

## 炭酸ガスによる軟鋼の酸化

## —X線によるひずみ測定—

Oxidation of Mild Steel in Carbon Dioxide

—X-Ray Strain Measurements—

本 間 禎 一\*・山 沢 富 雄\*・細 井 祥 子\*

Teiichi HOMMA, Tomio YAMAZAWA and Sachiko HOSOI

高温酸化中、金属表面に形成した酸化物の内部に応力が発生することがある。この応力は酸化物/金属界面を介して金属側に伝わり、ときには金属に塑性変形を生ぜしめることがある。ウラン合金の高温酸化に際して、酸化ウラン中に $\sim 10^3$  kg/mm<sup>2</sup> もの高い内部応力が発生して金属側が大きな塑性変形をするのはその例である<sup>1)</sup>。

一般に、金属に対する酸化物の比容が大きくなると、すなわち Pilling-Bedworth 比が 1 より大きくなると酸化物の内部に圧縮応力が発生する。金属と酸化物との密着性が良いと、この応力は金属側に引張応力を生ぜしめる。

Pilling-Bedworth 比が 1 より小さいときには多孔性の酸化物が形成して酸化物内部に応力は生じ難くなる。また金属との密着性が良くないときにも応力は緩和されて発生し難くなる。従って、Pilling-Bedworth 比が 1 より大きな金属-酸化物の系において応力の発生の様子から酸化物と金属の密着性の様子を知ることが可能となる。

たとえば、炭酸ガス中の軟鋼の酸化の場合にはこの比が 2 なので応力の発生の様子から酸化物の密着性および保護性か非保護性かの判定が可能である。既に述べた<sup>2)</sup> 如く軟鋼の炭酸ガス中酸化は複数の酸化機構が共存していると考えられているが、もし酸化/浸炭同時進行機構が支配的であるならば酸化初期には密着性の保護性酸化物が形成されるので酸化物および金属内部に応力が発生する。しかし、もし化学的輸送機構が支配的であるならば、酸化初期から多孔質の密着性の悪い酸化物が形成されるので酸化物および金属内部の応力は大きくないであろう。それゆえ、応力の発生の様子から支配的酸化機構を知ることが可能である。

更に、これも既に述べた<sup>3)</sup> 如く、ブレイク・アウエイ現象の発生を予知するための一つの手掛かりとして酸化後期のひずみ発生挙動の変化を観察することが考えられる。この場合、酸化/浸炭同時進行機構に基づけば酸化初期に形成した密着性の保護酸化物によるひずみ発生は中期の非保護酸化物の形成段階におけるひずみ減少の後

異常成長物 (excrecence) の形成に伴うひずみ発生として観察されるであろう。一方、化学的輸送機構の場合には初期からブレイク・アウエイ段階までひずみ発生は観察できないであろう。

しかし、ここで両機構に共通して指摘されることは、酸化反応に伴う生成物、たとえば分解生成物の水素、炭素の金属中への拡散固溶および固溶元素のケイ素、マンガンの酸化物/金属境界近傍における濃度変化に基づくひずみ発生 (すなわち格子定数の変化) が起こりうることである。このことは酸化物/金属境界における化学ポテンシャルの変化と対応するものである。このひずみ発生挙動は酸化物中に発生するひずみの様子とは異なるもので、ブレイク・アウエイ現象の発生を予知するために両者の発生挙動の分離した観察が必要である。

ひずみの測定には多くの方法があるが、ここではX線回折法によって、前述の支配的酸化機構の判定およびブレイク・アウエイ発生の前駆段階をとらえることを目的として行った二三の測定の結果を報告する。

## 1. 測定方法と結果

測定はディフラクトメータを用いて 0-45° 法で行なった。使用した装置は市販のディフラクトメーター (理学電機 SG-7) で、測定条件は、使用した特性X線がクローム K $\alpha$ 、(波長 2.28962 Å)、回折ピークは Fe (211) であった。試料と焦点円上の回折X線集中点間距離は、 $\phi=0^\circ$  のとき 185 mm (ディフラクトメーター円の半径)、 $\phi=45^\circ$  のとき 120 mm。ピーク位置の決定は回折図形から直接読取りによる方法のほかスケラーによる固定カウント法 ( $4 \times 10^4$  counts, 統計的誤差 5%) によって 0.03° 間隔で計数した値から放物線近似法を用いて決定した。求められたピーク位置  $2\theta_0$  ( $\phi=0^\circ$ )、 $2\theta_{45}$  ( $\phi=45^\circ$ ) から次式によって応力を求めた。

$$\sigma_4 = K (2\theta_0 - 2\theta_{45}) \quad (\text{kg/mm}^2)$$

ここに

$$K = E \cot \theta / 2 (1 + \nu) \sin^2 \phi = 24.7 \text{ kg/mm}^2$$

E: 縦弾性係数 (21000 kg/mm<sup>2</sup>)、 $\nu$ : ポアソン比 (0.28)、 $\theta$ : 無ひずみ状態での回折角 (純鉄で 78.027°),

\* 東京大学生産技術研究所 第 1 部

研究速報

表 1 X線による応力測定結果

番号	試料	酸化条件	$2\theta_0$	$2\theta_{45}$	$\sigma$ , kg/mm <sup>2</sup>
1*	電解鉄	室温, 酸化前	156.054	156.054	0.0
2*	"	450°C, 148 hr, 大気中	156.124	156.021	3.9
3	SS 41 D	室温, 酸化前	156.014	156.014	0.0
4	"	400°C, 3900 hr, CO <sub>2</sub>	155.859	156.054	-7.4
5	"	" 8000 "	155.963	156.000	-1.4
6	"	" 10000 "	155.925	156.000	-3.2
7*	SS 41 A	室温, 酸化前	155.922	155.922	0.0
8	"	400°C, 3900 hr, CO <sub>2</sub>	155.814	155.942	-4.8
9	"	" 8000 "	155.825	155.980	-6.0
10	"	" 10000 "	155.825	155.858	-1.3
11*	"	450°C, 312 hr, 大気中	155.944	155.906	1.5

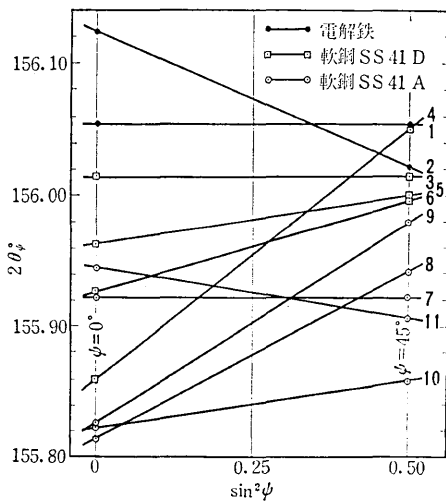


図 1  $2\theta_\phi - \sin^2\phi$  図

$\phi$ : 試料法線と回折面法線との角 (45°).

試料は炭酸ガス中で酸化させた 2 種類の軟鋼材 (SS 41 材) であり, ひとは A 材 (0.2% C, 0.003% Si), 他は D 材 (0.2% C, 0.27% Si) であった. ほかに比較のために電解鉄についても測定した. 形状は  $15 \times 20 \times 1$  mm<sup>3</sup> の板状であった. 酸化は,  $400 \pm 10^\circ\text{C}$ , CO<sub>2</sub> 15 kg/cm<sup>2</sup>, 2~3 l/min 中で行われ, とくに密着性の保護性酸化物中のひずみ発生挙動を観察して比較するために 450°C 大気中でも酸化した (SS 41 A および電解鉄). 試料の前処理は, パフ研ま仕上の後に真空中アニールを行った. 測定によってえられた結果を表 1 に示す.

表中 \* 印を付したものは固定カウント法で測定した.

測定値を用いて  $2\theta_\phi - \sin^2\phi$  線図を作成したものが図 1 である. 図中の番号は表中の試料番号に対応している.

## 2. 考察とまとめ

表 1 から明らかなように, 炭酸ガス中で酸化した軟鋼

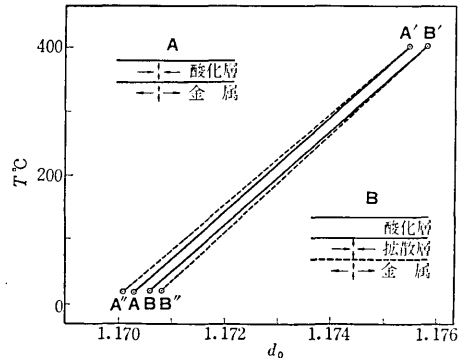


図 2 Fe (211) 格子面間隔の変化とひずみ発生挙動

材料中には圧縮応力が発生している. 一方, 大気中で酸化した電解鉄および軟鋼材料 (SS 41 A) 中には引張り応力が発生している. 応力の符号の相異は図 1 中の直線が右上り (-符号) であるか右下り (+符号) であるかにそれぞれ対応している. この場合に, ひずみ測定は金属について行われたものなので, 酸化物中のひずみは直接測定していないが, 金属中のひずみ発生挙動と対応したひずみ発生挙動が酸化物中でも考えられる. 金属/酸化物のこの系において, 試料表面に法線方向には外部からの拘束力が働いていないので, 酸化物および金属中に発生する応力は酸化物/金属界面に平行な平面応力であると考えられる. そして酸化物および金属が弾性的に変形されるとき, 界面に平行なそれぞれのひずみ  $\epsilon$  から界面 (もしくは表面) に法線方向のひずみ  $-\nu\epsilon$  まで連続して変化して, ある傾き ( $\psi$ ) のところでひずみが 0 となると考えられる. 一般に Pilling-Bedworth 比が 1 より大きいとき, 金属表面に密着する保護性酸化物中には界面に平行方向に圧縮応力が発生し, 法線方向には引張応力が発生する. また金属中には平行方向に引張応力が, 法線方向には圧縮応力が発生する. この様子を模式的に図 2 中の A タイプとして示すことができる. このことは高温で酸化中に起こることであるが室温に冷却した後もこの様子は保存されよう. しかし酸化物と金属の熱膨脹係数が大きく異なるときには, それによる影響が生ずる.

その影響を定量的に, 軟鋼/酸化鉄系について考察してみよう. この場合の酸化鉄は Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> である.

図 2 は, これを説明するために試料表面に法線方向の Fe (211) 格子面の間隔  $d_0$  ( $\psi = 0$ ) の変化を示したもので, A, A', A'' は電解鉄に, B, B', B'' は軟鋼材 SS 41 A にそれぞれ対応している.

純鉄の室温における (211) 格子の間隔  $d_0 = 1.1703 \text{ \AA}$  (表 1 の  $2\theta_0 = 156.054$  より) と線膨脹係数<sup>4)</sup>  $11.7 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  より 400°C における間隔  $d_0 = 1.1755 \text{ \AA}$  が求めら

れる。図中 **A** は室温の値、**A'** は 400°C の値にそれぞれ対応している。もし 400°C で形成した酸化物が密着性であって、ひずみが発生していないとする。室温まで冷却中に、金属と酸化物の線膨脹係数の差に基づく界面に平行方向のひずみ  $\varepsilon$  は次式から計算される。

$$\varepsilon = -\frac{d_{A'}}{d_A} \left( \frac{1}{1 + \alpha_0 T} - \frac{1}{1 + \alpha_M T} \right) \\ = 6.08 \times 10^{-4}$$

ここに  $d_A$ : 室温における格子面間隔,  $d_{A'}$ : 400°C における格子面間隔,  $\alpha_0$ : 酸化物の線膨脹係数<sup>9)</sup> ( $10.1 \times 10^{-6}$ ),  $\alpha_M$ : 純鉄の線膨脹係数,  $T$ : 温度 °C である。界面に法線方向のひずみ  $\varepsilon'$  は  $\varepsilon' = -\nu\varepsilon$  よりポアソン比 0.3 を用いて  $-1.82 \times 10^{-4}$  と求められ

$$\varepsilon' = \frac{d_{A''} - d_A}{d_A}$$

より室温における線膨脹係数の差の影響に基づく格子面間隔の値  $1.1701 \text{ \AA}$  がえられる。この値は大気中酸化した電解鉄について測定した値  $1.1700 \text{ \AA}$  と一致している (大気中酸化は 450°C で行なったので、対応する  $d_{A''}$  は  $1.1701 \text{ \AA}$  より少し小さい値となる)

このことから、大気中酸化によって鉄の表面に形成されるマグネタイト中の応力は 400°C 程度の温度の場合にはほぼ無視できる大きさであることがわかった。同様なことは軟鋼材 SS 41 A についてもいえる。一方、炭酸ガス中で酸化した軟鋼材の場合にはひずみの発生挙動が異なっている。すなわち図 2 の **B** に示される様に界面に法線方向に格子が膨脹している。この場合に、もし密着性の酸化物が形成したならば **A** と同様  $d$  に値は減少することが期待される。( **B** 値が **A** 値より大きいのは、純鉄ではなくマンガン、炭素などの元素を固溶しているためである) 図中の **B''** は軟鋼材 SS 41 A を 400°C で 3900 hr 酸化した後の  $d$  値であって、酸化前の **B** より増加している。

密着性が不良の酸化物が形成したのならば室温まで冷却した際に線膨脹係数の差の影響が生じないので **B** に一致することが期待される。実際には  $d$  値が増加しておりこの傾向は図 1 に見られる様に酸化時間の増加につれて

変化する。とくに SS 41 A の場合の直線 10 (10000 hr 酸化), SS 41 D の 5 (8000 hr), 6 (10000 hr) では酸化前の格子よりも膨脹して格子定数が増大している。

これらのことから、先に述べた分解生成物の金属中への拡散固溶あるいは固溶元素の酸化物/金属境界近傍における濃度変化が起こったことが考えられる。この場合ケイ素の固溶濃度の増加は格子定数の減少をもたらすので<sup>6)</sup>、マンガンの固溶濃度の増加が支配的に起こっているものと思われる。この様な固溶濃度の増加は金属の熱膨脹係数を変化させる。従って酸化物との界面近傍の拡散層と内部の金属部分との間の線膨脹係数の差の影響が生じて、図 2 中のタイプ **B** に模式的に示した様な応力発生挙動が起こりうる。線膨脹係数の差から計算によって求められる  $d$  値の変化と測定された  $d_{B''}$  値の一致から炭酸ガス中の軟鋼の酸化に際して形成される酸化層はブレイク・アウエイの起こるかなり以前の段階から密着性の悪いものであって、恐らく多孔質のものであることが示唆される。このことは酸化機構としては化学的輸送機構が支配的であることに対応する。

一方、拡散層の形成挙動から酸化物に接する金属側の化学ポテンシャルの変化を評価する方法として X 線によるひずみ測定法が役立つことが以上の考察から期待できるが、実際に利用するためには格子定数を変化させる固溶元素が何であるのかについて同定できることが必要であって、そのために同定のための別の測定法を併用することが必要であろう。(1973 年 12 月 27 日受理)

#### 参 考 文 献

- 1) J. V. Cathcart, R. E. Pawel and G. Petersen, Extended Abstracts of 5th International Congress on Metallic Corrosion, Tokyo (1972.5), p. 285
- 2) 細井祥子, 本間禎一, 生産研究, 25 (1973) 532
- 3) 本間禎一, 一色貞文, 生産研究, 24 (1972) 513
- 4) 日本金属学会編, 金属便覧, 丸善
- 5) A. T. Borton, G. Bitsianes and T. L. Joseph, Trans. Met. Soc. of AIME, 233 (1965) 1519
- 6) W. B. Pearson, A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys Vol. 2, Pergamon Press (1956)