色を起した試片からは明瞭な回折像は得られず、その表面は amorphous な状態かあるいは非常に微細な結晶質の状態にあると考えられる。これに反して沸騰蒸留水に浸せきした試料は明らかに boehmite の生成を示している。沸騰水中での boehmite 生成は Harrington, Nelson⁷⁾; Bryan⁸⁾ および Hart⁹⁾ らが認めており、その構造については $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ および $\gamma\text{-AlO(OH)}$ とする2説がある。

5. 結 論

沸騰水による Al の変色現象を確認しその機構を探る目的で実験を行った。結果を要約すると次のようになる。

Al および Al 合金は井水中でいずれも gray ないし dark gray に変色する。しかしこの井水をいったん蒸留するともはや変色することはない。常温空气中で Al 表面に生成される酸化膜は変色を妨げない。変色は約 70°C 付近より起り、その程度は温度の上昇するほどいちじるしくなる。沸騰井水中では 10 min 前後より変色し、40~50 min である黒さに到達する。

変色は井水中に含まれる物質の Al 表面への吸着によって起ると考えられる。一定量の井水に新しい試片を浸せきする操作を繰返すと遂に変色しなくなるが同時に浸せきする試片数を非常に増しても変色がみられる。

また変色は中性またはアルカリ性の範囲で起る。変色

を起す井水も酸または塩の添加により酸性となると変色しない。

蒸留水に Mg, Ca, Na, Fe など数種の塩をそれぞれ単独に加えても変色は起らない。変色は塩類相互の作用が重要な影響を持つと考えられる。

終りに臨み御指導を賜った阪大教授多賀谷正義博士に感謝する。なお試料作製ならびに実験遂行に御援助を賜った大阪アルミ製作所・昭和アルミ製作所および大同軽金属の各社に感謝する。(1958. 1. 28 受理)

文 献

- (1) J. Czocharlski, Z. Metallk., **12**, 430 (1920)
- (2) 佐々木恒孝, 鮫島実三郎, 日本化学会誌, **56**, 1353 (昭10)
- (3) J. Fischer and W. Geller, Z. Metallk., **30**, 192 (1938)
- (4) Altenphol, Aluminium, **29**, 361 (1953); **31**, 10 (1955)
- (5) 国本, 池田, 西邑, 軽金属, No. 7, 59 (1953); No. 8, 64 (1953)
- (6) 潮田, 吉村, 伊藤, 原田, 軽金属, No. 13, 67 (1954)
- (7) Harrington and Nelson, AIME; 7 (1940) T. P. 1158
- (8) J. M. Bryan, J. Soc. Chem. Ind., (London) **69**, 169 (1950)
- (9) R. K. Hart, Trans. Faraday Soc., **50**, 269 (1954)

光 輝 焼 入 油 に つ い て (第2報)

焼入油による鋼材表面の変色の原因について

多賀谷正義*・田村今男*

On Bright Quenching Oil

(2) Causes of Tarnish of Steel Surface by Quenching Oil during Bright Quenching.

Masayoshi TAGAYA*, Imao TAMURA*

The surfaces of steels (Cr-Mo-carburized steel) quenched into several kinds of oil in argon gas atmosphere were studied by electron diffraction method. In many cases, oxide in the form of Fe_3O_4 or $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ is found on the surface of steel specimens quenched into oil. FeS is, however, found in case of 90-turbine oil containing 1%-dibenzyl-disulfide. On the other hand, the diffraction pattern could not be taken on account of adhesion or scorching of organic matters in oil to steel specimen. After all, the causes of tarnish or discoloration of steel surface may be scorching of organic matters or formation of oxide or sulfide. Oxide is produced owing to the existence of oxygen dissolved or combined in oil. If sulfur is present in oil, oxidation is so much accelerated that steel surface is tarnished even if oxygen is too little to act as the cause of tarnish. The effect of sulfur changes according to the chemical activity of sulfur compounds. Thus, sulfide is produced under the existence of the active compounds like dibenzyl-disulfide.

* 大阪大学工学部 (大阪市都島区東野田町) Osaka University, Faculty of Eng.

1. 緒 言

第1報¹⁾において述べたように鋼材の光輝焼入に際して、鋼材表面は油のために変色し本来の光輝焼入の目的を果すことのできない場合が多い。

そして油の種類によつて * は規格による

てそれぞれその光輝度および色調に相違があるが、その原因については不明な点が多い。前報告¹⁾の結果によると、テンパーカラーを示すことが多いから、油中に微量に存在する酸素が最大の原因であると考えられる。A. G. Hotchkiss および H. M. Webber²⁾ も鋼の酸化物が鋼表面に生成されていると言っている。ただし実証はしていない。また油中の樹脂成分あるいは油サイなどの焼付きによって鋼は光輝度を全く失ってしまうことは明らかである。それ故酸素による酸化物の生成と有機物の焼付きが主な原因であろうと考えられる。しかしこの他に油中のイオウも大きな役割を果していると考えられる。たとえば硫酸精製した油の光輝性がすぐれていない。

本報においては鋼表面にいかなる化合物が生成されているかを主として電子廻折法によって研究し簡単な考察を行った。

2. 供試油および実験方法

供試油としては第1表に示す油を用いた。ナタネ油は油脂の代表として用いた。110-ダイナモ油および流動パラフィン^{*}は硫酸精製油であり、光輝性は好ましくない。90-タービン油は溶剤精製(デュオ・ソール法)したもので光輝性がすぐれているので90-タービン油そのものは研究の対象とせず、これに対する硫黄の影響を研究するために石油スルホン酸ソーダ($R-SO_3Na$)、チオ尿素($NH_2 > CS$) およびジベンジルジサルファイド($\text{C}_6\text{H}_5-CH_2-S_2-CH_2-C_6\text{H}_5$)を各1%添加した油をつくりそれを供試油として用いた。これらの油試料は光輝焼入直前に第1報¹⁾で述べた真空処理を行って空気および水分を除いた。また酸素の影響をしらべるために真空処理した90-タービン油に酸素ガスを5min間吸込んで酸素を飽和させ、ただちに焼

第1表 供試油の性質

油名	油番号	酸 価	ケン化価	ヨウ素価	粘 度 (レッドウッド秒)		引火点 ℃	比 重 d ₁₅ ¹⁵
					30°	50°		
ナ タ ネ 油	151	1.54	180.0	98.0	281	142	220	0.910
110-ダイナモ油	168	0.115	—	—	300	105	197	—
流動パラフィン*	208	—	—	—	~85	>45	>150	—
90-タービン油	184	0.066	1.17	3.13	210.2	95.0	192	0.880

入に供した。

光輝焼入方法は前報と全く同様であるが、炉内ガスとして水素を用いず、そのかわりアルゴンガスを用いた。

鋼試片としては前報と同様に浸炭済の Cr-Mo-肌焼鋼(SH 95)を用いた。焼入後の試片は石油ベンジン、ベンゾールでよく洗浄した後さらにベンゾールで煮沸洗浄し、ガラス管中にアルゴンを満しその中に封入保存した。このような洗浄をよく行った理由は鋼表面に吸着している油分子および付着あるいは焼付いている有機物質を除去しなければ電子廻折像を得ることができないからである。

電子廻折装置は日立製作所製 ED-A 型 5114 (1951) を使用し、加速電圧は 40 kV、有効カメラ距離 250 mm である。写真乾板は富士プロセスを用い露出は 5~10 sec である。試片の先端に MgO (標準試料) を付着させ、

- ①ナタネ油 ②110-ダイナモ油 ③流動パラフィン
④90-タービン油 ⑤90-タービン油に1%チオ尿素添加 ⑥90-タービン油に1%石油スルホン酸ソーダ添加
⑦90-タービン油に1%ジベンジルジサルファイド添加 ⑧酸素を飽和した90-タービン油 ⑨水

写真 1 試片の外観

第1図 本研究に用いた各試片の光輝度

はじめに MgO の像をとり、その後試片を水平に移動して鋼表面の廻折像を撮影した。 MgO の廻折像から波長 λ と有効カメラ距離 L の積 $L\lambda$ を試片ごとに決定し、各試片表面廻折像の間面距離 d を測定した。環の強度は最強環の強度を 1 として目測によって大略その比を求めた。このようにして求めた格子面間距離 d_{hkl} と強度比 I/I_1 をすでに X 線によって精密に測定されている種々な物質についての値と比較することにより鋼表面に生成されている物質を判定することが可能である^{3),4)}。比較のための数値としては久保氏の著書によった⁵⁾。これは X 線による値であるから強度比は必ずしも一致しない。光輝焼入の際表面に生成されると考えられるものは酸化物として FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 およびこれらの酸化物の Fe に Cr が置換されたもの、たとえば $FeO \cdot Cr_2O_3$ のような酸化物である。硫化物 FeS あるいは硫酸化物 $FeSO_4$ なども考えられる。

3. 実験結果

3-1 試片の光輝度

前記各種の油および水中に光輝焼入したときの $Cr-Mo$ -肌焼鋼試片の外観を写真 1 に示し、それらの光輝度を第 1 図に示す。水焼入（水道水）は比較のために示した。これらの試片の色調はナタネ油および 90-タービン油の場合、極めてわずかに黄色を呈し輝いている。110-ダイナモ油、流動パラフィンおよび 90-タービン油にチオ尿素および酸素を含む油および水はスミレ青色のテンパーカラーを示す。90-タービン油に石油スルホン酸ソーダを添加した油は比較的光輝性はよく 90-タービン油とほとんど同じである。わずかに青味を帯びている。90-タービン油にジベンジールジサルファイドを添加した油は紫を帯びた暗灰色で、軟かい感じのする粉状の化合物を作り光輝性は悪い。

3-2 標準試料 MgO の廻折像

各種油中に焼入した試片の電子廻折像

写真番号	油名	実験番号	$L\lambda$ ($\text{\AA}^2$)	生成物
2	MgO 廻折像の一例	57.2.20.4 C	14.403×10^7	MgO
3	ナタネ油	57.2.20.3 A	14.557×10^7	有機非晶質の付着
4	110-ダイナモ油	57.2.20.2 B	14.385×10^7	$FeO \cdot Cr_2O_3$
5	流動パラフィン	57.2.14.2 A	14.244×10^7	$FeO \cdot Cr_2O_3$
6	1%チオ尿素含有90-タービン油	57.2.20.5 B	14.510×10^7	$FeO \cdot Cr_2O_3$
7	1%スルホン酸ソーダ含有 90-タービン油	57.2.20.4 A	14.403×10^7	$FeO \cdot Cr_2O_3$
8	1%ジベンジールジサルファイド含有 90-タービン油	57.2. 6.5 A	14.632×10^7	FeS
9	酸素飽和 90-タービン油	57.2. 6.4 A	14.454×10^7	Fe_3O_4

第2表 110-ダイナモ油焼入試片の廻折環

測定値			既知の Fe_3O_4 の値	
I/I_1	γ_{hkl} (mm)	d_{hkl} ($\text{\AA}$)	I/I_1	d_{hkl} ($\text{\AA}$)
0.1	4.7	3.060	0.28	2.97
0.7	5.5	2.615	1.00	2.53
—	—	—	0.11	2.42
0.5	6.7	2.147	0.32	2.10
0.1	8.2	1.754	0.16	1.71
0.4	8.7	1.653	0.64	1.61
1.0	9.5	1.514	0.80	1.483
0.1	10.0	1.385	0.06	1.326
0.1	11.1	1.295	0.20	1.279
0.1	11.7	1.229	0.05	1.210
0.1	12.7	1.132	0.10	1.121

以下省略, $L\lambda = 14.385 \times 10^7 \text{\AA}^2$

金属マグネシウムを空気中で燃焼させその煙を測定する試片の先端に付着させて各試片ごとに MgO の廻折像をとって波長 (λ) と有効カメラ距離 (L) の積 ($L\lambda$) を測定した。一例をあげれば写真 2 のようである。この場合 $L\lambda$ は $14.403 \times 10^7 \text{\AA}^2$ となる。

3-3 ナタネ油の場合

ナタネ油中に光輝焼入した試片の廻折像は写真 3 のようである。試片の光輝度は非常にすぐれているが明瞭な環は得られなかった。これは表面に有機非晶質の薄層が吸着あるいは付着しているためであろう。このような有機物の付着を取除くために試片の洗浄に留意し、ベンゾールで煮沸する以外に電解洗浄および電子線照射などのいろいろな方法を構じたけれども廻折環を得ることはできなかった。

写真 2

写真 6

第3表 90-タービン油に 1% シベンジールシサル
ファイド添加油焼入試片の廻折環

測 定 値			既知の FeS の値	
I/I ₁	γ _{hkl} (mm)	d _{hkl} (Å)	I/I ₁	d _{hkl} (Å)
—	—	—	0.33	2.97
—	—	—	0.04	2.88
0.9	5.4	2.709	0.33	2.65
1.0	6.9	2.120	1.00	2.06
0.8	8.4	1.741	0.33	1.71
—	—	—	0.07	1.61
—	—	—	0.04	1.48
0.5	10.2	1.434	0.09	1.442
0.1	11.0	1.333	0.13	1.321
—	—	—	0.05	1.299
0.1	12.3	1.189	0.01	1.179

以下省略, Lλ=14.632×10⁷ Å²

3-4 110-ダイナモ油の場合

110-ダイナモ油中に光輝焼入した試片の電子廻折像は写真4のようである。この廻折像より面間距離 d_{hkl} を求めると第2表のようになる。これは既知の Fe₃O₄ の値と非常によく一致する。しかしながらわずかに測定値の方が大きい値を示している。これは試片表面に生成されている物質は Fe₃O₄ とほとんど同じものであるが、この試片には Cr を含んでいるために、おそらく Fe₃O₄ と同じスピネル型対称を有する FeO・Cr₂O₃ であろうと考えられる。Fe₃O₄ と FeO・Cr₂O₃ の区別は電子廻折環のみでは判定することはできない。これは化学分析によって確かめねばならないが試片表面はきわめて薄い層であるから、化学分析をするだけの試料を得ることは困難で

第4表 酸素を飽和した90-タービン油焼入試片
の廻折環

測 定 値			既知の Fe ₃ O ₄ の値	
I/I ₁	γ _{hkl} (mm)	d _{hkl} (Å)	I/I ₁	d _{hkl} (Å)
0.5	4.9	2.949	0.28	2.97
1.0	5.75	2.513	1.00	2.53
—	—	—	0.11	2.42
0.4	6.9	2.094	0.32	2.10
0.3	8.7	1.661	0.16	1.71
0.5	9.1	1.588	0.64	1.61
0.8	9.8	1.474	0.80	1.483
0.1	11.1	1.302	0.06	1.326
0.4	11.4	1.367	0.20	1.279
0.1	12.1	1.194	0.05	1.210
0.2	13.0	1.111	0.10	1.121

以下省略, Lλ=14.454×10⁷ Å²

ある。大略 FeO・Cr₂O₃ であろうと考えられる。

3-5 流動パラフィンの場合

流動パラフィン中に光輝焼入した試片の電子廻折像は写真5のようである。この場合もやはり Fe₃O₄ と同じ結晶を示し、FeO・Cr₂O₃ と考えられる。

3-6 90-タービン油に 1% チオ尿素添加の場合

90-タービン油に 1% チオ尿素添加した油中に光輝焼入した試片の電子廻折像は写真6のようである。この廻折像は不鮮明である。有機物がわずかに付着しているためであろう。この場合も Fe₃O₄ と同型の結晶で FeO・Cr₂O₃ と思われる。

3-7 90-タービン油に 1% 石油スルホン酸ソーダ
添加の場合

写真 3

写真 4

写真 5

写真 7

写真 8

写真 9

90-タービン油に 1% 石油スルホン酸ソーダを添加した油に光輝焼入した試片の電子廻折像は写真 7 のようである。この廻折像より d_{hkl} を求めると $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ と判定することができる。

3-8 90-タービン油に 1% ジベンジールジサルファイド添加の場合

90-タービン油に 1% ジベンジールジサルファイドを添加した油に光輝焼入した試片の電子廻折像は写真 8 のようである。結晶粒子が粗いので環が点の連続としてあらわれている。この廻折像より d_{hkl} を求めると第 3 表のようになる。この試片の表面に生成されている灰色の化合物は前述の種々な場合と異なり FeS と同じ型の結晶構造を示している。この場合もやはり FeS そのものよりも格子面間距離がわずかに大きいから FeS 中の Fe の代りに Cr が少々置換されている形の硫化物であると考えられる。

3-9 酸素を飽和した 90-タービン油の場合

酸素を飽和した 90-タービン油に光輝焼入した試片の電子廻折像は写真 9 のようである。この廻折像より d_{hkl} を求めると第 4 表のようである。明らかに Fe_3O_4 型の酸化物で格子面間距離は Fe_3O_4 と非常によく一致する。それ故この化合物は Fe_3O_4 であろうと考えられる。

4. 考 察

鋼材を光輝焼入した場合、焼入油のためにその表面が変色する。その変色の原因として、油の重合物質、樹脂成分などの付着あるいは焼付きあるいは残留炭素の付着などが考えられる。このような物質が焼付いた場合は電子廻折では廻折環を得ることができないため確認はできない。ナタネ油の場合光輝性は秀れているから焼付いているとは言えないかも知れないが強固に有機物が吸着しているものと考えられる。種々な方法を構いても取除くことができなかった。

また変色の原因として鋼との化学的な反応によって生ずる化合物が考えられる。それは酸化物、硫化物などである。上記の実験結果よりすれば鋼表面生成物は大部分が酸化物 Fe_3O_4 あるいは $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ (試片に Cr が含まれているため) と判定された。供試油は真空処理されて水分および空気を除去しているが、厳密には完全に除去されているとは言えない。また油の分子構成元素として酸素がある程度存在し、それらが熱分解などのために遊離し鋼と反応することも考えられる。さらにこの場合酸素のみならば光輝度を害するほどでなくても、イオウが存在すると鋼の酸化が助長される。梶山氏の著書⁹⁾によれば Preece, Richardson, Coff の研究を引用しているが、鋼の雰囲気中に SO_2 が存在する場合 0.08~0.1% SO_2 以下ではイオウは極めて酸化を促進し、これ以上

になると FeS を生成することを述べている。すなわち酸素は空気中から油中に溶け込んでおり (油中に酸素は 10~20 vol. % 可溶である⁷⁾) 真空処理してもその大部分は除かれるであろうが少々残っていると考えられる。また分子中に存在する酸素も熱分解によって遊離するであろう。これらの酸素のみでは光輝度を害するほど酸化物が生成されなくても、酸素と同様に硫黄もまた油中に種々な形で存在し熱分解によって遊離するから、このイオウの助けによって鋼が酸化され光輝度が低下するものと考えられる。それ故溶剤精製された鉱油は光輝性がすぐれ、硫酸精製されたものは光輝性が劣るものと考えられる。しかしイオウあるいは酸素の結合の仕方によって遊離しやすい場合もあり、しがたい場合もある。またイオウ化合物は油に水分あるいは酸素を吸蔵しやすくする。

油脂は光輝性がすぐれているが、ナタネ油、大豆油、ヒマシ油などは分子中に酸素を多く含むが、イオウは非常に少ない。それ故油脂においてはカルボキシル基あるいは側鎖の OH 基は安定で酸素を遊離しないかあるいはイオウの助けがないから光輝性を害するほど酸化されないものと考えられる。

110-ダイナモ油および流動パラフィンに硫酸精製されたものであるから硫酸のためにスルホン化された分子が残存し、そのイオウのために $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ が生成され光輝性が悪いものと考えられる。90-タービン油は溶剤精製されたもので真空処理して酸素を少なくすれば光輝性はすぐれている。

この 90-タービン油にチオ尿素を添加するとイオウ量が増すために明らかに $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ を生じて光輝性が劣化する。石油スルホン酸ソーダを添加しても同様であるがその程度はチオ尿素よりも弱い。ジベンジールジサルファイドを添加するとイオウの作用が非常に顕著で、酸化を助長する範囲よりも多くイオウを遊離し硫化物 FeS を生ずるにいたる。

石油中に存在するイオウ化合物は次のようなものである⁸⁾。

(1) 遊離イオウ	S
(2) 元素状イオウ	S
(3) 硫化水素	H-S-H
(4) メルカプタン	H-S-R
	(Rはアルキル基)
(5) 硫化アルキル	R-S-R'
(6) 二硫化アルキル	R-S ₂ -R'
(7) 環状硫化物	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array}$
(8) アルキルサルフェート	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R}-\text{O} \end{array} \text{S} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$

(9) スルホン酸

(10) アルキルスルフォオキシド

(11) サルホン

(12) チオフェン

これらのイオウ化合物において、下方の化合物になるほど安定で反応性は小さく、石油精製途上に除去することが困難なものである。それ故チオフェンなどは反応性は非常に小さいが、高度に精製しても除去することは困難で、いかなる油にも多少存在するものと考えねばならない。(1)~(7)は普通の精製でほとんど除去され一般の潤滑油には存在しないと考えてよいものである。(8)および(9)は硫酸精製によって生成される可能性がある。

ジベンジールジサルファイドは二硫化アルキルの一種でイオウを遊離しやすく、鋼表面に硫化物 FeS が生成されるのは当然である。チオ尿素は強いて言えば(7)に相当するもので硫化物を作るほどではなくても酸素と共存して酸化をいちじるしく助長するであろう。石油スルホン酸ソーダは(9)に相当する化合物で少しは酸化を助長するであろう。硫酸精製された油にはアルキルスルフェートも存在するであろう。90-タービン油にもチオフェンのような化合物は存在すると思われるが極めて不活性であるから全然影響は認められず光輝性はすぐれている。

90-タービン油に酸素を飽和させるとイオウの助けを借りなくても十分に鋼を酸化し酸化物を作る、この場合、鋼の酸化が非常に強いので Fe_3O_4 を生じている。クロム鋼において酸化の初期は $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ を生成するが酸化が進行すると表面では Fe_3O_4 になるのである⁶⁾。

以上要するに油中に溶解している酸素あるいは熱分解によって遊離する酸素が多量である場合には、鋼表面に酸化物 Fe_3O_4 を生じ、酸素量が少なくなるに従ってその酸化物は $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ となり光輝度は上昇してくる。酸素量が少なくて光輝度を阻害するほどの酸化能力をもっていない場合でもイオウが存在するとその助けによって光輝性を阻害するほどの酸化物 $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ を生成する。さらにイオウの作用が大きくなると鋼表面に硫化物 FeS を生成し光輝性を極めて阻害するようになる。

このようなイオウの作用の強弱は油に含まれるイオウを結合した化合物の化学反応性によって決定され、チオフェンのような安定な化合物はほとんど作用はないがスルホン酸塩、チオ尿素、ジベンジールジサルファイドの順に作用は強くなり、ジベンジールジサルファイド

では鋼表面に硫化物を生成する。

これによって油脂の光輝性のすぐれていることおよび溶剤精製された鉱油のすぐれていることが理解されるが、鉱油においてはいかに溶剤精製しても原油中にイオウ量が多ければ製品においてもイオウ量が多く、当然不安定な化合物も多くなることであるから、すぐれた光輝焼入油を得るためには、原油、ひいては油田の井戸から考えてゆかねばならないようである。

5. 結 言

典型的な数種の油中に光輝焼入した試片 (Cr-Mo-肌焼鋼) の表面を電子廻折によって研究した。その結果有機物が強固に付着している場合もあったが、大部分は Fe_3O_4 あるいは $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ の型の酸化物であった。ジベンジールジサルファイドを添加した油では硫化物 FeS が生成されていた。このような事実から、焼入油による鋼着色の原因は有機物の焼付と酸化物あるいは硫化物の生成のためであることがわかった。

有機物の焼付きに関しては特に油サイが有害である。

油中に酸素が多量に溶けているかあるいは熱分解などによって多量に遊離する場合は Fe_3O_4 を生じ光輝性を極めて阻害する。酸素量が少なくなると光輝性はよくなる。このときの生成物は $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ である。酸素量が少なくてイオウが存在すると鋼の酸化を助長し $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ を生成して光輝性を害する。イオウがさらに多くなると硫化物 FeS を生成して光輝性を害する。このようなイオウの作用はイオウを結合している化合物の安定度によって異なる。チオフェンなどはほとんど作用がないと考えられるが、スルホン酸塩はある程度作用し、チオ尿素の作用は更に大きく、ジベンジールジサルファイドは極めて大きな作用をする。(1958. 2. 3 受理)
(本稿は昭和32年11月、本会京都大会で発表のもの)

参 考 文 献

- (1) 多賀谷正義, 田村今男, 金属表面技術, 7, 261 (1956)
- (2) A. G. Hotchkiss, H. M. Webber, "Protective Atmospheres", 277 (1953)
- (3) 本庄五郎, 物性論叢書 2, 実験技術上, 電子廻折法 (昭.25)
- (4) 上田良二, 木村一治, 粒子線廻折 (昭.25)
- (5) 久保輝一郎, X線による化学分析法 (1947)
- (6) 相山正孝, 金属材料の加熱と酸化 (昭.30)
- (7) C. J. Rodman, A. H. Maude, Trans. American Elec.-Chem. Soc., 47, 71 (1925)
- (8) 飯牟礼浩, 石油製品ガイドブック (昭.30)