鋼用に使用されているが、非鉄鑄物用鑄型ではBC 6（青銅鑄物6種）の生砂型に7号及び8号砂粒が専用されている例がある。特殊鑄型材料面では樹脂やガスの開発により、6号並びに7号の砂粒がコーテッドサンド用に、7号砂粒がコールドボックス用に活用されつつある。

第二章 オリビンサンド及びけい砂と高マンガン鉄鋼との界面反応

1. 緒言

焼成オリビンサンドは、特に高マンガン鉄鋼用の鑄型材料としてすぐれ、生型に使用した場合には、南アフリカ産クロマイトサンドとほぼ同程度の鑄肌が得られると言われている¹⁰⁴⁾。第一章で、四国産オリビンサンドの原鉱石並びに砂粒の化学組成、鉱物組織、強熱減量特性等の単味の性質について報告した^{99),101)}。本章では、当該砂の鑄型材料としての適用性を検討するため、高マンガン鋼溶湯とオリビンサンド及びその原鉱石とを反応させて、鑄型側の反応界面近傍における各元素の挙動をEPMAにより追跡し、焼着抑制現象について考察した。

2. 試料及び実験方法

供試試料は高マンガン鋼、四国産オリビンサンド6号¹⁰¹⁾とその原鉱石¹⁰⁵⁾及び国内産ベントナイトである。高マンガン鋼の分析値を表2-3に示す。

オリビンサンドは、第一章と同様¹⁰¹⁾、粘土分を除去後ふるい分け $420\mu\text{m}$ ¹⁰⁵⁾の単一粒度の砂粒として

表2-3 高マンガン鋼の化学組成 (wt.%)

C	Si	Mn	P	S	Cr
1.18	0.53	12.69	0.053	0.006	0.29

用いた。か焼処理は、約 $100^\circ\text{C}/\text{h}$ で昇温し、 900°C で砂粒は1h、原鉱石では3~5h保持後炉冷し、これをか焼砂並びにか焼原鉱石と称した。鑄型はベントナイト5% (砂に対して、以下B5と略称)、水約5% (砂に対して)を添加した砂粒をアルミナ製タンマン管(内径 17mm ×高さ 100mm)中につき固め、空気浴中で遊離水分を除去した後、図2-7に示すように約 $8\times 8\times 10(\text{mm})$ に切り出した高マンガン鋼をタンマン管中の鑄型上に静置し、タンマン管との間隙にはベントナイトも水分も無添加のか焼オリビンサンドを充填し、高周波誘導溶解炉で急速熔融させた。熔融には約3minを要し、熔融直後にグリッド電流を 90mA から 50mA に減じ、30s保持後電源を切った。

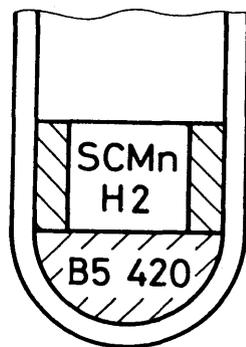


図2-7 試料配置の概念図

原鉱石は約 $5 \times 10 \times 10$ (mm) に切り出し、1,000番まで湿式研磨した後、か焼又は生のまま供試した。原鉱石と溶湯との反応実験では、高マンガン鋼約15gをあらかじめタンマン管中で熔融し、溶湯面上20~30mmから原鉱石を自然落下させた。生の原鉱石の場合には、急激な脱水反応が終了するまで原鉱石を溶湯中に押さえつけた。反応時間は金属表面が熔融状態にある時間とし、溶湯温度の測定は行わなかった。

3. 実験結果及び考察

3. 1 高マンガン鋼とオリビンサンドとの金属-鑄型反応

図2-8に、B5か焼オリビンサンド $420 \mu\text{m}$ と熔融高マンガン鋼とを85s反応させた場合の鑄型の断面を示す。

鑄型は、溶湯との界面から0.5~1mmの深さまで熔融層を形成していたが、溶湯との界面はなめらかである。熔融した層内に黒く見えるのは空孔であり、熔融した層に続く砂粒の一部は焼結している。図2

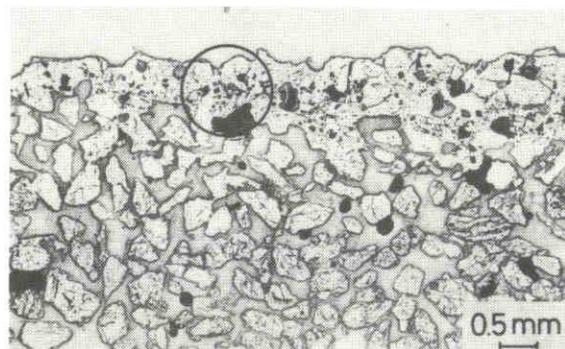


図2-8 B5か焼オリビンサンド鑄型の反応界面

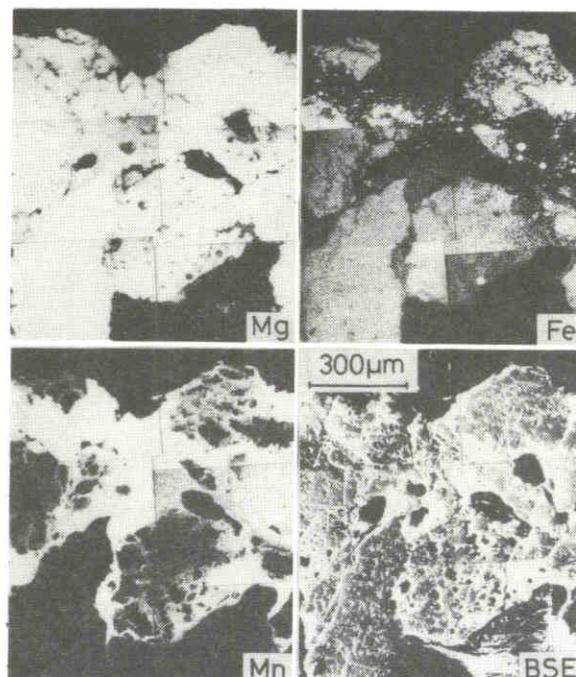


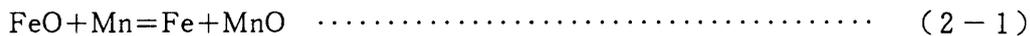
図2-9 B5か焼オリビンサンド鑄型反応界面のEPMMA像

－ 8 の鋳型と凝固金属との剝離は良好であり、タンマン管から取り出すと、両者は容易に分離し、焼着は全く見られなかった。

図 2－ 9 に、図 2－ 8 中に丸印で囲んだ部分の EPMA による特性 X 線像を示す。Mn は Mg 像及び Fe 像が薄く検出されている部分から主として検出された。Mg 像並びに Fe 像はほぼ熔融前の砂粒の形状を示しており、砂粒が完全に熔融したのではなく、溶湯中から揮発浸透した Mn と化合した砂粒表面が熔融して、溶湯との界面に熔融層を形成したものと考えられる。

Mn の蒸気圧¹⁰⁶⁾は、1,560℃ で 23.8mmHg、1,639℃ では 51.4mmHg である。1,590℃ における Fe－Mn 二元系合金での Mn の活量¹⁰⁷⁾はラウールの法則から若干正に偏倚し、Mn のモル分率が 0.1 のとき活量係数は 1.26 である。すなわち 1,500～1,600℃ では、供試高マンガン鋼中の Mn の蒸気圧は 3～7 mmHg 程度と推定され、図 2－ 9 は、この Mn の蒸気の一部が鋳型中に拡散したことを示している。一方 Fe の蒸気圧¹⁰⁶⁾は 1,600℃ で、 4.41×10^{-2} mmHg と非常に低く、図 2－ 9 中に検出されている Fe は、溶湯中の Fe が揮発して砂粒内部に浸透したものではないと考えられる。生の四国産オリビンサンドは、7～8% の酸化第一鉄(FeO)を $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ の形で固溶しており、この FeO は、か焼により Fe_2O_3 となる¹⁰⁸⁾。図 2－ 9 中では、熔融層全域に Fe が検出されているが、溶湯との界面近傍で特に Mn が強く検出されている領域では、Fe が偏析していて、一部は粒状に検出されている。この Fe 粒は光学顕微鏡観察では金属光沢を放ち、EPMA でも還元された Fe であり、界面に極近いものを除いてほとんど Mn が検出されないことが確認された。

FeO あるいは Fe_2O_3 が Mn により還元されて Fe となる平衡反応は (2－ 1) 式で示され、反応の標準自由エネルギー¹⁰⁹⁾ ΔG_f° は (2－ 1') で示される。



$$\Delta G_f^\circ = -39,780 + 8.87T \quad \text{cal} \quad (1,535 \sim 1,727^\circ\text{C}) \quad \dots\dots\dots (2-1')$$

ここで T は絶対温度

1,535℃ における、(2－ 1) 式の平衡定数 K は 742 とかなり大きく、(2－ 1) 式は十分右に進行する。すなわち、揮発・浸透した Mn によりオリビンサンド中の Fe_2O_3 が還元されることがわかる。

図 2－ 10 に、B5 生オリビンサンド $420 \mu\text{m}$ をか焼砂の場合と全く同様の条件で高周波誘導溶解して、高マンガン鋼と反応させた場合の鋳型の断面を示す。この場合には、か焼砂の場合に比べて高マンガン鋼表面の熔融が約 40 s 遅れ、凝固が約 10 s 早まり、反応時間は約 35 s に短縮された。

か焼砂の場合と同様に、生砂使用の場合にも型離れは良好で、焼着は全く認められなかったが、か焼砂鋳型の場合には界面から約 0.5～1 mm の深さまで熔融層を形成していたのに対して、生砂を使用した鋳型の場合には熔融層の厚さが約 0.4～0.8 mm と薄く、熔融層に続く焼結砂粒の数も少なかった。反応時間の短縮並びに熔融層の減少は、いずれもオリビンサンド中の蛇紋石の脱水反応が主因であり、このこ

とについてはなお後述する。

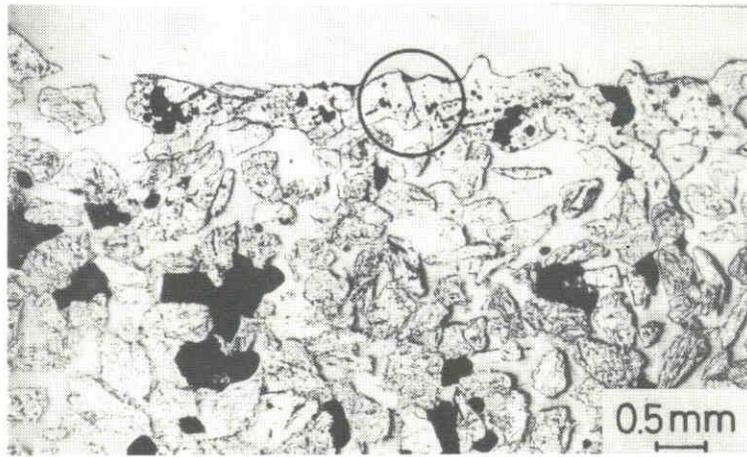


図2-10 B5生オリビンサンド鑄型の反応界面

図2-11に、図2-10中に丸印で囲んだ部分のEPMAによる特性X線像を示す。図2-9の場合と同様、MnはMg並びにFe像の薄い部分から検出され、砂粒が完全に熔融したのではないこと及びMnによって還元されたFeが、偏析している部分のあることがわかる。

本実験では溶湯重量が5g程度であり、界面に形成された熔融層を突き破ってのペネトレーションは

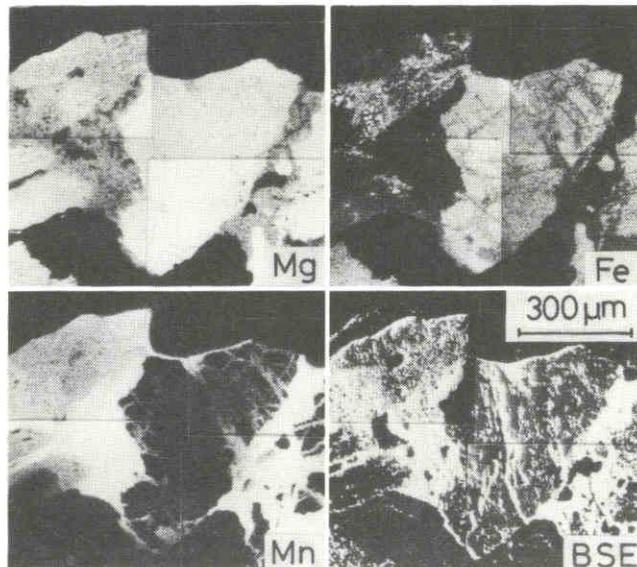


図2-11 B5生オリビンサンド鑄型反応界面のEPMA像

起きにくい条件であるが、鑄込み重量120kgのマンガン鑄鋼では焼着がなく、砂落しの際にオリビンサンド鑄型が板状になって剝離したことが報告¹¹⁰⁾され、鑄込み重量1t以上の製品についても、堰前、隅角、肉厚部以外には焼着がなかったことが報告されている¹¹¹⁾。すなわち、オリビンサンドがマンガン鑄

鋼用の鑄型として優れていることの理由の一つは、溶湯との界面に砂粒表面だけが溶融して緻密に連なった層を形成し、この層がペネトレーションやベイニングを防ぎ、また冷却後鑄物と剝離しやすいからであると考えられる。なお、砂粒表面の溶融による鑄型表面の密度の上昇は、鑄物寸法に影響することも考えられる。

3. 2 高マンガン鋼とオリビンサンド原鉱石との反応

B5オリビンサンド420 μm は、か焼砂の場合にも生砂の場合にも溶湯との界面に溶融層を形成し、溶融層内にMnが浸透することを確認したが、オリビンサンド単味の場合の界面反応をより詳細に検討するため、高マンガン鋼とオリビンサンド原鉱石とを直接反応させる実験を実施した。

高マンガン鋼溶湯とか焼原鉱石並びに生の原鉱石とを3min反応させた場合の断面を、それぞれ図2

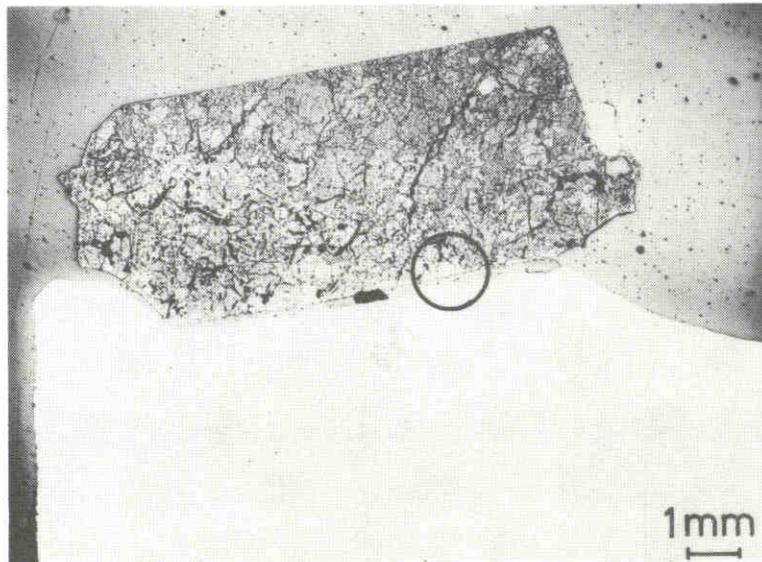


図2-12 か焼原鉱石と高マンガン鋼との反応界面

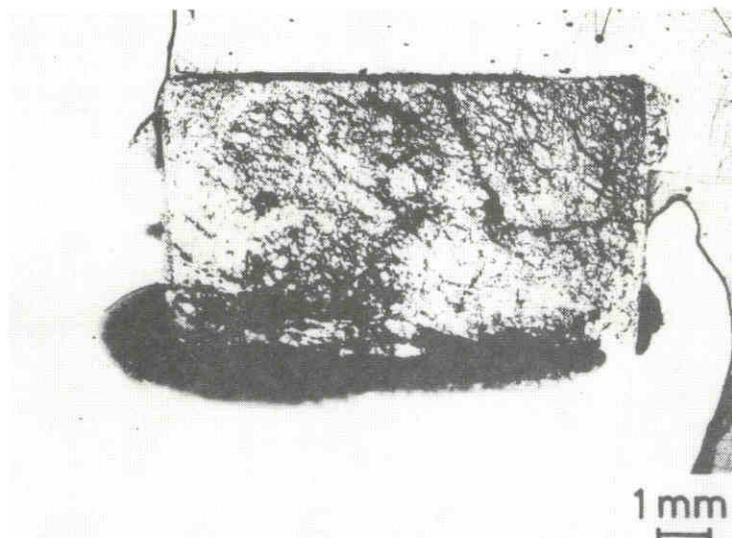


図2-13 生原鉱石と高マンガン鋼との反応界面

図2-12及び図2-13に示す。図2-12のか焼原鉱石は、界面両端を除けばほぼ原型を保っており、溶湯との反応により溶融した形跡はない。ただし、両端は溶湯表面に生成したスラグにより侵食されたようである。か焼原鉱石は、例外なく凝固金属と容易に剝離した。

図2-13の生原鉱石は、凝固金属に両横から固定されているが、原鉱石底部と凝固金属との間には大きな間隙がある。上部は底部に比べて徐熱されており、脱水反応が進行しても蒸気は大気中に逃げ去り、完全なか焼状態になっている。一方、底部では溶湯との接触による急熱で爆発的な脱水反応が起こり原鉱石が脆弱になっており、琢磨中にも剝離した粒子が試料表面を著しく傷つけた。また、発生した水蒸気のため、凝固金属と原鉱石底部との間に大きな間隙を生じている。

生のオリビンサンド420 μm 並びに生の原鉱石は約6~2%の結合水を含有し¹⁰⁵⁾、供試ベントナイトは5~10%の結合水を含有する。すなわちB5か焼オリビンサンド鑄型は0.25~0.5%程度の結合水を含有し、B5生オリビンサンド鑄型には約6~2%の結合水を含有することになる。これらの結合水は、800 $^{\circ}\text{C}$ 以上に加熱された場合、短時間内にほとんど全て脱水される¹⁰¹⁾。

砂粒鑄型の場合には、生のオリビンサンドでも通気性が十分であれば、凝固金属と鑄型との界面に空洞はできず、鑄型は脱水による吸熱反応により冷却され、溶融層が薄くなるにすぎないが、図2-13に示すように急激な脱水反応による放出水分の逃げ場がない場合、あるいは通気度が不十分な場合には、鑄物中にブローホール、ピンホール等のガス欠陥が生じることになる。生のオリビンサンドを使用することによりピンホールの発生することが知られているが、図2-12、図2-13の比較から明らかのように、乾燥鑄型ではか焼オリビンサンドを使用することにより、鑄型の放出水分量は生砂使用の場合に比べて1/4~1/25程度に減少し、ガス欠陥は著しく減少するものと考えられる。なお、溶湯中に生の原鉱石を装入した際、多くの場合には爆発的な脱水反応により原鉱石と溶湯の一部は吹き飛ばされ、タンマン管中央部で棚つり状態になった。

図2-14に、図2-12中に丸印で示した部分のEPMAによる特性X線像を示す。Mnは、反応時間3minでは界面に約20 μm の均一な層が検出されるに過ぎず、橄欖石中にはあまり浸透しないことがわ

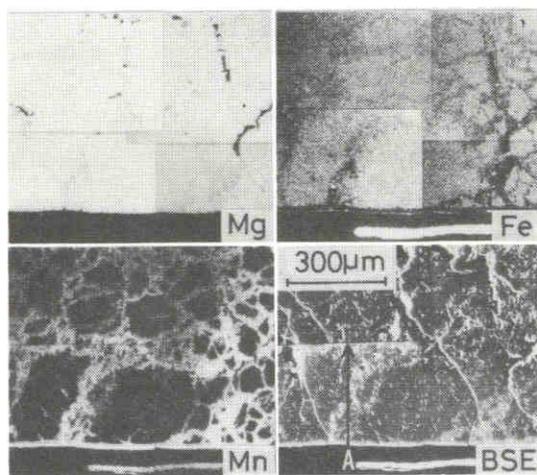


図2-14 か焼原鉱石反応界面のEPMA像

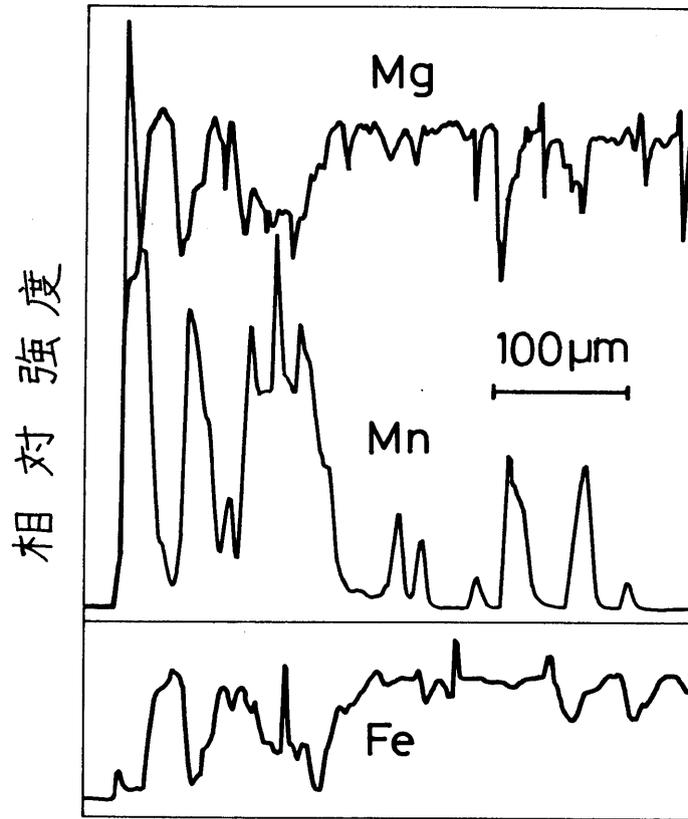


図2-15 か焼原鉱石反応界面の線分析結果 (EPMA)

かる。しかし、原鉱石中に網目状に侵入しており、この網目は小さいもので約 $20\mu\text{m}$ 、大きいものでは約 $300\mu\text{m}$ の大きさである。図2-15に、図2-14中のBSE像にAと印した部分から矢印の方向へのEPMAによる線分析結果を示す。MgのX線強度は、溶湯と接したことによる変化はほとんどないが、Mnは、MgのX線強度が低下している部分に断続的に侵入している。供試原鉱石は数十 μm 程度の橄欖石が蛇紋石に取り囲まれている点並びにMnはMgのX線強度が低下した部分から主として検出されているので、Mnは主として原鉱石中の蛇紋石であった部分及び原鉱石中に生じた割れ目を通して侵入していると考えられる。

3.3 高マンガン鋼とけい砂との金属-鋳型反応

図2-16に、大気中で高マンガン鋼と45s反応させたけい砂鋳型の反応層の断面を示す。この場合にも焼着は全く認められず、鋳型と凝固金属とは容易に分離した。反応した鋳型は気泡にとみ、界面も一部を除いてはガス吹かれのようにあばたになっているが、凝固金属表面はなめらかであった。図2-17に、図2-16中に丸印で囲んだ部分のEPMAによる面分析結果を示す。図2-17のSi像のうちSiが強く検出されている部分が未反応けい砂であり、MnとSiが同時に検出されている部分が反応生成物である。図2-17から、界面のけい砂の大部分は高マンガン鋼から揮発したMnと化合して、短時

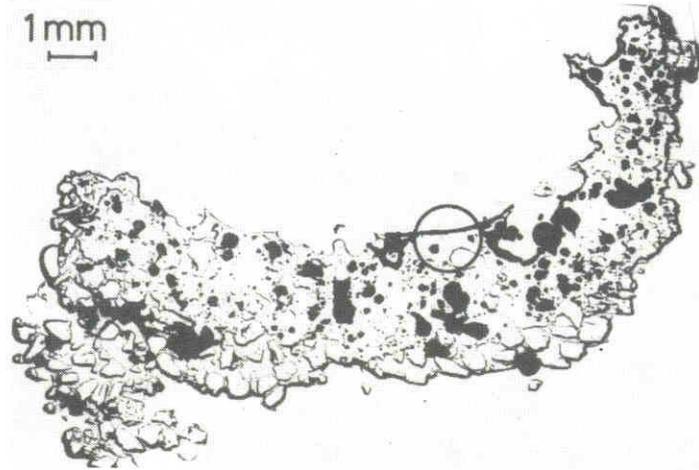


図 2 - 1 6 高マンガン鋼と反応させたけい砂鑄型の断面

間にSi-Mn-O化合物を生成していることがわかる。なお、この反応相からFeはほとんど検出されなかった。

図 2 - 1 8 に、高マンガン鋼鑄型に使用前と使用後のけい砂のX線回折結果を示す。図 2 - 1 8 から、 $2\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$ の生成と α 石英であったけい砂の一部がクリストバライトに転移していることがわかる。しかし、後述する図 2 - 2 3 に示した低炭素鋼との場合に比べ、クリストバライトへの転移が少なく、熱影響も少なかった。

一般に高マンガン鋼は、けい砂鑄型と容易に反応して、 $\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$ を主体とするけい酸塩を生じ、焼着がはなはだしい¹¹²⁾ことが知られている。本実験結果からは、 $2\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$ の生成が認められたが、 $\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$ の生成については明確でなく、焼着は全く認められなかった。これは、本実験における溶湯圧が約 10 g/cm^2 であり、単重が $\text{kg}\sim\text{t}$ という単位の実操業鑄物に比べて極めて小さく、溶湯との界面に低融点化合物が生成しても、表面張力によりペネトレーションやベイニングの発生がなく、冷却後の剥

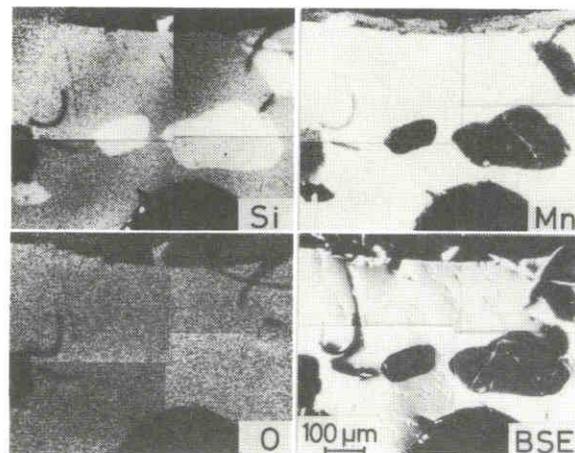


図 2 - 1 7 高マンガン鋼と反応させたけい砂鑄型のEPMA分析結果

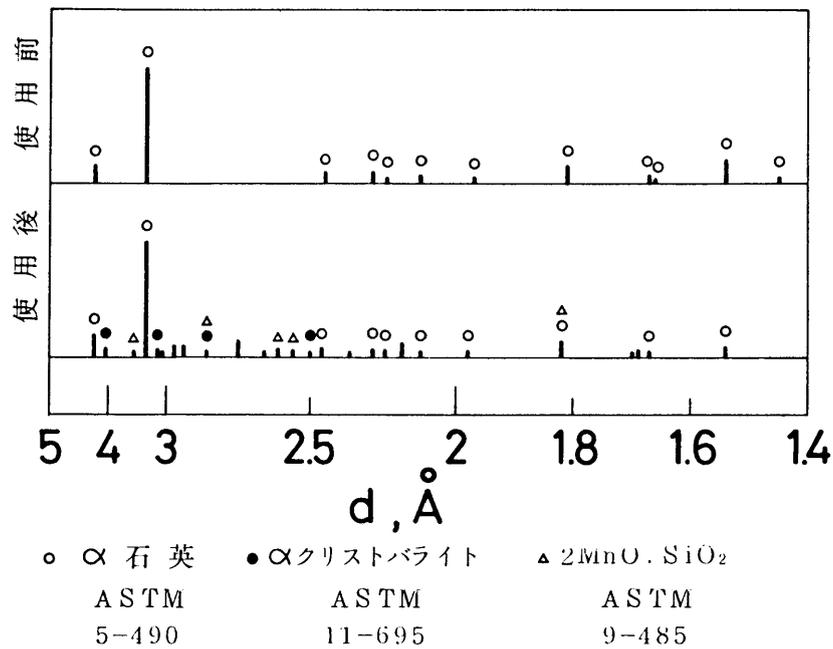


図 2-18 高マンガン鋼鑄型に使用前後のけい砂の X 線回折結果
(対陰極 Fe)

離性が良好であるため、実操業条件のシミュレートが不十分になったためである。しかし、 $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ 並びに $2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ の融点¹⁰⁹⁾は、それぞれ $1,291^\circ\text{C}$ と $1,345^\circ\text{C}$ 、共晶温度¹¹³⁾は $1,251^\circ\text{C}$ である。一方、高マンガン鋼の融点は $1,267 \sim 1,347^\circ\text{C}$ ¹¹⁴⁾ 程度であり、これらの反応生成物の融点よりも高く、けい砂は高マンガン鋼用の鑄型として不適當であることがわかる。

4. 結言

鑄型材料としてのオリビンサンドの特性を明らかにする目的で、高マンガン鋼との金属-鑄型反応を調べ、以下のことを明らかにした。

オリビンサンドは金属-鑄型界面で溶融層を形成するが、凝固金属とこの溶融層との界面はなめらかで、両者は容易に剝離して、焼着は全く生じない。この溶融層は、高マンガン鋼中の Mn がオリビンサンド表面と化合し、オリビンサンド表面の融点を降下させたために生じたものである。

Mn は、主としてオリビンサンド中の割れ目あるいは蛇紋石であった部分から優先的に侵入し、橄欖石中への浸透は比較的少ない。

オリビンサンド中の FeO あるいは Fe_2O_3 は、溶湯から侵入した Mn により還元される。

ブローホール、ピンホール等のガス欠陥は主として蛇紋石の脱水反応に起因し、か焼砂を供試することにより、これらのガス欠陥を大幅に抑制する可能性がある。

オリビンサンドは、生の場合とか焼された場合とで、溶湯との反応は本質的には変わらない。

第三章 低炭素鋼とオリビンサンド及びけい砂との界面反応

1. 緒言

オリビンサンドが高マンガン鋼用の鑄型材料として優れていることは広く認められており^{110),111),115)}、高マンガン鋼を除けば、二木ら¹¹⁰⁾は普通鋼、炭素鋼、ステンレス鋼に対して、小林¹¹⁵⁾は普通鑄鉄、普通鋼、高クロム鋼に対して優れていると報告しているが、西¹¹¹⁾は普通鑄鋼及び特殊鑄鋼用型砂としては不適當であると報告しており、見解は分かれている。けい砂に比べると鑄型材料としてのオリビンサンドの歴史は新しく、その使用量も少なく、その特性は十分には理解されていない。

第二章¹¹⁶⁾で、高マンガン鋼とオリビンサンド及びけい砂との金属-鑄型反応を検討し、オリビンサンドは溶湯との界面に砂粒表面だけが熔融して砂粒の充填密度が向上し、緻密に連なった層が形成され、この層が焼着防止に寄与していることを報告した。本章では、オリビンサンドの鑄型材料としての汎用性を検討する基礎試料を得るため、低炭素鋼との界面反応について、けい砂の場合と比較した。また前章¹¹⁶⁾でMnと化合したオリビンサンドの半熔融層が焼着防止に寄与していたことに鑑み、か焼オリビンサンドにMnコーティングを施し、Mnの焼着防止効果を検討した。

2. 試料及び実験方法

試料は四国産オリビンサンド6号⁹⁹⁾、三河人造けい砂6号⁹⁹⁾、国内産ベントナイト及び低炭素鋼である。低炭素鋼は、市販のS30C (J I S G3102-1964)、 ϕ 12mmの磨き鋼棒を長さ約12mm (約10g)に輪切りし、アセトン洗浄して、供試した。オリビンサンド及びけい砂は、前章¹¹⁶⁾と同様に、粘土分を除去した $420\mu\text{m}$ ¹¹⁶⁾の単一粒度の砂粒を、けい砂は生のままで、オリビンサンドはか焼して供試した。

鑄型は、前章¹¹⁶⁾と全く同様に作成した乾燥鑄型を用いた。低炭素鋼との反応も前章¹¹⁶⁾と全く同様にしたが、熔融には約4minを要した。なお、低炭素鋼の酸化を防止するため、内径4mmの石英管を通して11/minのアルゴンガスをタンマン管内部に導き、アルゴン気流中で行った。

3. 実験結果及び考察

3. 1 低炭素鋼とオリビンサンドとの金属-鑄型反応

図2-19に60s反応させた低炭素鋼とB5か焼オリビンサンド $420\mu\text{m}$ との金属-鑄型反応界面を示す。界面のオリビンサンドは高マンガン鋼との場合¹¹⁶⁾に比べて高温に加熱されたと考えられるにもかかわらず、一部の砂粒が熔融した形跡はあるが、界面に熔融層を形成しておらず、界面から2~3粒子層が焼結しているにすぎない。図2-19の鑄型は木槌により軽打、あるいは軽打により剝離した部分から爪で引き剝すことにより、ほぼ完全に除去できたが、高マンガン鋼との場合のように容易に剝離できなかった。図2-19の金属-鑄型界面では、一部の金属は丸印中に示すように、0.2mm程度の砂粒間隙からも鑄型中へ浸透しかけている。

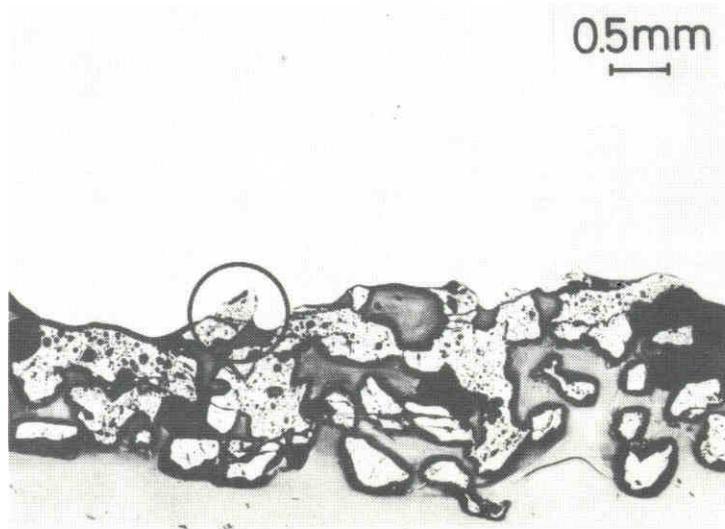


図2-19 低炭素鋼とか焼オリビンサンドとの反応界面

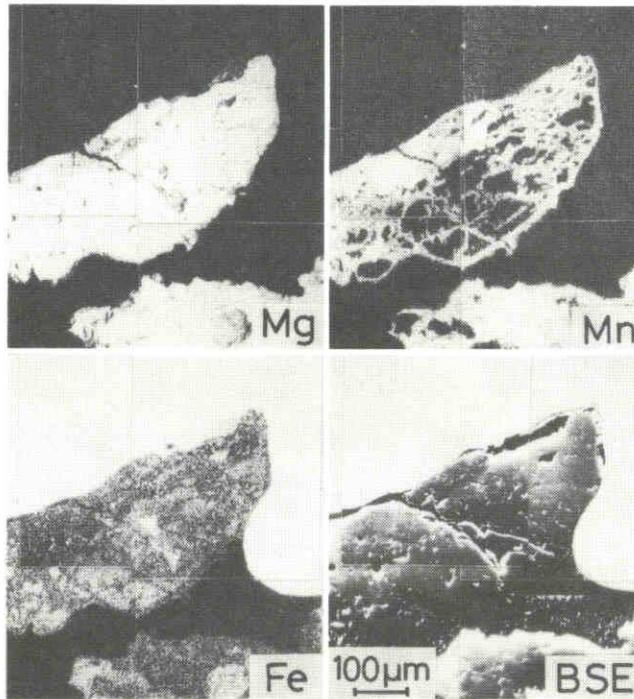


図2-20 低炭素鋼とか焼オリビンサンドとの反応界面のEPMA分析結果

図2-20に、図2-19中の丸印部分のEPMAによる面分析結果を示す。図2-20から、オリビンサンド砂粒中に高マンガン鋼との場合のようにMnが検出されたが、オリビンサンドと低炭素鋼とが反応して、界面にそれ以外の新しい反応相を形成していないことがわかる。このMnは低炭素鋼中のMnが揮発してオリビンサンド中に浸透したものであるが、高マンガン鋼との場合に比べれば極めてわ

ずかで、界面のオリビンサンドは熔融層を形成するに至らず、図2-19に見られるように、2~3粒子の層が焼結したものである。供試低炭素鋼の熔融前後の化学分析値は表2-4に示す通りで、熔融によりMnとSiが若干減少していることがわかる。タンマン管内壁に析出した揮発物をE P M Aにより定性分析した結果、主としてMnが検出され、他に少量のFeも検出された。しかし、この揮発物中にSiはほとんど検出されず、表2-4で減量が認められたSiは、酸化皮膜中に優先酸化したものと考えられる。

Mnの蒸気圧¹¹⁷⁾は、1,627℃で49.4mmHg、1,727℃で104mmHgであり、1,590℃におけるFe-Mn二元系合金でのMnの無限希薄溶液の活量係数は1.33である。これらの値から1,627~1,727℃での低炭素鋼中のMnの蒸気圧は0.39~0.83mmHg程度と推定され、この温度範囲での純Feの蒸気圧は0.086~0.281mmHg程度である。0.39~0.83mmHgという蒸気圧は極めて低いが、若干のMnが揮発する可能性を示すもので、これらの値は、Mnと若干のFeの存在を確認したE P M Aによる定性分析の結果を裏付けている。

表2-4 低炭素鋼の化学分析値 (wt.%)

	C	Si	Mn	P	S
熔融前	0.16	0.24	0.59	0.026	0.023
熔融後	0.15	0.17	0.51	0.027	0.023

本実験における溶湯圧は約 $10\text{ g} \cdot \text{cm}^{-2}$ と非常に小さいものにもかかわらず、溶湯が0.2mm程度の砂粒間隙から鋳型中へ浸透しかけていることは、大型鋳鋼の場合ではペネトレーション発生の可能性も考えられる。しかし後述するように、けい砂に比べると、か焼オリビンサンドの耐焼着性は著しく良い。

3.2 低炭素鋼とけい砂との金属-鋳型反応

図2-21に、低炭素鋼と52s反応させたB5けい砂 $420\mu\text{m}$ の金属-鋳型反応界面を示す。この界面は、図2-19のオリビンサンドとの場合とは異なり、ブラシや爪等で十分砂落しの努力をしたにもかかわらず、界面第一層の砂粒は焼着により、凝固金属から剝離させることができなかった。

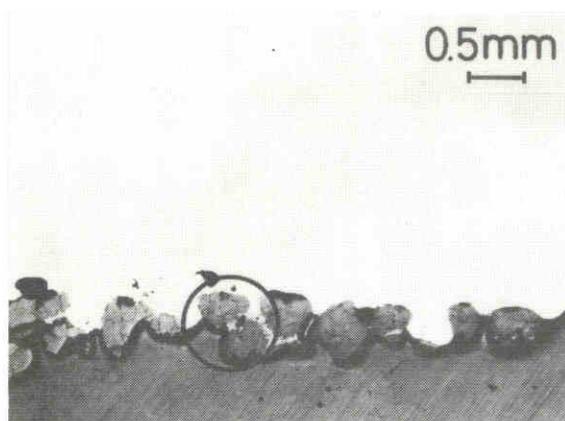


図2-21 低炭素鋼とけい砂との反応界面

図2-21中に丸印で囲んだ部分のEPMAによる面分析結果を、図2-22に示す。図2-22のFe像はSi像を取り囲み、けい砂がさし込みあるいは化学反応等により焼着していることがわかる。図2-22のFe像からは金属FeとFe化合物とを区別できないが、Fe像のうちMn、Siが同時に検出されている部分が反応生成物、これらが検出されていない部分が金属Feである。このことから、約50 μm のけい砂の間隙からFeが約130 μm 侵入していること及び砂粒と砂粒との間隙にはFe-Mn-Siの化合物が生成していることがわかる。

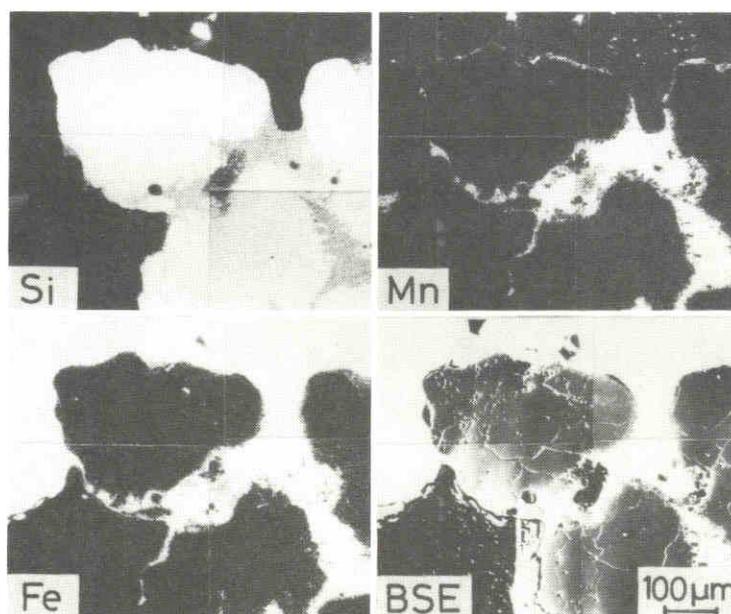


図2-22 低炭素鋼とけい砂との反応界面のEPMA分析結果

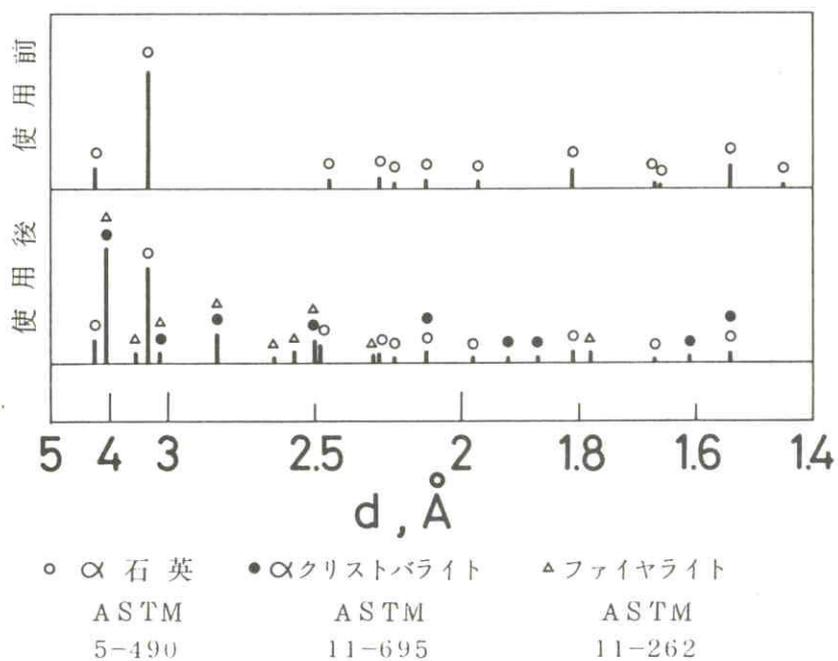


図2-23 低炭素鋼鑄型に使用前後のけい砂のX線回折結果
(対陰極Co)

図2-23に、低炭素鋼鑄型に使用前と使用後のけい砂のX線回折結果を示す。一般にけい砂鑄型は普通鑄鋼との反応により $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ （ファイヤライト）を生成し、化学的な焼着を起こすと言われている¹¹⁸⁾。本実験でも、図2-23からファイヤライトの生成と、 α 石英であったこのけい砂の一部が α クリストバライトに転移していることが、認められた。また図2-22から、このファイヤライトはMnを固溶していることがわかる。

ファイヤライトの表面張力が小さい¹¹⁸⁾故に、低炭素鋼溶湯は鑄型とぬれやすくなり、図2-21、図2-22に示したように、たとえ溶湯圧が約 $10\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ と低くても、 $50\mu\text{m}$ 程度の微小な砂粒間隙からも鑄型中へ侵入しかけている。このことは、前述したオリビンサンドとの場合に比べてけい砂の耐焼着性が劣ることを示すものであり、大型鑄鋼に塗型の施されていないけい砂鑄型を使用した場合の焼着の激しさを裏付けるものである。

Ar気流中という条件下では溶湯の酸素吸収を防ぐことはできたが、ファイヤライトの発生が認められ、鑄型との界面での酸化を防ぐことができなかった。

3.3 オリビンサンドに対するMnコーティングの効果

図2-24に、か焼オリビンサンドにMnを10%添加・混合したのち、石英管中に真空封入し、 $1,300^\circ\text{C}$ で30min保持することにより、Mnコーティングを施したオリビンサンドの断面のEPMAによるSE像及び特性X線像を示す。図2-24から、Mnはオリビンサンドの表面をほぼ均一にコーティングし、かつ砂粒内部にも浸透し、Mnコーティングの効果が十分であることが認められる。

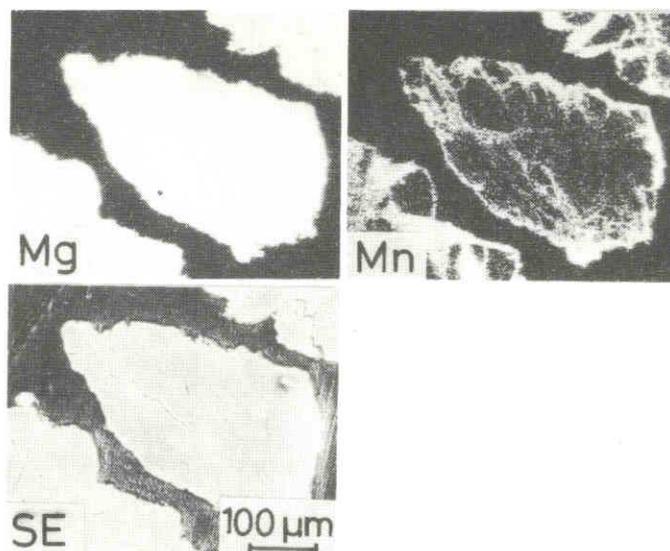


図2-24 マンガンコーティングを施したオリビンサンドのEPMA分析結果

図2-25に、熔融低炭素鋼と反応させたMnコーテッドB5オリビンサンド鑄型の断面を示す。この鑄型はタンマン管から取り出した時点ですでに凝固金属と分離していた。溶湯との界面に、前章¹¹⁶⁾で示したオリビンサンドと高マンガン鋼との反応の際に生じたのと同様の半熔融層が、不連続ではあるが形成されていて、鑄型の右端と比べれば、この半熔融層はもとの鑄型面から約0.5mm下がっている。

図2-26に、図2-25中に丸印で囲んだ部分のEPMAによる面分析の結果を示す。図2-26のMn像は、主としてFe像が薄く検出されている部分から検出されており、この場合にも、前章で¹¹⁶⁾示

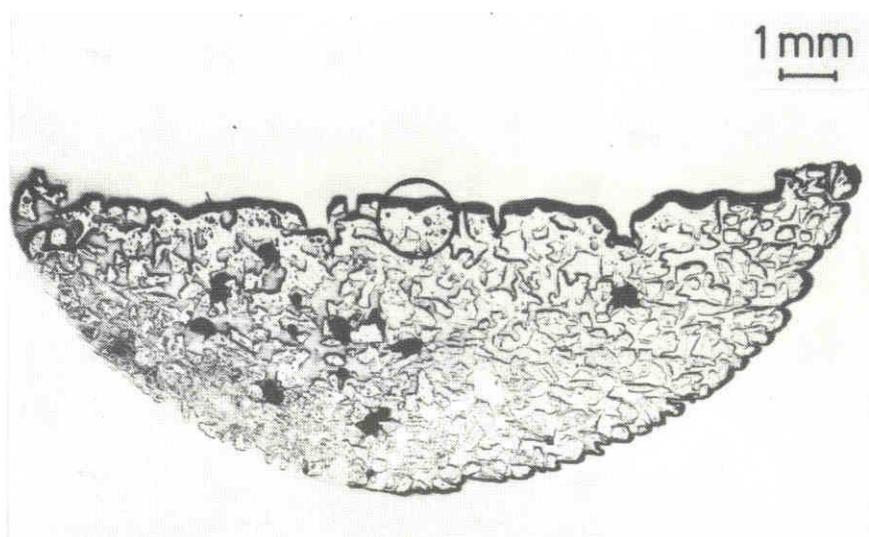


図2-25 低炭素鋼に供試したマンガンコーテッドオリビンサンド鑄型の断面

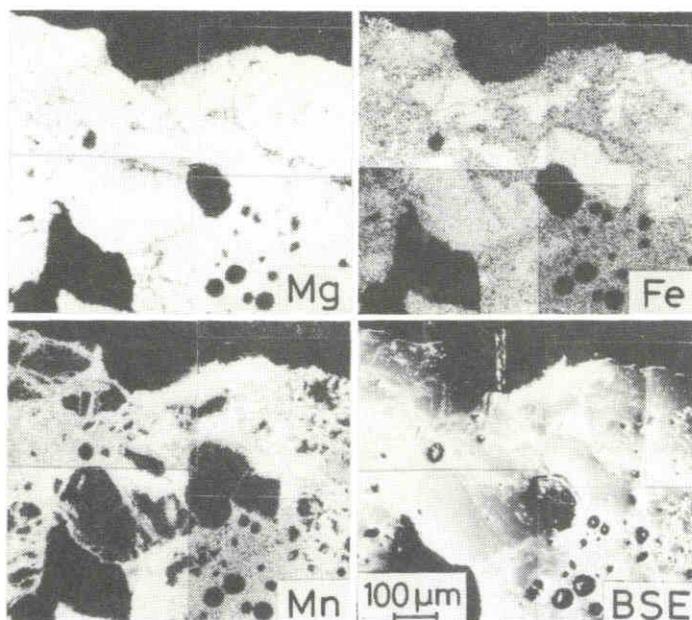


図2-26 低炭素鋼に供試したマンガンコーテッドオリビンサンド鑄型のEPMA分析結果

したオリビンサンドと高マンガン鋼との場合と全く同様の現象が生じ、界面のオリビンサンド粒子が完全に溶融したのではなく、オリビンサンド表面だけが溶融して、砂粒充填密度が向上して半溶融層が生成したことが分かる。すなわち、低炭素鋼の焼着に対するオリビンサンドへのMnコーティングの効果が見られる。

Mnコーティングされたオリビンサンドが低炭素鋼に対して高マンガン鋼とオリビンサンドの場合と全く同様の焼着防止効果があることは、大型铸件用にこの砂粒を用いた場合にも、熱影響による半溶融層の厚さが増大することはあっても全く同様の焼着防止効果が期待されることを示している。

4. 結言

オリビンサンドの汎用性を検討する基礎資料を得るため、低炭素鋼との界面反応を、溶湯重量約10gという実験でけい砂の場合と比較し、次のことを明らかにした。

Ar気流中で低炭素鋼用鑄型として用いた場合、オリビンサンドはけい砂よりも優れている。オリビンサンドにMnコーティングを施すとさらに優れ、焼着を完全に防止した。この焼着防止機構は、高マンガン鋼とオリビンサンド鑄型との場合と全く同一であった。

大気中で、けい砂鑄型は溶融高マンガン鋼と反応して界面に $2\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$ を生成したが、本実験では溶湯圧が低いために焼着せず、実作業条件を完全にはシミュレートできなかった。

第四章 高クロム鋼、オーステナイト型ステンレス鋼とオリビンサンド及びけい砂との界面反応

1. 緒言

前章までに四国産オリビンサンド単味の諸性質並びに低炭素鋼に対する焼着防止効果について実験室的な検討を加え、報告^{99),101),105),116),119)}してきた。その結果、オリビンサンドは高マンガン鋼だけでなく、低炭素鋼用型砂としても、けい砂に比べて化学的焼着が少ないことを認めた^{116),119)}。オリビンサンドは、けい砂に比べて熱膨張量が少なく^{110),120)}、けい砂の $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 変態による熱膨張のような急変がなく^{110),121)}、しぼられの発生が減少する¹¹⁰⁾、とされている。また熱伝導率は600℃以下ではけい砂の3倍、ジルコンサンドの2倍であるが、1,000℃以上の温度ではこれらより低くなる、という報告¹²²⁾もある。

熔融高クロム鋼は、クロムの選択酸化により Cr_2O_3 を生じ、型砂としてけい砂を用いても、焼着は認められない¹¹²⁾とされている。しかし、前述のようにオリビンサンドの型砂としての評価は、高クロム鋼に対して不明確である。そこで本章では、高クロム鋼並びにオーステナイト型ステンレス鋼用の型砂としてのオリビンサンドとけい砂の金属-鋳型反応を検討した。

2. 試料及び実験方法

金属試料は高クロム鋼並びにオーステナイト型ステンレス鋼である。鋳型は第三章と全く同様の方法で作成した。高クロム鋼の組成を表2-5に示す。

表2-5 高クロム鋼の組成 (wt.%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
7%Cr	0.31	1.85	0.75	0.017	0.013	0.31	7.19	---
12%Cr	0.41	0.72	0.67	0.027	0.016	0.69	11.84	0.11
25%Cr	0.35	1.03	0.80	0.027	0.008	0.82	25.27	---

オーステナイト型ステンレス鋼は、市販のSUS304、 $\phi 12\text{mm}$ の棒材を用いた。金属試料は全て $\phi 12 \times 12$ (mm) (約10g)に加工の上、前章^{116),119)}と全く同様の方法により、高周波誘導炉で急速溶解し、大気中で鋳型と反応させた。反応時間¹¹⁶⁾はいずれの場合にも約40sであったが、溶湯温度の測定は行わなかった。

3. 実験結果及び考察

3.1 オリビンサンドと高クロム鋼との金属-鋳型反応

高クロム鋼と反応させたオリビンサンド鋳型は、いずれの場合にも焼着が全く認められず、冷却後、金属と鋳型は容易に分離した。高クロム鋼と反応させたオリビンサンド鋳型の断面を、それぞれ図2-

27～図2-29に示す。いずれの場合にも、溶湯との反応界面に若干の起伏が認められるが、高マンガン鋼との場合と同様¹¹⁶⁾、反応界面から0.5～1mmの深さまではほぼ連続した層が形成されている。高クロム鋼の融点は、Cr含有量の増加とともにそれぞれおよそ1,520℃、1,490℃、1,460℃へと低下し、後述のSUS304では約1,430℃である。反応時間はどの場合にも約40sと一定であるにもかかわらず、連続層の厚みはCr含有量の増加とともに増すことから、この厚みがオリビンサンドの融点との関係ではなく、単に金属中のCr含有量に影響されていることがわかる。鑄型中に黒く写っている部分は、埋め込み樹脂が入り込めないで形成された空洞である。

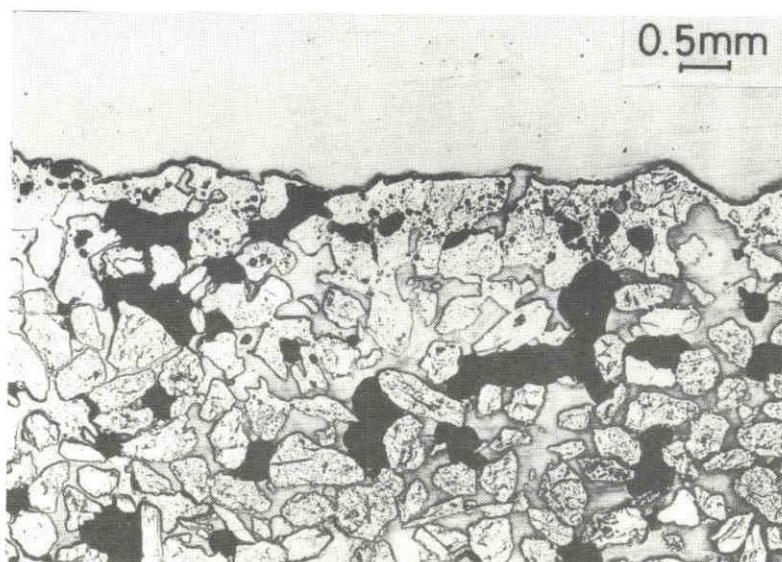


図2-27 7%クロム鋼と反応させたオリビンサンド鑄型の断面

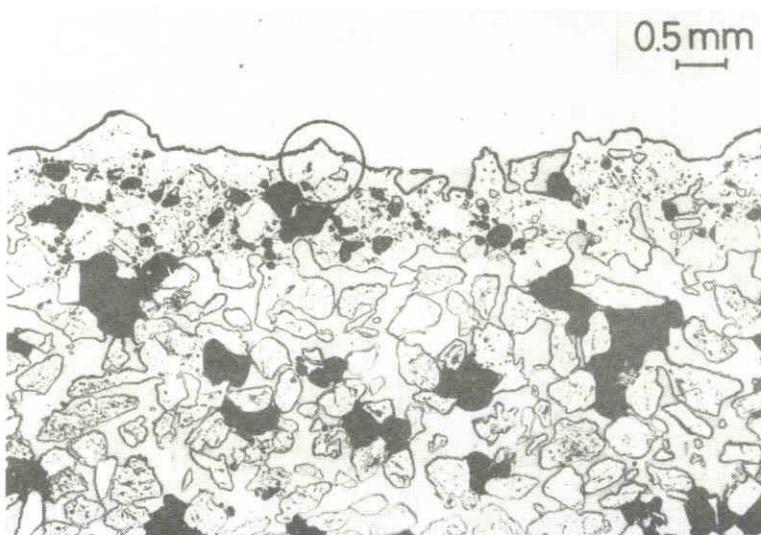


図2-28 12%クロム鋼と反応させたオリビンサンド鑄型の断面

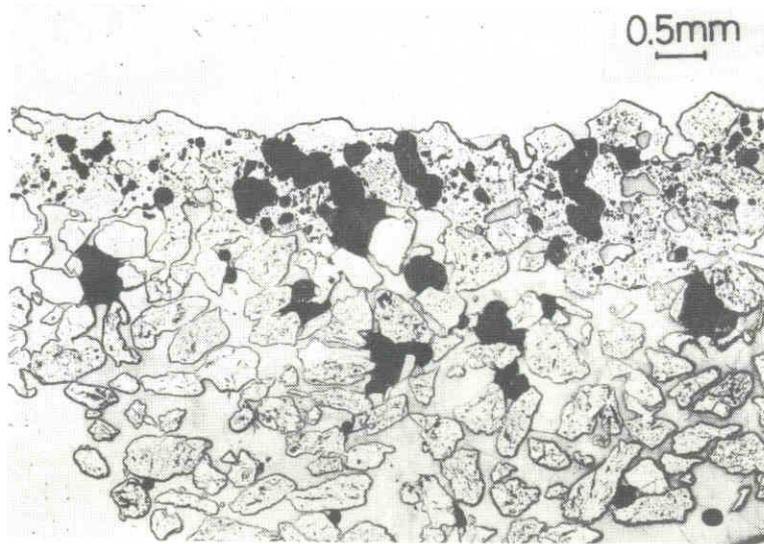


図 2-29 25%クロム鋼と反応させたオリビンサンド鑄型の断面

図 2-30 に、図 2-28 中に丸印で囲んだ部分の EPMA による面分析結果を示す。図 2-30 の組成像の中で灰色に写っている部分が、溶湯と全く反応していないオリビンサンドであり、白っぽく写っている部分が 12%クロム鋼との反応相である。この組成像から、連続層は大部分が未反応オリビンサンドで構成され、後述するように、未反応固体オリビンサンド粒子の充填密度が非常に高いことがわかる。

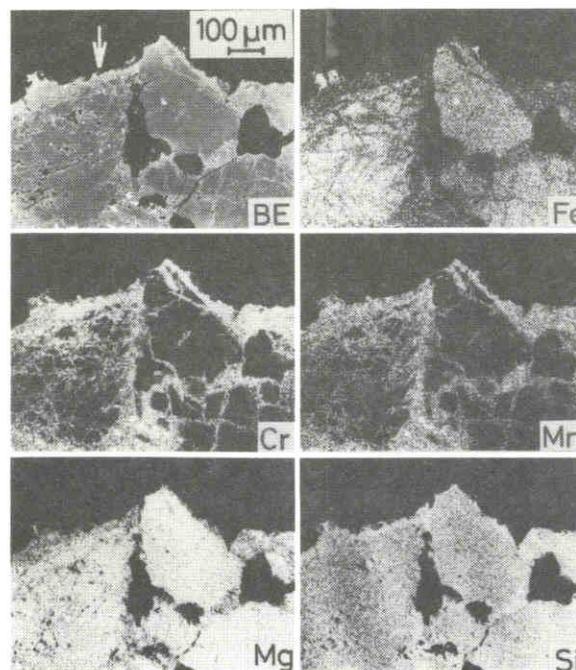


図 2-30 12%クロム鋼と反応させたオリビンサンド鑄型の EPMA 分析結果

未反応オリビンサンド中からはほぼ均一にFe、Mg、Siが検出され、反応相からはそのほかに主としてCr、Mnが検出されている。鑄型中からのCrの検出強度及び検出領域は、熔融金属中のCr含有量の増加とともに増大した。Crに比べて熔融金属中のMn含有量は1%以下の少量であったが、Crとほぼ同一場所からかなりのMnが検出された。ただし、本実験では定量分析をしていない。

図2-31に、図2-30の組成像中に矢印で示した部分を拡大して分析した結果を示す。低倍率の図2-30に見られる反応相中にも、拡大してみるとCr、Mnが均一に検出されているわけではなく、強く検出される部分、弱く検出される部分、全く検出されていない部分が混在している。このことは、図2-31の組成像の濃淡からもわかる。すなわち、図2-27～図2-29に見られる連続層は、完全に熔融して均一相が形成されているのではなく、反応により生成した熔融相あるいは軟化相と未反応固体オリビンサンド粒子とが微細に混合しあい、界面に連続層を形成している。

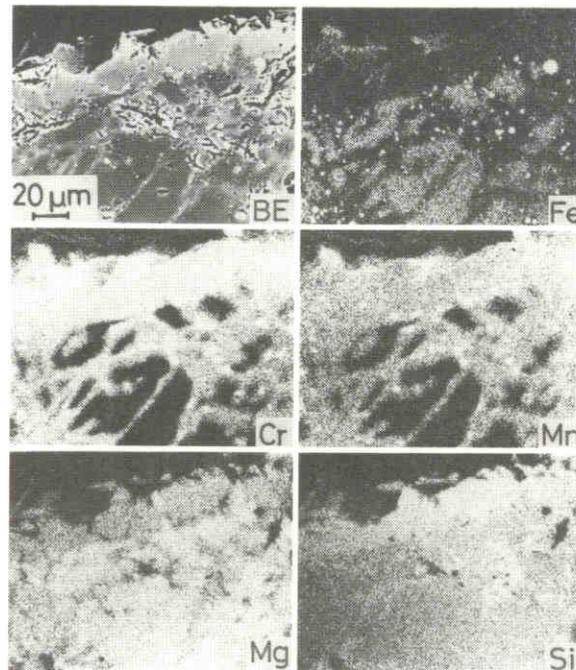


図2-31 12%クロム鋼と反応させたオリビンサンド鑄型のEPMA分析結果(拡大)

高マンガン鋼の場合にも、オリビンサンド中の橄欖石^{*}はそれほどMnと反応せず、蛇紋石であった部分と主として反応した¹¹⁶⁾。高クロム鋼との場合にも、橄欖石はCr、Mnとは比較的反応しにくいようであり、蛇紋石であった部分と主として反応している。前述したように、図2-27～図2-29の連続層の下部、すなわち溶湯の影響をほとんど受けていない領域と連続層とは未反応オリビンサンドの充填密度が全く異なり、この連続層は橄欖石の表面と蛇紋石であった部分^{**}がCr、Mnとの反応により軟化あるいは熔融して、溶湯との界面に固体オリビンサンドとともに充填密度の高い層を形成し、ペネトレーション等の焼着を防止している。

3. 2 オリビンサンドとオーステナイト型ステンレス鋼との金属-鋳型反応

高クロム鋼中のCr並びに少量含有元素であるMnが焼着防止に寄与していることから、同様な割合でCr及びMnを含有しているフェライト型、マルテンサイト型のステンレス鋼に対しても、同様の焼着防止効果を期待できる。本節では、CrのほかにNiを含有するオーステナイト型ステンレス鋼との金属-鋳型反応を検討するため、金属試料にはSUS304を用いた。

図2-32に、SUS304と反応させたオリビンサンド鋳型の断面を示す。この場合にも焼着は全く認められず、冷却後金属と鋳型は容易に分離した。溶湯との界面には高クロム鋼の場合よりやや厚い1~2mm程度の連続層が形成されている。図2-32中に丸印で囲んだ部分のEPMAによる組成像を図2-33に示す。この組成像の中では、連続層の界面側が特に白く、反応相が多いことがわかる。界面から離れた場所でも、砂粒子の連結部等に白い反応相が存在している。この場合にも、連続層が完全に溶融して形成されたものではなく、固体オリビンサンドの充填密度の高い連続層が形成されたことが

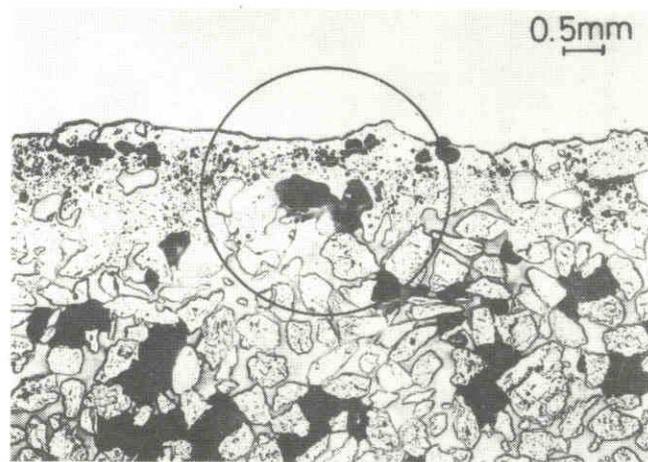


図2-32 SUS304と反応させたオリビンサンド鋳型の断面

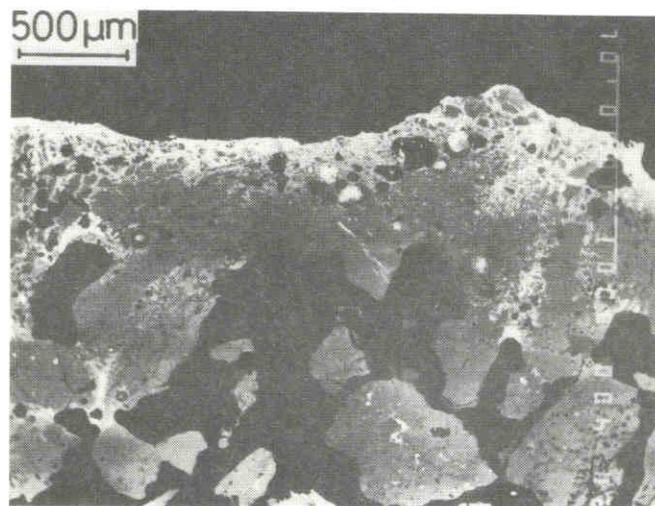


図2-33 SUS304と反応させたオリビンサンド鋳型の組成像

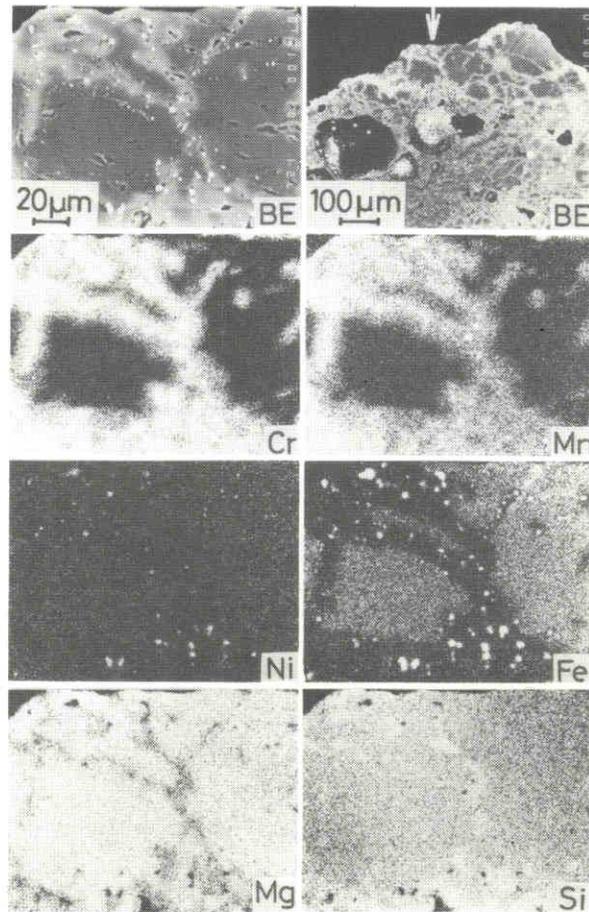


図 2-34 SUS304と反応させたオリビンサンド鑄型のEPMA分析結果

わかる。図 2-34 に示す低倍率組成像を添えたEPMA分析結果から、SUS304溶湯と反応させたオリビンサンド鑄型中のNi検出強度は弱く、反応相からは主としてCrとMnが検出された。すなわちオーステナイト型ステンレス鋼の場合にも、Ni含有量に関係なく、高クロム鋼との場合とほぼ同様の作用により、焼着防止効果が得られた。

3.3 けい砂と高クロム鋼との金属-鑄型反応

図 2-35、図 2-36 にそれぞれ12%クロム鋼、25%クロム鋼と反応させたけい砂鑄型の断面を示す。これらの鑄型も、前述のオリビンサンドの場合と同様、約40 s 反応¹¹⁶⁾させたものであるが、冷却後のけい砂鑄型は崩壊しやすく、鑄型の採取には細心の注意を払った。12%クロム鋼と反応させた場合にも、鑄型の界面付近をほとんど壊すことなく分離できたが、連続層は25%クロム鋼との場合だけに認められた。7%クロム鋼と反応させたけい砂鑄型は、剝離作業中に大部分が崩壊し、一部は金属表面に付着したままで、鑄型としては採取できなかった。

12%クロム鋼並びに25%クロム鋼と反応させた場合には、金属側に砂粒の巻き込みは全く認められなかった。図 2-35 の12%クロム鋼との界面には、前述の様に連続層は認められないが、剝離作業時に

は、鑄型表面に厚さ0.1mm程度と見られる2～3mm角のスケール状皮膜の散在が認められた。図2-37に、けい砂が一部付着した7%クロム鋼の断面のEPMAによる低倍率組成像を添えた鑄型の分析結果を示す。組成像の上部の真っ白い部分が金属、灰色の粒子がけい砂であり、金属-鑄型界面並びにけい砂の連結部に見える中間色の部分が、反応生成物である。図2-37から、一部の砂粒がこの反応生成物によって連なっていること並びに一部の砂粒が金属中に巻き込まれていることがわかる。この反応生成物からは、SiのほかにCr、Mnと若干のFeが検出され、主として7%クロム鋼中のCr、Mnがけい砂と反応して生じたものである。

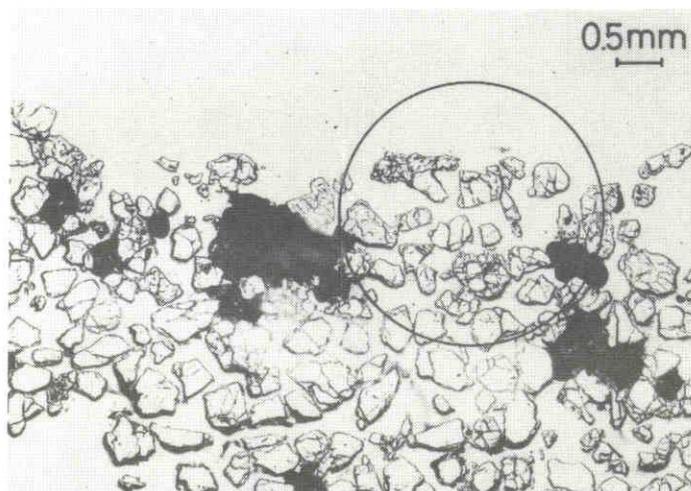


図2-35 12%クロム鋼と反応させたけい砂鑄型の断面

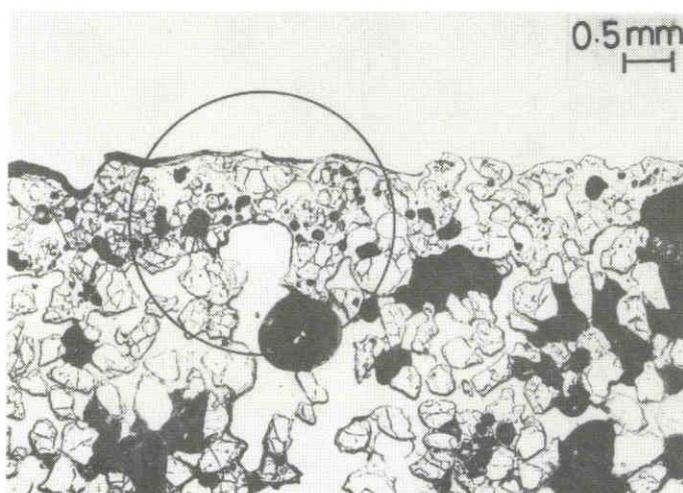


図2-36 25%クロム鋼と反応させたけい砂鑄型の断面

図2-35、図2-36に丸印で囲んだ部分のEPMA分析結果を、それぞれ図2-38、図2-39に示す。12%クロム鋼と反応させた鑄型の一部は、反応生成物によりけい砂が連なっているが、界面に固体けい砂の充填密度の向上は認められない。25%クロム鋼との場合には、未反応けい砂が反応生成

物により周囲を囲まれて連続層を形成し、オリビンサンドの場合と同様、固体けい砂の充填密度が下層よりも高くなっている。

鑄鋼のCr含有量の増加とともに反応生成物中のCr、Mnの検出強度が増大し、反応相も増加し、その結果、25%クロム鋼の場合にだけ、界面に連続層が形成された。本実験は、高クロム鋼用の鑄型として

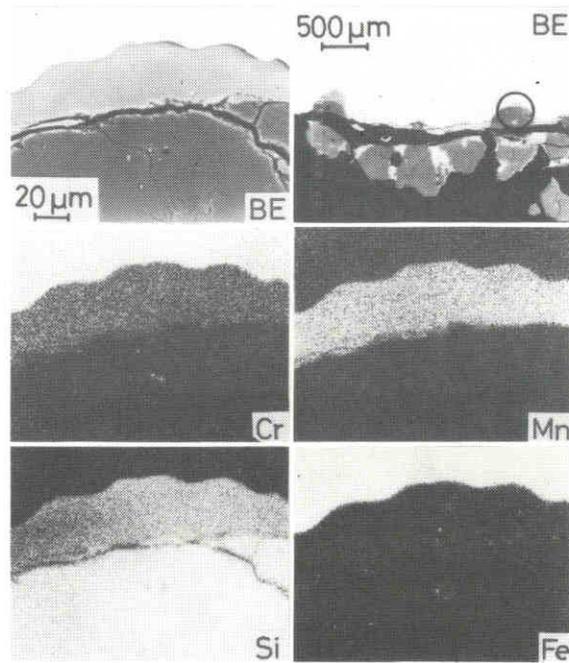


図 2 - 3 7 7%クロム鋼と反応させたけい砂鑄型のEPMA分析結果

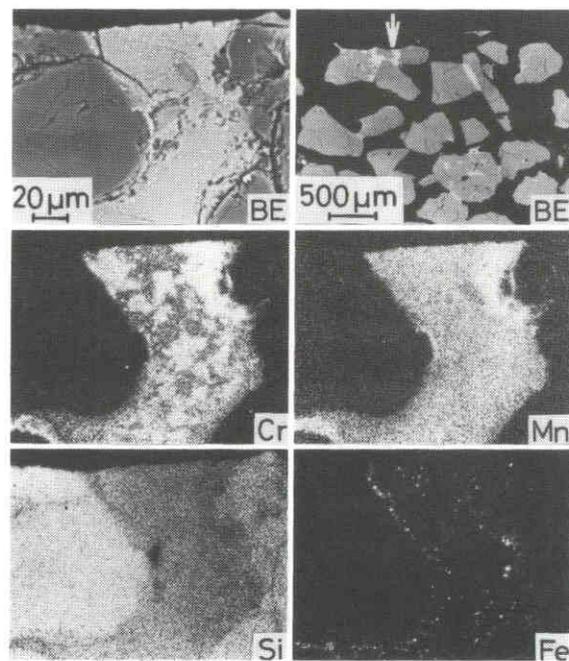


図 2 - 3 8 12%クロム鋼と反応させたけい砂鑄型のEPMA分析結果

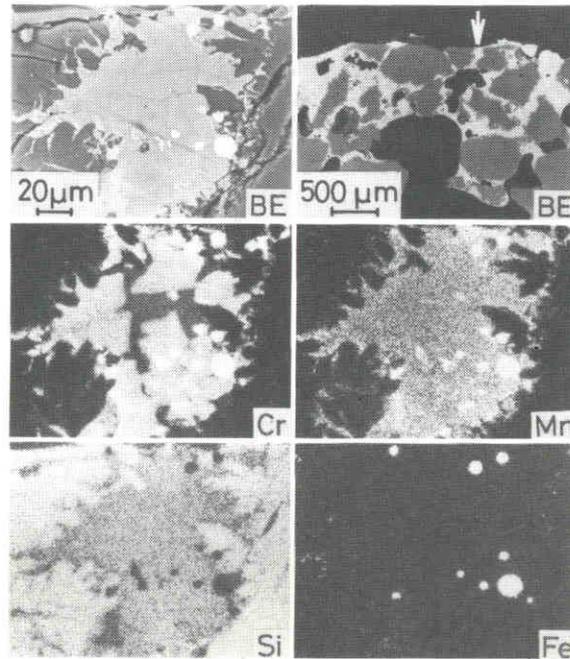


図 2 - 3 9 25%クロム鋼と反応させたけい砂鋳型のEPMA分析結果

も12%程度以下のCr含有量の場合には、けい砂よりもオリビンサンドの方が優れていることを示唆している。しかし、実際の鋳物のように単重がkgのオーダーを越えれば、反応時間も長くなり、Cr、Mnの揮発量並びに反応相も増加することが見込まれ、本実験で7%クロム鋼に見られたような焼着は、減少することが見込まれる。

3. 4 けい砂とオーステナイト型ステンレス鋼との金属-鋳型反応

図 2 - 4 0 に S U S 304 と反応させたけい砂鋳型の断面を示す。この場合にも焼着は全く認められず、冷却後金属と鋳型は容易に分離した。反応後のけい砂鋳型が崩壊しやすかったのは、高クロム鋼との場合と同様であり、採取には細心の注意を要した。金属との界面には連続層が形成されているが、オリビンサンドの場合よりも薄い。図 2 - 4 0 中に丸印で囲んだ部分のEPMAによる低倍率組成像を添えた分析結果を、図 2 - 4 1 に示す。低倍率組成像から、この場合にも、砂粒が完全に溶融したのではなく、反応相を媒介として界面に固体けい砂の充填密度の高い連続層が形成されて、焼着防止に寄与していることがわかる。反応相中には図 2 - 3 4 の場合と同様、けい砂の成分の他には S U S 304 中の Cr と Mn が主として検出され、Ni、Feの検出強度は低かった。

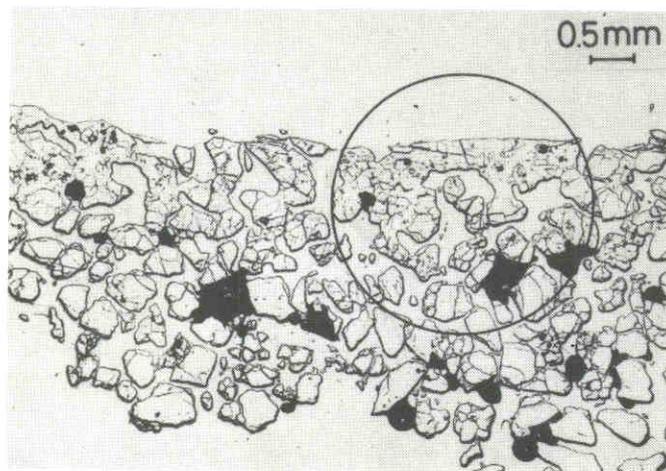


図 2 - 4 0 SUS304と反応させたけい砂鑄型の断面

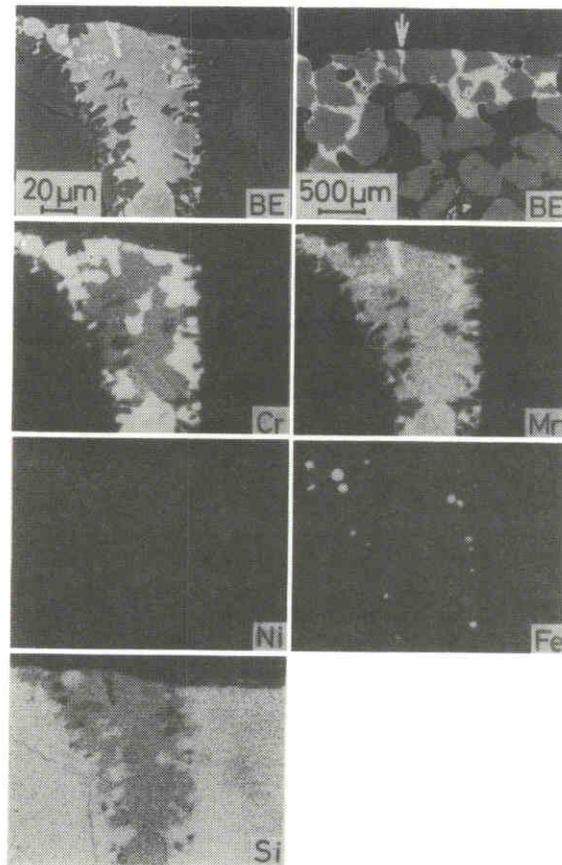


図 2 - 4 1 SUS304と反応させたけい砂鑄型のEPMA分析結果

4. 結言

溶湯重量約10gを用いた実験で、オリビンサンドは、高クロム鋼並びにオーステナイト型ステンレス鋼用鑄型として用いられても、けい砂と同等あるいはそれ以上の優れた耐焼着性を示した。高クロム鋼並びにオーステナイト型ステンレス鋼組成中、主としてCrとMnがオリビンサンド或はけい砂の表面と

反応し、これら砂粒の表面が熔融或は軟化して、界面に固体砂粒の充填密度が高い連続層を形成する。この連続層が、ペネトレーション等を防ぎ、冷却後は金属と容易に分離したため、焼着が防止された。

オリビンサンド中の橄欖石は、これらの金属中のCrやMnと特に反応しやすいわけではなく、橄欖石の内部からは溶湯中の成分はほとんど検出されなかった。けい砂は多量のMnとは容易に反応相を形成する¹¹⁶⁾が、Crとはそれほど反応せず、オリビンサンドと同様の機構により、焼着防止の効果が得られた。

* オリビンサンドは橄欖岩を破碎して造粒したものである¹²³⁾。橄欖岩は主として橄欖石と若干の蛇紋石とで構成され、四国産オリビンサンドには蛇紋石が網目状に入っているものがある¹²⁴⁾。

** 蛇紋石は、約800℃で橄欖石に構造転移し¹²⁵⁾、OH基のぬけたあとに空間が残る。

総 括

緒論では耐熱鋳鋼の耐熱性向上に対する研究とオリビンサンドを鋳型材に使用時の焼着防止効果を展望し、本研究の目的とその位置づけを行った。

第一編、第一章では、クリンカ焼成炉で使用されたオーステナイト型Fe-25Cr-12Ni鋳鋼の冷却板と実験室での酸化現象を検討した。その結果、実操業冷却板はクリンカによる摩耗を受けない場合には、表面から順にFe₂O₃相、Cr₂O₃相、Fe-Ni合金相を層状に形成し、粒界に生じた割れ目以外には内部酸化は生じないが、クリンカによる摩耗を蒙る場合には、これらの相が混在し、内部酸化が激しい。実操業冷却板の酸化物には、周辺からSが検出され、いわゆるsulfidationモデルが適用できると推測される酸化物と、周辺からほとんどSが検出されない酸化物がある。大気中の酸化によって形成された酸化物の種類はRE添加の有無によって変化しないが、RE添加により酸化皮膜が改善される。クリンカ中のSは酸化皮膜中を拡散しにくいことがわかった。

第一編、第二章では、熱天秤による耐熱性の迅速比較法について検討した。そして定速加熱酸化試験から得られた累積重量増加曲線を微分することにより、およその耐熱性の比較と使用可能温度範囲が推定できた。この微分結果をもとに高温加熱酸化試験を行えば、非摩耗条件下での耐熱性の比較と使用温度限界の迅速な決定ができた。クリンカが共存しない場合、RE添加は1,100℃以下の温度で本耐熱鋳鋼の耐酸化性を向上させたが、1,200℃以上の温度では逆に内部酸化が促進し、耐酸化性を著しく低下さす。非摩耗条件下では0.2%のRE添加で耐酸化性向上効果が得られた。Co基合金の耐酸化性は、noREと類似しているが、1,100℃以下ではやや優れ、RE添加材よりも耐酸化性が劣っているが、1,200℃ではこれらよりも良好であった。

第一編、第三章では、クリンカによる加速酸化作用を熱天秤により検討した。その結果Fe基合金に対してもCo基合金に対しても、クリンカの加速酸化作用が明らかになり、重量増加の検出温度が約200℃早まり約700℃となった。RE添加材はクリンカ塗布の有無にかかわらず酸化速度変化の温度に差異はなかったが、noREとCo基合金ではクリンカの塗布によって酸化速度変化の温度が変わり、無塗布時のデータからクリンカ塗布時の挙動を推測できなかった。1,000℃まで5回までの熱サイクル酸化ではFe基合金は酸化物との密着性が悪かったが、Co基合金は安定で熱サイクルのたびに酸化物層の厚みが増し、重量増加が少なくなった。摩耗を伴わない、クリンカと単に接触しているだけの恒温酸化では、Fe基合金はCo基合金よりも優れ、Fe基合金の中でも1.0REが最も優れていた。しかし、これでもなお実操業データとこれらの実験値から計算される寿命予測との差が大きいことが明らかになった。

したがって第一編、第四章では、前章まで摩耗を伴わない酸化を取り扱ったのに対して、クリンカによる摩耗条件下での酸化について検討した。その結果、クリンカによる摩耗条件下の高温腐食は酸化形態並びに消耗量が実操業条件下に近く、実操業データから得られた耐熱性の優劣と一致する結果が得られ耐熱性の比較法として有効であることが明らかになった。特に大気中、1,100℃で摩耗酸化させた場

合には実操業のうち最も過酷な条件下での耐熱性を比較できる。Fe基合金に対するRE添加による耐熱性向上効果は常に認められた。しかし、クリンカ共存の有無、被摩耗作用の有無等条件が異なれば最適添加量が異なることが明らかとなった。クリンカによる摩耗を蒙る場合には1.0%よりも0.2%の添加の方が耐熱性向上効果がすぐれていた。Co基合金は1,000℃ではFe基合金よりも耐熱性が低かったが、1,100℃では逆にFe基合金よりも耐熱性がすぐれ、温度により耐熱性の優れた材料が異なることが明らかになった。アルミナ溶射皮膜は摺動摩耗を伴う加速酸化に対して著しい耐熱性向上効果が認められた。

第二編、第一章では、四国産オリビンサンドの鉱物組成、被破碎性、強熱減量、耐火度等について検討した。オリビンサンドは蛇紋化した部分が弱く優先的に破碎され、強熱減量の主因も蛇紋石であることを明らかにした。四国産オリビンサンドの耐火度は1,825℃と高いことを明らかにした。

第二編、第二章では、オリビンサンド及びけい砂と高マンガン鑄鋼との界面反応を微視的に検討した。オリビンサンド中の主成分である橄欖石は熔融高マンガン鋼とはほとんど反応せず、主として蛇紋石であった部分が反応し、界面に固体充填密度の高い半熔融層を形成して焼着を防止する。一方けい砂は熔融高マンガン鋼と容易に反応し、界面に $2\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$ を形成することを明らかにした。

第二編、第三章では、オリビンサンド及びけい砂と低炭素鋼との界面反応を検討した。その結果、オリビンサンドは高マンガン鋼だけでなく、低炭素鋼用鑄型としてもけい砂より優れ、表面にMnコーティングを施した場合には焼着を完全に防止することを明らかにした。

第二編、第四章では、オリビンサンド及びけい砂と高クロム鋼、オーステナイト型ステンレス鋼との界面反応を検討した。その結果、これらの鑄鋼用鑄型としてもオリビンサンドはけい砂と同等あるいはそれ以上の優れた耐焼着性を示した。高クロム鋼並びにオーステナイト型ステンレス鋼組成中、主としてCrとMnがオリビンサンドあるいはけい砂の表面と反応しこれら砂粒の表面が熔融あるいは軟化して、界面に固体砂粒の充填密度が高い連続層を形成し、この連続層がペネトレーション等を防ぎ、冷却後は金属と容易に分離したため焼着が防止されることが明らかになった。

以上のように耐熱鋼の各種の高温酸化と各種鑄鋼に対するオリビンサンド並びにけい砂の金属-鑄型反応を検討した。その結果各種の酸化条件で材料の評価方法が異なることが分かった。また摺動摩耗を伴う高温酸化に対する評価法を確立し、その結果セラミック溶射が著しい寿命延長効果があると認められた。鑄型反応の検討結果では各種鑄鋼に対してオリビンサンドの耐焼着性が優れていることを明らかにした。

謝 辞

本研究の遂行並びに本論文の作製にあたり、終始懇切なる御指導と御鞭撻を賜わった名古屋大学教授工学博士上田倣完先生に深く感謝の意を捧げるとともに、本論文の不備な点のご指摘と御教示を賜わった、名古屋大学教授工学博士森一美先生、名古屋大学教授工学博士細井祐三先生に深く謝意を表します。

また鑄鋼試料の提供および分析を心良く引き受けて下さった大平洋特殊鑄造株式会社の皆様並びにオリビンサンドを提供下さった赤石オリビン株式会社の皆様に心からの感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) 田中：機械の研究, 30(1978), 10, 1149
- 2) 田中：機械の研究, 24, (1972), 1, 13
- 3) 田中：防食技術, 25(1976)4, 233
- 4) 田中：高温学会誌, 2(1976), 6, 294
- 5) 山崎：日本金属学会報, 18(1979), 4, 256
- 6) G.Y.Lai, M.F.Rothman, S.Baranou and R.B.Herchenroeder： Journal of Metals, (1983), July
- 7) 霜鳥, 逢坂：鉄と鋼, 69, (1983), 10, 1229
- 8) 西山：鉄と鋼, 69(1983), 10, 1257
- 9) 乙黒：金属, (1984), 4, 15
- 10) 赤松：金属, (1984), 4, 33
- 11) 原田：材料, 31(1982), 349, 999
- 12) 大平洋特殊鑄造KKよりの私信1.
- 13) 中山, 渡辺：日本金属学会誌, 31(1967), 4, 385
- 14) 深瀬, 遅沢, 根本：日本金属学会誌, 33(1969), 1, 40
- 15) 深瀬, 遅沢, 根本：日本金属学会誌, 33(1969), 1, 46
- 16) 天野, 矢島, 木村, 斉藤：防食技術, 24(1975), 1, 19
- 17) 斉藤, 桐生, 田辺, 天野, 矢島：高温学会誌, 1(1975), 1, 46
- 18) 斉藤, 桐生, 木村, 天野, 矢島：日本金属学会誌, 39(1975), 11, 1110
- 19) A.Raman：Z.Metallkde., 67(1976), 11, 780
- 20) 天野, 矢島, 斉藤：日本金属学会誌, 41(1977), 10, 1074
- 21) 永井, 村井, 三谷：日本金属学会誌, 42(1978), 8, 756
- 22) 永井, 村井, 三谷：日本金属学会誌, 42(1978), 12, 1138
- 23) 永井, 村井, 岡林, 三谷：日本金属学会誌, 43(1979), 6, 479
- 24) 斉藤：鉄と鋼, 65(1979), 7, 747
- 25) E.Bullock, C.Lea and M.McLean：Metal Science, (1979), June, 373
- 26) H.Nagai, T.Murai and H.Mitani：Trans.JIM, 20(1979), 442
- 27) 庄司, 秋山, 私市, 永利：鉄と鋼, 66(1980), 9, 1333
- 28) E.Tsuji：Metallurgical Trans.A, 11A(1980), Dec., 1965
- 29) A.Gala and W.Schneidler：Werkstoffe und Korrosion,32(1981), 528
- 30) D.Delaunay and A.M.Hunts：Journal of Materials Science, 17(1982), 2027
- 31) 永井, 岡林, 藤井, 庄司：粉体および粉末冶金, 30(1983), 2, 70

- 32) D.J.Baxter, R.T.Derricot and R.C.Hurst : *Werkstoffe und Korrosion*, 34(1983)446
- 33) Y.Okanda, M.Fukusumi, S.Nenno and J.B.Newkirk : *Metallurgical Trans.A*, 14A(1983), Oct., 2131
- 34) 永井 : *鉄と鋼*, 70(1984), 11, 1523
- 35) D.J.Baxter, R.C.Hurst and R.T.Derricott : *Werkstoffe und Korrosion*, 35(1984), 266
- 36) J.L.Pandey, S.Prakash and M.L.Mehta : *Materials Technology*, 56(1985), 12, 633
- 37) 近崎, 添野, 福井, 大高 : *鉄と鋼*, 69(1983), 8, 1014
- 38) B.Lustman : *Trans.AIME*, 188(1950), Aug., 995
- 39) P.Kofstad : *Acta Chem.Scand.*, 12(1958), 4, 701
- 40) J.W.Boyes : *Iron and Steel*, (1966), Mar., 102
- 41) C.S.Tedmon, Jr. and A.U.Seybolt : *Corrosion Science*, 8(1968), 125
- 42) 山脇, 水戸, 菅野 : *日本金属学会誌*, 39(1975), 11, 1105
- 43) 新居 : *防食技術*, 26(1977), 7, 389
- 44) 池, 岡部, 辻 : *日本金属学会誌*, 42(1978), 5, 509
- 45) A.F.Smith : *Werkstoffe und Korrosion*, 30(1979), 100
- 46) P.W.Wood : *METALLURGIA*, (1979), Feb., 105
- 47) J.G.Fountain, G.C.Wood and F.H.Stott : *Werkstoffe und Korrosion*, 30(1979), 536
- 48) C.Lea : *Metal Science*, (1979), May, 301
- 49) A.Atkinson, R.I.Taylor and P.D.Goode : *Oxidation of Metals*, 13(1979), 6, 519
- 50) 池, 岡部 : *日本金属学会誌*, 43(1979), 12, 1120
- 51) 米岡, 山脇, 菅野 : *日本金属学会誌*, 43(1979), 12, 1144
- 52) 武井, 新居 : *日本金属学会誌*, 44(1980), 6, 603
- 53) H.C.Bhedwar, R.W.Heckel and D.E.Laughlin : *Metallurgical Trans.A*, 11(1980), Aug., 1303
- 54) F.Viani and F.Gesmundo : *Corrosion Science*, 20(1980),541
- 55) 富士川, 村山, 藤野, 諸石, 庄司 : *鉄と鋼*, 67(1981), 1, 159
- 56) 富士川, 村山, 藤野, 諸石 : *鉄と鋼*, 67(1981), 1, 169
- 57) H.Okabe : *Japanese Journal of Applied Physics*, 20(1981), 3, 543
- 58) 池, 岡部, 辻 : *日本金属学会誌*, 46(1982), 5, 546
- 59) 鈴木, 松原, 林 : *日本金属学会誌*, 46(1982), 6, 651
- 60) 成田, 木村, 西田 : *日本金属学会誌*, 46(1982), 8, 792
- 61) 岡部, 池, 辻 : *日本金属学会誌*, 46(1982), 10, 1004
- 62) 池田, 新居 : *日本金属学会誌*, 47(1983), 3, 191
- 63) P.Nanni, F.Gesmundo and M.MacLean : *Z.Metallkde*, 74(1983), 3, 138

- 64) D.Gan : Metallurgical Transactions A, 14A(1983),July, 1518
- 65) 富士川 : 鉄と鋼, 70(1984), 11, 1541
- 66) T.L.Jungling and R.A.Rapp : Metallurgical Trans.A, 15A(1984), Dec., 2231
- 67) G.R.Rundell : Metal Progress, (1985), May, 51
- 68) E.L.Simons, G.V.Browning and H.A.Liebhafsky : Corrosion, 11(1955), Dec., 505
- 69) N.S.Bornstein and M.A.DeCrescente : Trans. of the Metallurgical Soc. of AIME, 245(1969), Sep., 1947
- 70) N.S.Bornstein and M.A.DeCrescente : Corrosion NACE, 26(1970), 7, 209
- 71) J.A.Goebel and F.S.Pettit : Metallurgical Trans., 1(1970), July, 1943
- 72) J.A.Goebel and F.S.Pettit : Metallurgical Trans., 1(1970), Dec., 3421
- 73) N.S.Bornstein and M.A.DeCrescente : Metallurgical Trans., 2(1971), Oct., 2875
- 74) C.J.Spengler and R.Viswanathan : Metallurgical Trans., 3(1972), Jan., 161
- 75) J.A.Goebel, F.S.Pettit and G.W.Goward : Metallurgical Trans., 4(1973), Jan., 216
- 76) 山崎 : 防食技術, 27(1978), 2, 77
- 77) T.Huang, E.A.Gulbransen and G.H.Meier : J. of Metals, (1979), Mar., 28
- 78) 川上, 後藤, ラップ, 梶山 : 鉄と鋼, 65(1979), 7, 811
- 79) M.Loudjani, J.C.Pivin, C.Roques—Carmes, P.Lacombe and J.H.Davidson : Metallurgical Transactions A, 13(1982), July, 1299
- 80) 西田 : 日本金属学会報, 21(1982), 9, 696
- 81) K.L.Luthra : Metallurgical Transactions, 13A(1982), Oct., 1843
- 82) K.L.Luthra : Metallurgical Transactions, 13A(1982), Oct., 1853
- 83) 坂井, 田辺, 鈴木, 吉田 : 鉄と鋼, 69(1983), 8, 1006
- 84) 西, 品田, 荒木 : 鉄と鋼, 69(1983), 9, 1198
- 85) A.U.Malik and S.Ahmad : Z. Metallkde., 74(1983), 12, 819
- 86) R.A.Rapp : Metallurgical Transactions A, 15A(1984), May, 765
- 87) 富士川,志田 : 材料, 33(1984), 370, 787
- 88) 品田, 西 : 日本金属学会誌, 49(1985), 11, 995
- 89) O.Kubaschewski, E.Ll.Evans and C.B.Alcock : Metallurgical Thermochemistry, Pergamon Press, New York, (1958)
- 90) B.Lustman : Trans. AIME, 188(1950), 8, 995
- 91) 上田, 谷 : 鋳物, 53(1981), 1, 20
- 92) 森岡, 久松, 笛木, 下平, 大谷 : 鉄鋼腐食科学(朝倉書店), (1972)
- 93) 上田, 森, 谷 : 鋳物, 55(1983), 3, 143

- 94) 本間：防食技術, 25(1976), 4, 251
- 95) 片, 本間, 高桑：日本金属学会誌, 47(1983), 8, 663
- 96) H.E.Evans and R.C.Lobb：Corrosion Science, 24(1984), 3, 209
- 97) 上田, 谷：鑄物, 56(1984), 8, 479
- 98) 大平洋特殊鑄造KKよりの私信2.
- 99) 森, 谷：鑄物, 51(1979), 2, 99
- 100) 石橋, 平岡, 東浜, 浜田, 岩田, 高橋, 檜垣：愛媛県地下資源資料, (9-1), (1974), 25
- 101) 森, 谷：鑄物, 51(1979), 10, 592
- 102) 宮久：愛媛県地下資源資料, (9-2), (1974)
- 103) 山本, 岩掘, 米倉, 中村：鑄物, 51(1979), 6, 333
- 104) (社)日本鑄物協会編：鑄鋼の焼着防止に関する研究, (日本鑄物協会), (1977)
- 105) 森, 谷：鑄物, 54(1982), 6, 396
- 106) A.N.Nesmeyanov：Vapour Pressure of the Chemical Elements, (Elsevier Publishing Company), (1963)
- 107) R.Hultgren, P.D.Desai, D.T.Hawkins, M.Gleiser and K.K.Kelley：Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys, (American Society for Metals), (1973)
- 108) 蓑輪：名工試報告, 8(1959), 7, 497
- 109) O.Kubashewski and C.B.Alcock：Metallurgical Thermochemistry, (Pergamon Press), (1979)
- 110) 二木, 富田, 春日井：現代鑄造, 4(1959), 2, 102
- 111) 西：鑄物技術講習会テキスト, (日本鑄物協会東海支部), (1965)
- 112) 鑄物技術講座編集委員会：普通鑄型(日刊工業新聞社), (1969), 130
- 113) F.P.Glasser：American Journal of Science, 256(1958), 6, 405
- 114) 鑄物技術講座編集委員会：鋼鑄物(日刊工業新聞社), (1970), 237
- 115) 小林：鑄物, 31(1959), 7, 674
- 116) 森, 谷：鑄物, 53(1981), 6, 319
- 117) R.Hultgren, P.D.Desai, D.T.Hawkins, M.Gleiser, K.K.Kelley and D.D.Wagman：Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements, (American Society for Metals), (1973)
- 118) 例えば、千々岩：鑄造工学, (朝倉書店), (1970), 194
- 119) 森, 谷：鑄物, 53(1981), 10, 565
- 120) H.W.Dietert：A.F.S. Trans., 60(1952), 1
- 121) G.S.Schaller：A.F.S. Trans., 62(1954), 558
- 122) R.G.Powell and H.F.Taylor：A.F.S. Trans., 66(1958), 403
- 123) 渡辺, 沢村, 宮久：日本地方鋳床誌 四国地方, (朝倉書店), (1973)

124) 吉木：耐火物工学, (技報堂), (1968)

125) 吉木：鋳物工学, (技報堂), (1968)