

軟鋼の炭酸ガス中酸化における界面状態変化

State Change at the Interface During the Oxidation of Mild Steel in Carbon Dioxide

本間 禎一*・石川育夫**・山沢富雄*

Teiichi HOMMA, Ikuo ISHIKAWA and Tomio YAMAZAWA

1. はじめに

加圧炭酸ガス中で軟鋼材料が示す特徴ある酸化挙動のうち、とくに保護的酸化層形成→非保護的酸化層形成への遷移(いわゆるbreak away)については、これを説明するために多くの機構が提案されている。しかし、それらのいずれもが不十分にしかこの現象を説明できない。

すなわち、(1)遷移現象と微量不純物H₂Oの関連および(2)遷移現象と応力発生挙動の関連についてまだ十分には説明できていない。

Pritchardら¹⁾は、H₂Oの触媒作用によってCOとCが生じ、酸化物の中に析出する炭素が応力発生をもたらして酸化物を破壊するので遷移現象が起きるのだと説明した。応力値として、軟鋼のクリープ挙動から間接的に2~3×10⁴kg/cm²を求めた。この値は、Gibbsら²⁾がクリープ挙動から求めた8×10³kg/cm²より大きく、X線ひずみ測定法による10kg/cm²の値³⁾よりもかなり大きく、多孔性酸化物が保持できる応力レベルとは考えられない。一方、Gibbsらの結果も薄板(71μm厚)によるものなので、延びは酸化層内の応力によるよりも、界面での組成変化に対応する格子膨脹によると考えるのが妥当であることを指摘した⁴⁾。この界面での組成変化、すなわち状態変化について定量的に考察したのでここに報告する。

2. ひずみ発生挙動

遷移現象が明りように観察された試料(リムド鋼)について事例研究的に、以下で考察する。

図1に、X線ひずみ測定法(Sin²ψ法)で求めたひずみ発生挙動の変化を示す。測定方法の詳細については既述⁵⁾したが、若干補足する。試料は表1に示した組成をもつもので、前処理としてバフ研ま仕上の後に真空中アニール(400°C, 13hr)を行った。標準試料は電解研まを行ったものを用いた。

同図には、α-Fe中に1.16%Mnが固溶したときの回折ピーク値Fe(211)を矢印で示してある。この値はX線回折法で求めた、組成による格子定数変化の実測値⁶⁾

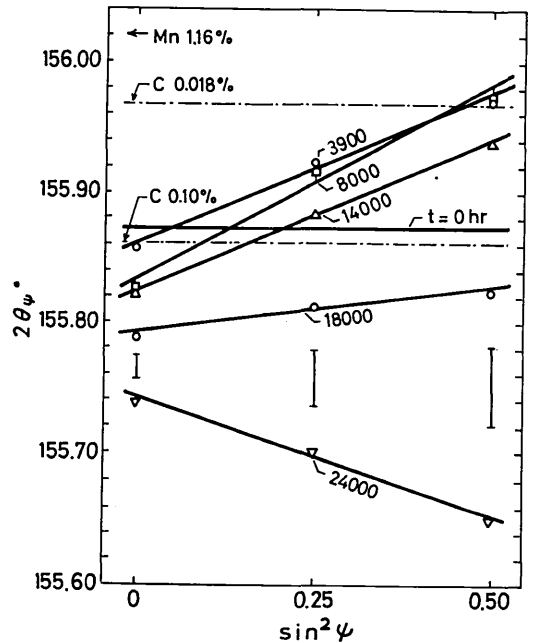


図1 2θ_ψ-Sin²ψ線図

表1 リムド鋼試料の組成(Wt%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni Cr Mo Al Cu Co
SS41A	0.19	0.003	1.16	0.009	0.014	0.13

から外挿してえた。同様に、0.018%Cと0.10%Cを含有するときの実測ピーク値を1点鎖線で示した。この場合、MnとCはそれぞれ独立に格子定数変化に寄与するものとしてある。Burns⁷⁾によれば、0.018%はα単相、0.10%はセメントイトを含む2相であった。

酸化開始前(t=0hr)の試料の回折ピーク値が0.10%Cの場合の値にほぼ一致している。このことは、この試料の組成および検鏡観察の結果から期待できる。酸化試料は真空アニールを前処理として行っており、脱炭による、遷移現象発生への影響が考えられるが、真空アニールを行わないエメリー研まのままの試料とほぼ同じ酸化挙動を示したので、前処理の影響は少ないと思われる。

* 東京大学生産技術研究所 第1部

** 工技院 東北工業技術試験所

研究速報

酸化は、400°C、CO₂圧14.5kg/cm²の乾燥気流中で行った。各酸化時間毎に測定した結果を同図に合せて示してある。

これらの結果から、ひずみ発生挙動として以下のことを指摘できる。

(1) 18,000hrまでは、見掛けとして圧縮応力が試料表面に平行な平面応力として存在する。24,000hrでは引張応力に変わっている。応力値は<5kg/cm²程度である。

(2) 14,000hrまでは、無ひずみ状態の基準線(t=0)と交差しており、無ひずみ点が存在して弾性的変形挙動を見掛けとして示している。14,000hr以上では無ひずみ点が存在しなくなる。すなわち、格子定数が変化したことを示している(この場合は膨張したことに相当)。

界面における見掛けのひずみ発生状態のこのような変化が、遷移現象と対応する界面近傍での組成変化を考慮することによって説明が可能であることを次に示す。

3. 界面における組成変化の役割

初めに、この試料の酸化による重量変化を図2に示す。明らかに、2本の直線上にのっており、折れ目を境として左側(前期)が放物線則に、右側(後期)が直線則に従っていることが分かる。すなわち、折れ目の2,500hrにおいて遷移が起こったことになる。

ひずみ測定は3,900hrから始めたため、遷移前後におけるひずみ状態の変化を比較することができないが、キルド鋼の場合に遷移現象が起こらずに、8,000hrで無ひずみ点が消失したことと比べて、酸化進行に伴う界面近傍の組成変化による格子膨張を示唆している。

表1の組成から判断して、Mnの挙動が第1に検討の対象となる。1.16%のMnはSが少ないので硫化物と

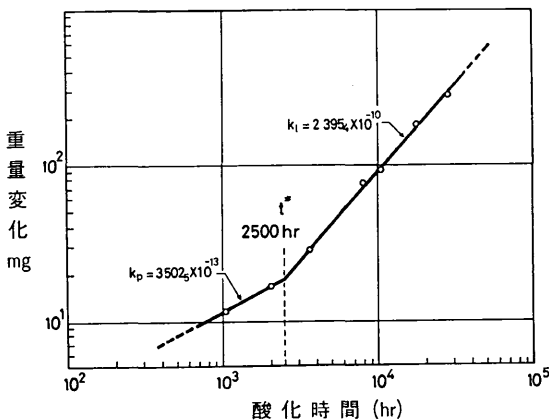


図2 酸化重量変化の両対数プロット

して存在する量は僅かであり、大部分は固溶しているものとする。一方、酸化進行に伴う挙動は、MnがFeより酸素との親和力が大きいので選択酸化の可能性がある。このことは界面でのMn濃度の枯渇化をもたらす。

次に検討の対象となるのはCである。CO₂中のFeの酸化反応はC形成を伴うので、金属内への拡散固溶(浸炭)の可能性もある。C濃度の増加は金属内のC活量増加となる。更にMnが共存するとき、Mnは高温でCの活量を低下させる(相互作用パラメーターが負である)⁹⁾ので、400°C程度の温度でも同様に振舞うとすれば、前述のMn濃度の枯渇化はCの活量増加となる。従って、界面での組成の変化についてはCとMnの挙動を共に知る必要がある。

界面における組成変化を求めるために、2元合金の酸化における組成変化の数値計算法⁹⁾を適用した。

4. 界面組成変化の数値計算

方法

拡散係数Dが濃度uに依存しないと仮定して拡散方程式

$$\frac{du}{dt} = D \frac{d^2u}{dx^2} \dots \dots \dots (1)$$

を次の条件下で解く。

(1) 後退則

金属-酸化物界面の後退速度を次式で表す。

$$t^* > t > 0$$

$$S = f(t) = (2 \cdot k_p \cdot t)^{1/2} \dots \dots \dots (2)$$

$$t > t^*$$

$$S = f(t) = (2 \cdot k_p \cdot t)^{1/2} + k_i(t - t^*) \dots (2')$$

ここに、k_pは放物線速度定数、k_iは直線速度定数、t*は保護→非保護遷移時間(t*=2,500hr)。

(2) 境界条件

炭素の濃度変化

$$D \left(\frac{du_c}{dx} \right)_{x=s} = \frac{df}{dt} (\delta \cdot \theta - u_c^*) - \frac{d\beta}{dt} \dots \dots \dots (3)$$

ここに、δは酸化物のPilling-Bedworth比、θは酸化物中の炭素濃度、u_c*は金属-酸化物界面の金属中炭素濃度、dβ/dt = r(df/dt)は炭素の析出速度。

マンガンの濃度変化

$$D \left(\frac{du_{mn}}{dx} \right)_{x=s} = \frac{df}{dt} (\delta \cdot \theta' - u_{mn}^*) \dots \dots \dots (3')$$

ここに、θ'は酸化物中のMn濃度、u_{mn}*は金属-酸化物界面の金属中Mn濃度。

組成変化は、後退則の式を拡散方程式の差分近似に組み入れた数値解法により求めた。

計算は、以下の数値を用いて行った。

軟鋼中の炭素の拡散係数¹⁰⁾

$$D=4.872 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{sec} \quad (400^\circ\text{C})$$

軟鋼中のマンガン拡散係数¹¹⁾

$$D=1.035_4 \times 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{sec} \quad (400^\circ\text{C})$$

放物線速度定数

$$k_p=3.502_5 \times 10^{-13} \text{ g}^2/\text{cm}^4 \cdot \text{sec}$$

直線速度定数

$$k_l=2.395_4 \times 10^{-10} \text{ g}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$$

なお、速度定数は、実測した値(図2の傾斜)から、炭素析出による重量変化分を差引いて求めた。すなわち放物線則範囲については5%、直線則範囲については15%¹¹⁾を補正した。

パラメーター値を変えて計算した結果の一部を示す。

図3は、炭素の濃度変化を遷移の前後について求めたもので、一般的傾向としてパラメーター r が保護→

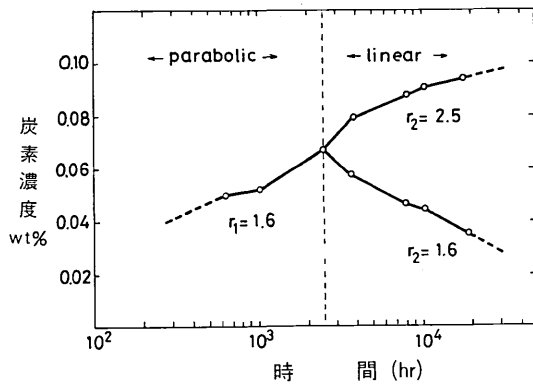


図3 数値計算による界面における炭素濃度の変化

非保護遷移で増加する方向に変わるとき炭素濃度が増加する。この r は、炭素の析出速度が界面の後退速度と比例関係があるとして、その比例係数である。非保護段階では、ブドアー平衡 $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}$ が、触媒作用で破れて右側反応が進むために r 値は保護段階の2~3倍になることが期待できる¹¹⁾ 従って、例えば $r_1=1.6$ 、 $r_2=2.5$ が示す増加挙動が期待される。

一方、マンガンの濃度は図4の如く変化する。この場合、パラメーター θ' は酸化物中のMn濃度であり、酸素に対する親和力は $\text{Mn} > \text{Fe}$ なので金属中のMn/Fe濃度比よりも酸化物中の濃度比が $\text{CO}_2/\text{CO} > 4$ 範囲で大きくなる。

酸化物中のMnは Fe_3O_4 中に固溶して $(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{O}_4$ のスピネル型マンガンフェライトを形成する。(ただし、

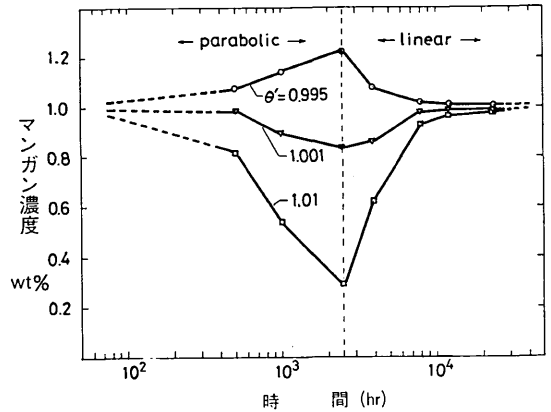


図4 数値計算による界面におけるマンガン濃度の変化

計算に際してPilling-Bedworth比は Fe_3O_4 と同値とした)。

マンガン濃度変化としては $\theta' > 1$ の場合が期待できる。計算結果によれば、保護段階で濃度低下を示し、遷移後非保護段階で再び濃度が増加する。

5. 考察とまとめ

計算結果に基づいて、観測されたひずみ発生挙動について考察してみよう。

炭素の濃度変化の比較的単調な増加傾向が計算から期待されるが、一方マンガン濃度は酸化物中に1%増加しただけでも金属中の枯渇は大きく、2,500hrの遷移点で初期値の40%まで減少する。炭素もマンガンの濃度増加に対応して格子定数を増加させる効果があるので、炭素の増加効果を上回るマンガンの減少効果があれば、格子定数は小さくなり、図1で上方へ移行することが期待される。

ところで、14,000hrまでの3本の直線が $t=0$ hrの無ひずみ状態の基準線と交差する、いわゆる無ひずみ点の位置 $\sin^2\psi(\epsilon=0)$ が不一致を示している。この無ひずみ点は、ポアソン比 ν と次の関係をもっている。

$$\sin^2\psi(\epsilon=0) = \frac{\nu}{1+\nu} \dots\dots\dots(4)$$

(4)式を用い、実測した無ひずみ点の値を代入して求めたポアソン比を表2に示す。同表には鋳鉄と鋼の値も比較として示してある。実測値はいずれも小さなポアソン比の値で、14,000hrの値がほぼ鋳鉄の値に近い。

この結果から、8,000hrまではマンガンの減少効果によって格子定数が小さくなり、上方(回折角の大きい方)へ移行したため無ひずみ点が左方へずれたもの

研究速報

表2 無ひずみ点 $\text{Sin}^2\psi$ とポアソン比の値

	3,900hr	8,000hr	14,000hr	鋳鉄	鋼
$\text{Sin}^2\psi(\epsilon=0)$	0.046	0.13	0.20	0.21	0.23
ポアソン比 ν	0.05	0.15	0.26	0.27	0.30

と考えることもできる。しかし、 $2\theta_0$ の測定精度(図1中に誤差範囲を $\text{Sin}^2\psi=0$ および0.50にそれぞれ示した)からみて、無ひずみ点の不一致は誤差範囲内とも言える。

一方、ひずみ符号が負(直線が右上り)、すなわち試料界面に平行な圧縮応力の発生は、誤差範囲を超えて有意であり、これは密着性の良い酸化物が形成して、その中に成長応力(圧縮応力)が発生したときに期待できる金属側の引張り応力と一致しない。従って密着性の良い酸化物の形成を考えるのは無理がある。

拡散係数の大きさから判断して、マンガンの枯渇は界面近傍に限定されるのに対して炭素の濃度変化はより内部まで達するので、主として炭素の濃度変化に基づく格子膨張が内部の正常格子の拘束を受けることによってもたらされた圧縮応力の発生として説明することができる。

18,000hrにおける無ひずみ点の消失は、格子定数が大きくなったことを意味し、炭素濃度の連続増加を示唆している。このことは図3が示しているように $r_1 < r_2$ を意味しており、遷移後にブドアー平衡が崩れて炭素析出が増加する実験事実と一致している。

18,000hrにおける勾配の減少および24,000hrにおける勾配の逆転は界面に平行な見掛けの平面張力が発生したことを示唆している。このことは次の考察から期待できる。

すなわち、マンガン濃度は18,000hrでほぼ初期値に復帰し、以後濃度は一定値を保つ。一方、炭素濃度は増加を続ける。1% Mn鋼中の炭素はおよそ1%までは浸炭が続くが、1%を超えると活量の増加で脱炭に変わることが高温の場合に見出されている⁹⁾。400°Cでも同様に炭素量の増加で浸炭が停止する(浸炭→脱炭の限界炭素濃度の具体的な値は不明であるが)とすれば、恐らく内部酸化も伴って、表面近傍の炭素濃度が減少する。一定値(上限値)をとらないのは、表面近傍の内部酸化層中の炭素濃度の減少が CO_2/CO 比に依存するからで、Mayerらによれば、 $\text{CO}_2/\text{CO}=10/90$ の場合に界面における炭素濃度は内部酸化によって約10%も減少し、CO増加で更に大きく減少する。

表面近傍における脱炭による格子定数変化は、内部の浸炭状態の格子から拘束を受けて、界面に平行な張

力の発生となり、観察された様な勾配の逆転をもたらす。

このモデルが妥当であるか否かについては更に定量的な検証が必要である。

ここで適用した数値計算法についても、内部酸化を伴うときにはそのまま適用できないので補正を必要とする。

一方、Gibbsらが報告した様な遷移段階におけるスケール内の圧縮応力は、もし金属-酸化物界面の密着状態が良ければ、金属側に界面に平行な引張り応力をもたらすであろう。この応力によっても観察された様な勾配の逆転が期待できる。しかし実際には遷移は2,500hrで開始しており、なぜ18,000→24,000hrで逆転(または密着性が変化)したかは説明できない。炭素析出を含む酸化挙動の不連続変化は、酸化増量曲線(図2)の2,500~24,000hrのデータが1本の直線にのっているので期待できない。いずれのモデルが妥当であるかは、更に定量的な実験結果との照合が必要であり、現在引続いて検討を進めている。

以上、要約すると、X線回折測定からえられたひずみ発生挙動の結果から、弾性的ひずみと共に格子定数値の変化が見出された。この変化は数値計算で求めた、金属-酸化物界面における金属側組成変化の結果と照合して、マンガンと炭素の濃度変化による炭素の活量変化と共にredox反応挙動が変化することに基づく格子定数変化によって説明できる。(1976年3月15日 受理)

参考文献

- 1) A. M. Pritchard, J. E. Antil, K. R. J. Cottell, K. A. Peakall and A. E. Truswell, Oxidation of Metals, 9 (1975) 181.
- 2) G. B. Gibbs, Oxidation of Metals, 7 (1973) 173, 185
- 3) 本間 禎一, 山沢富雄, 日本金属学会76回東京大会講演概要, 108 (1975・4)
- 4) 本間 禎一, 石川育夫, 日本金属学会77回札幌大会講演概要, 110 (1975・10)
- 5) 本間 禎一, 山沢富雄, 細井祥子, 生産研究, 26 (1974) 123
- 6) M. B. Pearson, A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys Vol. 1 (1958), Pergamon Press p629
- 7) J. L. Burns, Tr. A. I. M. M. E., 113 (1934) 239.
- 8) P. Mayer and W. W. Smeltzer, Canadian Metallurgical Quarterly, 12 (1973) 23
- 9) 石川育夫, 日本金属学会第77回札幌大会講演概要, 267 (1975. 10)
- 10) K. Hauffe, Oxydation von Metallen und Metalllegierungen, (1956) Springer-Verlag. p36
- 11) K. Nohara and K. Hirano, Proc. ICSTIS, Suppl. Trans. ISIJ, 11 (1971) 1267