

UDC 620.193.5
669.14

炭酸ガスによる軟鋼の酸化

—炭素の析出挙動—

Oxidation of Mild Steel in Carbon Dioxide

—Deposition Behavior of Carbon—

本間 禎一*・細井 祥子*

Teiichi HOMMA and Sachiko HOSOI

軟鋼材料が加圧炭酸ガス中で特徴ある酸化挙動を示すことについては知られているが、その酸化機構については不明な点が多い¹⁾。

酸化層の異常成長物形成と速度則における直線則への離脱（ブレイクアウェイ）の間に単純な相関関係が認められないことおよび酸化機構が複雑であるという事実から、その酸化挙動を統計的にとらえることによって説明しようと試みた。すなわち、軟鋼材料の組織および形成酸化層の組織について統計解析を行ない、異常成長物が形成し直線則へ移行する過程で組織を特徴づけるものがどのように変化するかについて明らかにしようと試みた。本報告では、組織を特徴づけるものの一つとして炭素の析出挙動に着目し、析出炭素の大きさおよび空間的分布と異常形成物の存在との間の相関について得られた知見を述べる。

1. 析出炭素の観察方法

提案されている酸化・浸炭同時進行モデルも化学的輸送モデルも共に CO_2/CO 共存系すなわち redox system を考え、反応過程で炭素の析出を示している。酸化が進行して異常成長物が形成する段階では、炭素の析出挙動に変化が起きていることが考えられる。一般に、異常成長物が発達するまでの時間は長時間（普通数 1,000 hrs 以上）を要するので、その間に拡散による浸炭の結果、酸化物/金属境界の金属側の素地組成の変化が予想される。速度則が直線則へ移行した段階で、この素地組成の変化は重要な因子の一つとなるであろうが、実際の酸化挙動は一般的な酸化層形成ではなく、異常成長物を伴う不均一な酸化層形成である。写真 1 はリムド鋼の表面に形成した異常成長物の例であり、内部から押し上げられた様に突起していて、内部の変化を示唆している。事実、酸化層の断面顕微鏡写真から炭素の析出挙動の変化が認められる（写真 2）。同写真 A は異常成長物の発達した部分に対応しており、B は未発達部分に対応している。

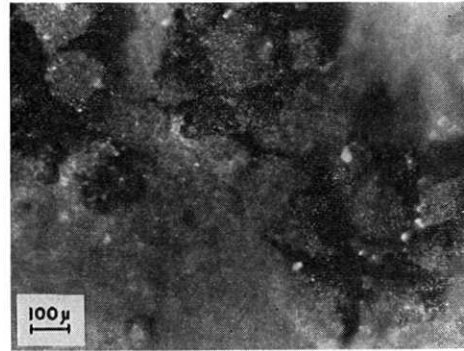
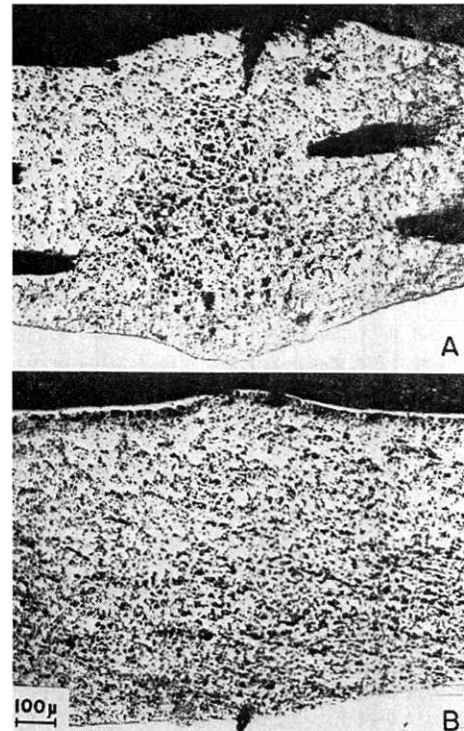


写真 1 酸化層内部の異常部と対応する表面異常成長物

写真 2 酸化層の断面顕微鏡写真
A は異常成長物が発達した部分の断面
B は未発達部の断面

* 東京大学生産技術研究所 第 1 部

研 究 速 報

写真に見られる黒いはん点は、光学顕微鏡による詳細な観察およびX線マイクロ分析によって析出炭素であることが確認されているので、顕微鏡写真を拡大した写真印画を用い、組織分析に使われているリニアル・アナリシス法と類似の方法で析出炭素の大きさと個数を測定した。

すなわち、透明フィルムに209倍に引伸された写真印画を作り、これに幅240μ、間隔24μの横線を引いた手製の“もの指し”を重ねて測定した。等間隔の横線には番地が付けてあって、これによって酸化層の深さ方向の位置を対応させた。

測定に用いた試料は、リムド鋼で、450°Cの乾燥炭酸ガス(CO 2%, 炭酸ガス圧 15 kg·cm⁻²) 中で4×10⁴ hrs 酸化したものをを用いた。酸化増量は平均 100.5 mg·cm⁻² (密度 5.2 g·cm⁻³ として平均厚 190 μ) であった。

析出炭素の挙動を調査する目的は、直線則への移行を事前に探知し、その移行を予告することが可能であるかを確かめることにあるので、測定試料として直線則へ移行したことがほぼ確実に異常成長物が形成している本試料を選び、異常成長物が発達した部分と未発達部分について測定して比較をした。

2. 測定結果と考察

測定された析出炭素の大きさと個数は級分けされた度数分布で示すように分類された。表1は、級番号、級の境界、クラスの中点、対応する実寸法および度数を示す。

図1はこれを図に示したもので、縦軸は対数目盛である。図から明らかのように、発達部に対するデータはほぼ直線に沿っているが、未発達部は極大を示している。

級分けした度数分布を、酸化層の厚さ方向の位置に対応させてヒストグラムで示したものが図2である。深さ位置は番地で表わしてある。すなわち #1~#33 がこれに当る。各番地の間隔は 24 μ なので、#1~#9 の間隔は 192 μ となる。各番地に対応する度数は一定面積 (240×72=17280 μ²→0.17 mm²) に対する平均として示してある。

ヒストグラムは明らかに、発達部と未発達部とで分布

表 1

級番号	級の境界	級の中点	実寸法 μ	度 数	
				発達部	未発達部
1	<1.0	0.5	2.4	93	74
2	1.0~1.9	1.5	7.2	61	108
3	2.0~2.9	2.5	12.0	33	57
4	3.0~3.9	3.5	16.7	26	20
5	4.0~4.9	4.5	21.5	8	6
6	5.0~5.9	5.5	26.3	10	2
7	6.0~6.9	6.5	31.1	5	—
8	>7.0	7.5	35.9	3	—

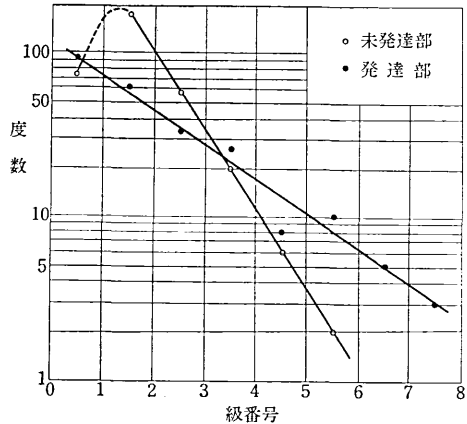


図 1 炭素析出物の大きさの度数分布を示す。級番号は析出物の大きさの分類を示し、表面(#1)から内部(#33)までの間の変化を示す。

に変化があることを示している。すなわち、発達部は級番号の高い方へ分布が広がっているのに対して、未発達部は級番号の低い側へ分布が集まる傾向を示している。

酸化層の厚さ方向に対する変化としては、#1はCO₂に接する酸化層表面に対応しており、#33は金属/酸化層界面に対応している。ヒストグラムから発達部も未発達部も共に中央付近で級番号の高い側へ分布が広がる傾向を示しているといえる。

これらの結果から直ちに定量的考察と結論を導くことはできないが、定性的には以下のような考察をすることができる。

(1) 炭素の析出挙動の上述の変化は、酸化機構を解明するための示唆を与えている。すなわち、Priceら²⁾によれば炭素の析出は次の反応によって起こる。

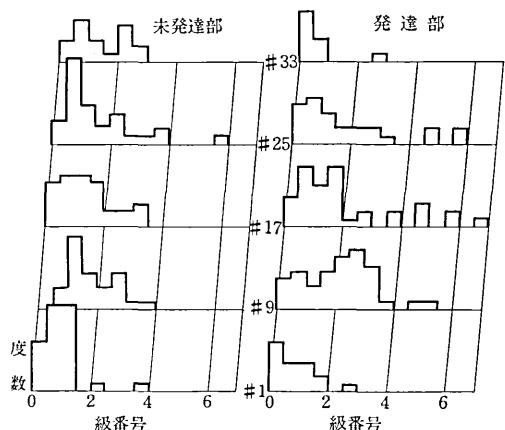
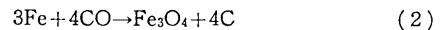
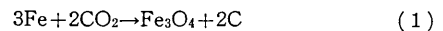


図 2 酸化層内の炭素析出挙動を示すヒストグラム、級番号は図1と同じ



写真 2 および図 2 から、異常成長物が発達した部分の炭素の析出は中央部で、大きな析出物の出現度数が増加している。上記反応(1)、(2)は Fe の供給を前提としており、異常成長物が発達を開始した場合に、もし Fe の供給が酸化層の中の固相拡散によって支配されていたのならば、酸化層/金属界面近傍に大きな析出物の出現度数が増加するであろう(図 2 の #33 に対応するヒストグラムが級番号の高い側に広がるであろう)。しかし測定結果は中央部で級番号の高い側への広がりを示している。このことは、Surman³⁾ が指摘したように、Fe の供給がペンタカルボニル鉄として気相で行なわれているものとすれば説明ができる。すなわち、Fe(CO)₅ は金属側から気相側へと気相拡散をし、一方 CO₂ は気相側(酸化層表面側)から拡散供給され、酸化層の中央付近で上記反応式(1)~(3)に従って反応を起こして炭素を析出する。この場合、ペンタカルボニル鉄の分解によって Fe が供給される。言い換えれば、この段階では Surman らのいう化学的輸送モデルが支配的モデルであることになる。

(2) 化学的輸送モデルによって反応が急速に進行すると、それにつれて酸化物と炭素の形成が進み、結果として体積の増加を生ずる。このことは図 1 から示すことができる。図 1 は析出物の大きさ(析出物の径 d) に対する度数分布を明示したもので、析出物の体積(d^3) に対するプロットについて積分した面積(すなわち析出炭素の全体積)として比較した場合に、異常成長物が発達した部分は未発達部より全体の体積増が大きいかを示している。析出挙動を特徴づける度数分布関数から、

すでに指摘したように¹⁾、統計的分布関数の導入による巨視的挙動(酸化層の成長挙動)の予測が可能となるであろう。しかしそのためには、異常成長物が成長するさらに前の段階について析出炭素の挙動を調査して、異常発生の前駆段階に起こる組織的变化をより定量的にとらえることが必要である。

異常成長物の発生については次のことを検討する必要がある。

軟鋼の炭酸ガス中酸化で形成される酸化層表面の異常成長物は一様な発生ではなく統計的挙動をとって発生しているようである。その発生挙動は金属素地の組織と相関関係があるらしい。化学的輸送モデルが支配的であるとすると、ペンタカルボニル鉄の発生挙動は異常成長物の発達と関係をもつことになる。H₂O と S の存在は、H₂S として Fe(CO)₅ 形成の触媒となることが知られているので、金属素地中の S (非金属介在物として存在する硫化物) の分布と異常成長物の形成位置との間に相関関係があることが期待される。実際に、両者の間に対応関係があることは、著者らによる組織の統計解析から明らかになりつつあるが、これについては別に報告する。

以上の結果、定性的ではあるが、組織の統計解析法は炭酸ガス中酸化に際して、支配的モデルを推測し、酸化挙動を予測するために有効な情報を提供する可能性があることが明らかとなった。(1937年2月28日受理)

参 考 文 献

- 1) 本間、一色、生産研究、24、513 (1972)
- 2) W. R. Price and I. Whittle, J. of ISI, 668 (1967) June.
- 3) P. L. Surman and J. E. Castle, Corros. Sci 9, 771 (1969)

