

UDC 620.193.56
669.141.2

軟鋼の炭酸ガス中酸化における確率過程

A Stochastic Process in the Oxidation of Mild Steel in Carbon Dioxide

本 間 禎 一*・細 井 祥 子*

Teiichi HOMMA and Sachiko HOSOI

軟鋼が加圧炭酸ガス中で酸化する際に、炭素の析出を伴う複雑な挙動をとることは前報¹⁾で述べた。そして、この炭素の析出挙動の統計解析からその酸化機構を確率過程としてとらえられる可能性についても述べた。酸化機構が複雑であることは、この場合の酸化機構が単一の過程のみによって支配されているのではなく複数の機構、すなわち酸化/浸炭同時進行機構と化学的輸送機構が同時に進行していて、どちらかが支配的になるのかあるいは同様に寄与しているのかによって、表に現われる酸化挙動の様子が変わりうるのであると考えた。この考えが妥当であるか否かを確認するために、炭素析出物の大きさと空間的分布を記述する時間による条件付2変数累積分布関数を導入して、可能な複数の酸化機構を特性づける因子の選択によって支配的機構を評価することの可能性を検討した。その具体的方法は Merckx ら²⁾が核燃料材料の swelling モデルの判定に用いた“微視的組織解析法”を応用するもので、ここではとくに炭酸ガス中の軟鋼の酸化現象と核燃料材料の swelling 現象の間の共通点と相違点を明らかにして、“微視的組織解析法”を応用することの可能性を検討し、合わせて次の点を検討した結果を述べる。

1) 保護層形成→非保護層形成段階への遷移（いわゆるブレイクアウエイ）を予知するために“微視的組織解析法”を応用する可能性の検討

2) ブレイクアウエイ発生機構を明らかにするための知見を与えること。

1. 微視的組織解析法

軟鋼の炭酸ガス中酸化現象が核燃料材料の swelling 現象とどこが共通し、どこが相違しているかを比較する前に、微視的組織解析法について、この方法が一般に知られていないのでその概略を初めに述べておく。

図1は“微視的組織解析法”の考え方をシステム化して示したものである。すなわち、現象に対応して系の微視的組織が変化するとき、組織の微視的観察に基づいたモデル化を行う。一方、現象を確率過程として理論的モデル化を行う。このふたつのモデルの対照から現象に対応している微視的組織を特性づけている因子の選択とその評価の手順が決められる。次いで、特定の微視的特性

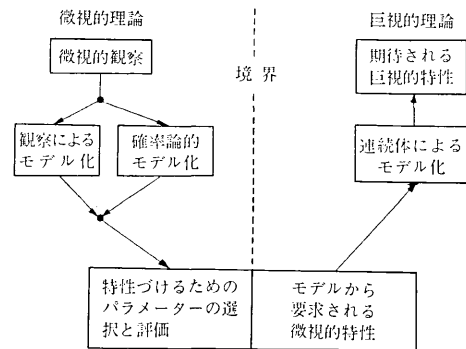


図1 微視的組織解析法のシステム Merckx らによる

をもつモデルに対応する巨視的モデル（連続体モデル）が選択され、このモデルから期待される巨視的性質が巨視的観察によって検証され、モデル化の妥当性が判定される。これを具体的な現象、たとえば核燃料材料の swelling 現象に当てはめると次のように示される。

この場合の現象は、核燃料がもえて、つまり核分裂がおこり核分裂生成物として稀ガス原子が生まれて、この稀ガス原子の拡散によって合体が起こり気孔に成長して核燃料内部から膨張をもたらすものである。そして微細組織は気孔の微視的形成挙動によって支配され、核燃料全体としての体積変化が巨視的に観察される。微視的組織解析は、定性的には、微視的組織に対応するモデルの妥当性を巨視的観察によって確かめることができるとともに、複数のモデルが考えられるとき、どのモデルが支配的であるかについて定量的に判定することを可能にするものである。とくに後者については、軟鋼の炭酸ガス中酸化の現象が複雑な挙動をとり複数の機構が共存している可能性があるため、その支配的機構を判定するために用いられることが期待される。

図2は確率過程に従う微視的モデルにおける構成部とパラメータ評価のシステムを示すもので、微視的組織の特徴が、核形成段階、成長段階でどのように変化し、その際の主なパラメータの評価が、観察モデルと理論的モデルとの対照によってなされる手順を示したものである。

Merckx はマトリックスの核燃料材料の中に核形成し成長する稀ガスの気孔の大きさと空間的分布を確率論的

* 東京大学技術生産研究所 第1部

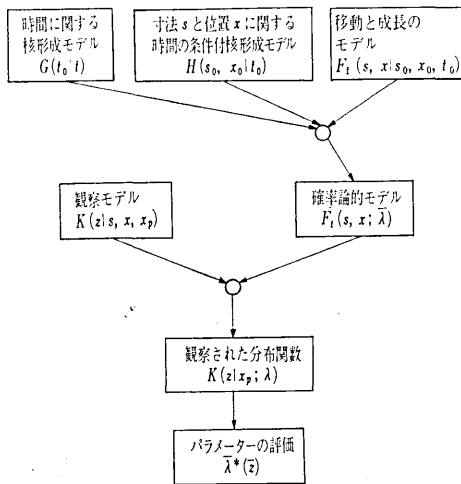


図 2 確率過程に従うモデルの構成部とパラメーター評価のシステム

に記述するために累積分布関数 $F_i(s, x; \lambda_1, \dots, \lambda_k)$ を導入して観測される分布関数 $K(Z|x_p; \lambda)$ と対照させて、その確率論的モデルのパラメーター $\lambda_i(Z)$ を求めた。ここに、 S : 気孔の大きさ、 x : 気孔の位置、 λ : パラメーター、 Z : 観測される気孔の大きさ、 x_p : 観測位置。その際に次のことを仮定した。

- 1) 気孔は臨界大きさ S_c の粒子として、一定速度で核形成する。
- 2) 気孔は一様な空間的分布をもって核形成する。
- 3) 気孔の大きさの成長速度は時間に線形依存をする。
- 4) 気孔の拡散・移動はその寸法に依存する。
- 5) 境界において、気孔は吸収されて、境界における気孔の存在確率は零となる。

軟鋼の炭酸ガス中酸化においては、酸化層の中に析出する炭素の大きさと空間的分布を確率論的に記述することになる。この場合に前述の仮定がそのまま成立するかどうか、微視的組織解析法が応用可能であるかどうかについて、核燃料材料の swelling モデルと軟鋼の炭酸ガス中酸化のモデルを対比した結果を以下に述べる。

2. ふたつのモデルの比較

1) 核形成に際して臨界の大きさが存在するかに関しては、swelling モデルについては臨界の大きさ S_c で核形成が起こるとして、時間に関する核形成速度は一定であるとする関数

$$G(t_0|t) = t_0/t$$

を導入している。一方、酸化の場合には臨界の大きさを観測から求めることが困難ではあるが、炭素析出物の大きさの分布観察から臨界大きさ S_c で核形成が起こるのではなく代表値をもつ分布として特性づけられることが

示された³⁾。その場合に、異常成長物(エクスクレセンス)が形成している場所と形成していない場所で分布の様子が異なり、前者では分布は明りよおな代表値を示さない。

図3からその模様を見ることができる。図は横軸が析出物の大きさを面積によってクラス分類したもので、クラス数が大きなものが大きな面積をもつ析出物に対応している。縦軸は析出物の面積とその面積をもつ粒子の数の積をとったもので、積はクラス分割別に求めている。実線は異常成長物が無い正常部に対応し、点線は異常成長物の形成した異常部に対応している。正常部に対してはその分布の代表値が明りよおに示されているが、異常部に対しては分布が広がっているために、代表値が不明りよおである。実線が示している鋭い代表値は、析出物が占める全面積の支配的割合を、このクラスの大きさの析出物もっていることを意味している。

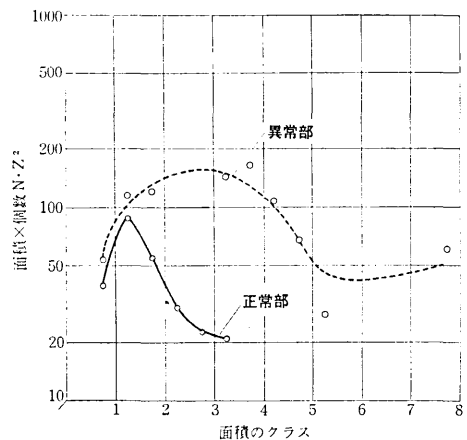


図 3 炭酸ガス中でリムド鋼表面に形成した酸化層中の析出炭素の大きさ(面積)の分布酸化温度 450°C

2) 核形成した粒子の空間的分布が一様であるか否かに関しては、炭素析出物の空間的分布に関する観察によれば、正常部については、境界(酸化物/気相境界または酸化物/軟鋼境界)からの位置によって変化せずにはほぼ一様な分布を示しているが、異常部では境界近傍と境界から離れた位置で分布が変化している。とくに酸化層の中央部(両境界の中心部)で大きな析出物の出現確率が高くなっている³⁾。

正常部については、swelling モデルの場合と同様に

$$H(S_0, x_0 | t_0) = \frac{x_0}{b} \delta(S_c - S_0)$$

を導入することができる。ここに b は核形成が起こりうる領域 ($0 \leq x_0 \leq b$) である。 x_0 は時間 t_0 に核形成した粒子の位置。

3) 析出物の大きさの成長則が時間に線形依存するか否かに関しては, swelling モデルと同様に線形性が成立して時間に対する一次関係

$$\left(\frac{S}{S_c} - 1\right) = \lambda_1(t - t_0)$$

が成立すると考える. 酸化の場合には上式の臨界大きさ S_c の代わりに分布の代表値が用いられることになる.

4) 核形成粒子の拡散移動がその寸法に依存するとすることは, 炭素の析出に関しては無視することができる. swelling モデルでは稀ガス原子が確率的に隣接格子位置に跳躍する毎の気孔の重心の移動をその体積に反比例するものとして, 移動距離 Δ は

$$\Delta = \Delta_c \frac{S_c^3}{S^3}$$

で表わされるとし, 移動に関するパラメーターと拡散に関するパラメーターを含む $\alpha(S)$ と $\beta(S)$ による, 時間, 空間依存の確率密度に関する拡散方程式, すなわち Fokker-Planck の未来向き拡散方程式を導入した. ここに $\alpha(S)$ は偏差, $\beta(S)$ は平均に対応している. ところで, 炭素析出の場合は核形成した炭素粒子中の炭素原子は稀ガス原子の場合と異なって各原子間の相互作用が大きいので炭素原子は自由に隣接格子点へ跳躍して粒子の重心が移動する確率は小さいことが期待できる. さらに, 核燃料の swelling の場合に存在する拡散・移動の駆動力となるものが酸化の場合にはほぼ無視できる. すなわち, swelling モデルの場合には燃料材料内に大きな温度差 (8000°C/cm に達することもある) が核分裂生成物の稀ガス気泡の拡散・移動の大きな駆動力になるが, 酸化の場合には温度差にしても化学ポテンシャル勾配にしても swelling モデルの場合ほど大きな値はとらない.

拡散・移動が無視できることは, Fokker-Planck の未来向き拡散方程式を導入する必要がないことになる.

5) 境界が吸い込み口 (sink) となるか否かについては, swelling モデルの場合ほど簡単ではない. 炭素析出物は酸化物/気相境界または酸化物/金属境界に移動してきたとしてもそこで消滅しない. 実際には境界における酸素ポテンシャルによって一部分が分解することは期待できるが全く消滅することは起こりえない.

3. 炭素析出モデルへの応用

両モデルの比較, 検討から炭素の析出反応が核形成→成長タイプではあるが, 析出粒子の拡散・移動を伴うタイプではないことが示され, したがって swelling モデルの場合の拡散方程式を導入する必要がなく, 析出炭素の成長速度と関連するパラメーター, λ_1 , のみを評価すればよいことになった.

析出炭素が一定速度で核形成し, 一定速度で成長する

簡単な場合には, 観測される析出炭素の平均面積と確率論的モデルから期待される面積の比較から支配的モデルを評価することが可能である.

いま, 観測された析出物の断面積の総面積を A_i とし, 観測された析出物の全数を N_i とする (観測プローブの位置はこの場合 x_{p_i} であるとする). 観測された面積の平均値 \bar{a}_i は

$$\bar{a}_i = A_i/N_i$$

で示される. 一方, 前述の簡単な場合の確率モデルに基づく面積は

$$\Sigma(a)_i = \frac{\pi}{p_i} \int_{Z_0}^{S_c(\lambda_1 t + 1)} Z^2 dk(Z|x_{p_i})$$

で求められ両者の比較からモデルの妥当性およびパラメーター λ_1 の評価が可能となる.

ここに p_i は

$$p_i = \int_{Z_0}^{S_c(\lambda_1 t + 1)} dk(Z|x_{p_i})$$

であり,

$$P = \sum_{i=1}^k p_i$$

$$P_i = p_i/P$$

の関係がある.

4. 考察とまとめ

微視的組織解析法を炭素析出モデルへ応用できることを指摘したが, そのためには析出炭素の核形成と成長が簡単な速度則に従うことが必要である. 以上の考察にはさらに二つの条件が仮定されていた. 一つは, 粒子間の相互作用が無視でき, 原子は不規則な跳躍移動をすること. そしてもう一つは, 核形成は空間的に一様に起こること.

前者は炭素析出モデルの場合にも成立するが, 後者は成立が疑問である. すなわち炭素の析出挙動は硫化物の影響を受けるものと考えられる実験的知見⁴⁾がある. 硫化物は軟鋼材料の組織に依存してその寸法および空間的分布を変える. したがって圧延, 鍛造組織をもつとき硫化物の組織的分布もその影響をうけるので炭素の析出挙動が空間的に一様でなくなる可能性がある. そのようなときには確率モデルに基づく計算から求めた析出炭素の面積と観測した面積の一致は期待できなくなる. これは言い換えれば, 面積の比較から一様に空間的に核形成する確率モデルが支配的か否かを判定する可能性を示唆するものである. 具体的にいえば, 確率モデルが成立しないことは化学的輸送モデルが支配的になっていることを意味する. 同様に, 析出炭素の空間的分布が一様でなくなることは異常成長物の形成とも対応しているので, 面積の比較から不一致が認められるときには異常成長物が

研 究 速 報

形成していることを示す場合もある。

最後に、ここでは考察しなかったが今後検討を要する問題点をまとめておく。

1) 軟鋼の炭酸ガス中酸化のように長時間の酸化を行なう場合には反応に伴う生成物、たとえば分解生成物の水素、炭素などが金属中に拡散固溶して酸化物/金属境界の化学ポテンシャルを変化させる。この影響をどのようにして解析法の中にとり入れるか。

2) ここで考察した解析法は境界位置が移動しないことを前提としているが、酸化現象は境界が酸化とともに移動する。したがって厳密には、移動界面の拡散問題として扱わねばならない。

3) たとえば析出炭素の大きさと空間的分布を観測す

るためにプローブ位置で切断した断面上で観察している。粒子の3次元的情報を2次元情報から求める際の両者の間の線形性の検討が必要である。swelling モデルの場合にはガス気泡は球状であるので線形性は成り立つが炭素析出物の場合には複雑な形状なので線形性について考察をするべきである。(1973年11月5日受理)

参 考 文 献

- 1) 本間, 一色: 生産研究, 24, 12 (1972) 513.
- 2) K. R. Merck and W. L. Nicholson: Inelastic Behavior of Solids, Ed. M. F. Kanninen, etc., McGraw-Hill, New York 1970.
- 3) 本間, 細井: 生産研究, 25, 5 (1973) 197.
- 4) 本間, 細井: 生産研究, 25, 6 (1973) 257.

次 号 予 告 (2月号)

『都市における災害・公害の防除に関する研究』小特集(その3)

特集 1.	小特集(その3)の発刊に当って.....	川 井 忠 彦
特集 2.	都市構造物の耐震強度の調査研究概要.....	久 保 慶三郎
	2.1 鉄筋コンクリート部材の後元力特性(2報).....	岡 田 恒 雄 関 松太郎
	2.2 繰返し軸力を受ける鋼部材の後元力特性に関する研究.....	田 中 恒 尚 重 信 恒 雄
特集 3.	都市交通公害対策の調査研究概要.....	越 正 毅
	3.1 自動車騒音の実態について.....	巨 理 厚 大 野 一 立 石 三 西 山 一 高 橋 外 仲 晃
	3.2 汚損条件下における電力供給システムの絶縁信頼度.....	河 村 達 雄 石 井 和 勝 生 森 田 勝 一 伊 坂 義 一 武 藤 尾 学 妹 阿 部 隆 夫 鋤 柄 光 則 本 多 健 一 早 野 茂 夫 篠 塚 則 子
特集 4.	都市廃棄物対策の開発研究概要.....	武 藤 義 一 妹 阿 部 隆 夫 本 多 健 一 早 野 茂 夫 篠 塚 則 子
調査報告	米国におけるエネルギー回収システムとしての固形廃棄物処理.....	熊野 鈴 従
研究室紹介	藤井研究室.....	藤 井 陽 一