

炭酸ガスによる軟鋼の酸化

——酸化挙動の実際的評価について——

Oxidation of Mild Steel in Carbon Dioxide
—A Practical Inspection on the Oxidation Behavior—

本 間 禎 一*・一 色 貞 文*

Teiichi HOMMA and Sadabumi ISSIKI

加圧炭酸ガス中で軟鋼材料は特徴ある酸化挙動を示す。ここでは、とくに酸化曲線における保護的酸化層形成段階から非保護的酸化層形成段階への離脱——ブレイク・アウェイ——挙動と酸化スケールの異常成長物——エクスクレッセンス——形成挙動およびこれらに影響を及ぼす因子について概観し、合わせて酸化進行段階を評価する実際的方法として X 線回折によるひずみ測定法と統計的評価法について述べる。

1. ま え が き

炭酸ガスによる軟鋼材料の酸化腐食の問題が、ことさら注目されるようになったのは、炭酸ガスを冷却材としているコールドーホール型原子炉の開発、普及と関連している。この場合には、使用される炭酸ガスの圧力が高く 15 kg/cm^2 に達することもあって、その酸化挙動が低圧の場合と異なるので、純粋に学問的な点から興味もたれている外に、実用原子炉の保守、管理の点からも重要な問題とされている。特にイギリスでは天然ウラン・ガス冷却型原子炉を開発し、普及に努力してきた経緯もあってアクティブな研究が行なわれてきた。その結果、この問題に関して多くの興味ある事実が明らかになった。現在、酸化機構についてより定量的な説明ができるように理論的な研究が続けられているとともに、耐食性の改善についてのより経済的で効果的な対策のための実用的研究が進められている。

本報は、加圧炭酸ガス中で起きる軟鋼材料の酸化について、その酸化挙動の特徴と酸化機構のユニークな点を解説し、合わせて著者らが現在進めている、腐食の進行度を非破壊的に評価する方法の開発に関する基礎研究について述べる。

2. 軟鋼の加圧炭酸ガス中酸化の特徴

<炭酸ガスを含む雰囲気中の金属ガス反応>と題するシンポジウムが1967年3月にロンドンで開かれた。

その内容を紹介している文献¹⁾によれば、討議はいくつかの特定の問題に集中して行なわれているが、その中で軟鋼および低合金鋼については、これらの材料が示す酸化速度曲線における変化、すなわち保護的酸化挙動から非保護的酸化挙動への変化がなぜ生ずるかに興味もたれ、それと関連して、酸化スケール中の反応物質の移動機構を明らかにする手がかりを求めて、他の酸化性環

境における酸化機構にも注意が向けられた。とくに水蒸気中の酸化は、マグネタイト中で移動し難いアニオンが水蒸気存在で移動を可能にすることと、その酸化進行に伴って多孔質酸化層が形成されることが炭酸ガス中酸化と共通する特徴であるので、特別に注意が向けられた。その外に、炭素の折出と浸炭 (carburisation) にも注意が向けられ多くの討議が行なわれている。

このシンポジウムでも討議されているが、酸化進行中に金属/酸化物境界において、局部的に非保護的挙動が起こることは多くの観察の結果認められていることであつて、この挙動が直ちに酸化速度曲線の変化と結びつけられるかについては明らかにされなかった。しかし、局部的に起こる非保護的挙動の発生原因と、発生場所が特定の原因をもつ場所であるのか (たとえば炭化物とか硫化物の存在と何らかのかかわりをもつ場所であるのか) について討議され、この材料の酸化挙動を支配している主な因子を明らかにする必要があることが指摘されている。

このシンポジウムの後、最近までの研究の結果も含めて、軟鋼材料の加圧炭酸ガス中における酸化挙動の特徴を整理すれば次のようにまとめることができる。

(1) 酸化挙動が保護的→非保護的変化を示すとき酸化速度曲線は直線則へと離脱 (break away) を示す。

(2) 離脱を示したとき、形成酸化層の表面には異常成長物 (excrecence) が認められる。

直線則への離脱が起こるか、起こる時に、潜伏期間の長さおよびその点での酸化スケールの厚さ (または酸化増量)、酸化速度、特に直線則に従う時の酸化速度、異常成長物の数と寸法および分布の仕方。これらは次の因子の影響を受ける。

1) CO_2 圧力、2) CO_2 中の CO および H_2O 量、3) 温度、軟鋼材料の組成と組織。

以下に、この酸化挙動の二つの特徴について、最近までの文献を中心に著者らの最近の研究によってえられた

* 東京大学生産技術研究所 第1部

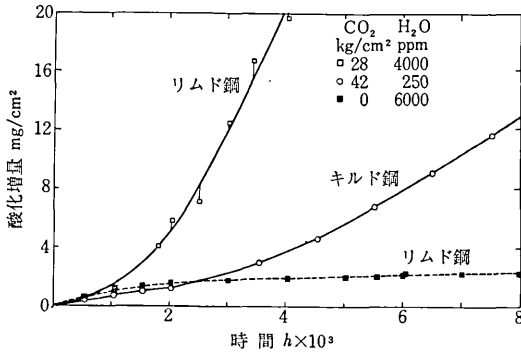


図1 400°Cにおける酸化曲線 (Goodison らによる)

知見を合わせて少し詳しく述べる。

(1) 直線則への離脱

軟鋼材料を炭酸ガス中で酸化させるとき酸化曲線は速度式

$$W^n = k_n t \quad n = 2 \sim 3$$

に従う²⁾。ここに W は重量増, t は時間, k は速度定数。

さらに、炭酸ガスの圧力が高くて温度も高く、炭酸ガス中に相当量の水分が含まれていると、上式に従っていた酸化曲線はある時間経過の後に、上式から離脱する。離脱後は、多くの場合に直線則に従う。初期の段階を保護的酸化段階 (protective stage) と呼び、離脱後を非保護的酸化段階 (non-protective stage) と呼んでいる。

図1はこのような酸化曲線の例であり、Goodison らの測定したデータ²⁾に基づいて作図したものである。

鋼の種類によって、直線則へ移る時期が変わるとともに直線則に従う際の速度定数 (傾斜に比例する) も変わっているのが図から見られる。図中の破線で示した曲線は炭酸ガス圧が1気圧の場合である。高い水分量 (6000 ppm) にもかかわらず直線則への離脱が起こっていない。この場合の酸化増量は、炭酸ガス圧が高い場合に直線則への離脱が起こり始める時の増量を超えている。

Goodison らによれば、炭酸ガス圧が高い場合に 350°C 以下では水分量が多くても直線則への離脱は認められていない。1気圧の CO₂ の場合は、550°C まで離脱は認められていない。

直線則に従ってからの速度定数は温度と H₂O 量の影響を受けるが CO 量の影響は受けない。また CO₂ 圧の影響もない。

450°C の場合に、CO と H₂O がほとんど含まれていなくても離脱が起こることが実験的に認められている。

直線酸化速度の速度定数が温度に依存するようすとともに鋼材料中のケイ素含有量に依存するようすを図2に示した。

同図も Goodison のデータを整理して書き変えたものである。

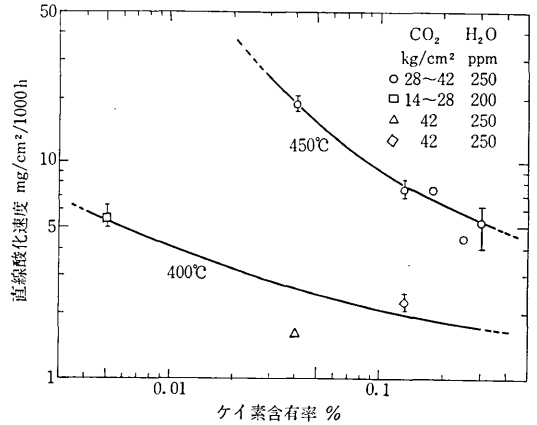


図2 離脱 (break away) 後の直線酸化速度へのケイ素含有量と温度の影響

図から明らかなように、非保護的な酸化に対応する直線酸化速度はケイ素含有量に依存しており、ケイ素量が増えると小さくなる傾向を示している。

(2) 異常成長物の形成

加圧炭酸ガス中の軟鋼の酸化のもう一つの特徴は酸化物表面に認められる異常成長物の形成である。これは、こぶ状の突起物であって形状、大きさ、分布は多様であるが次の4グループに分類することができる²⁾。

タイプ1 小さな丸い形状の小山の形をした局部的な異常成長物。普通はスムーズな表面のきめをもつが場合によっては一つか二つの放射状のきれつを伴うもの。

タイプ2 タイプ1に似ているが表面に多くの細かい密なきれつをもち、形状は丸みをもつよりもむしろ円すい状をとるもの。

タイプ3 中央に円すい状突起をもつ局部的異常成長物で、通常放射状のきれつを示す。まくれ反ったきれつ状の酸化層で取り囲まれているもの。

タイプ4 不規則な形で、ときには広がった面積をおおう異常成長物で、タイプ1~3のように局部的でなく、波うつ表面のよう最終的にきれつを生ずるもの。

このような異常成長物の実例を写真1に示す。これらは炭酸ガス (14 kg/cm²) の中で 450°C で酸化させた軟鋼材料の酸化物表面に形成したもので、著者が観察したものである。この写真はキルド鋼のもので、分類のタイプ1に対応している。

Goodison らの研究によれば、タイプ1の種類が最も普通に観察されるもので、次いでタイプ2と4が多い。タイプ3はシリコンキルド (アルミニウム処理) 鋼に見られたとされているが、著者らはリムド鋼でもタイプ3を観察している。

この相違の理由は明らかではない。しかし多くの場合

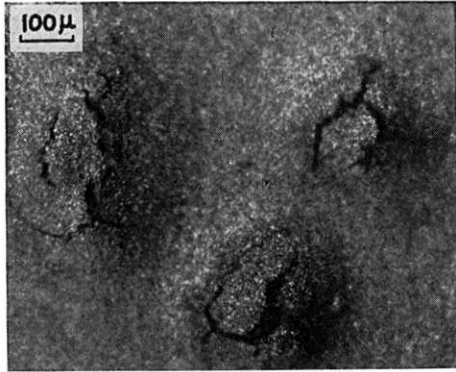


写真 1 酸化物表面に発生した異常成生物 (excrecence)

に長時間酸化の後に 1 種類以上のタイプが観察されている事実もあるので直ちに結論を出すことはできない。

鋼種による発生タイプの違いは、セミキルド鋼とキルド鋼でも見出されている。たとえば、セミキルド鋼では、 H_2O を含む炭酸ガス中でタイプ 2 が多く観察されるのに H_2O と CO を含まない炭酸ガス中、 $450^\circ C$ ではタイプ 1 と 4 が観察されている。一方、キルド鋼は $350^\circ C$ 以上のいずれの雰囲気中においてもタイプ 1 が見出されている。低合金鋼の場合にはタイプ 1 と 4 のみが観察されている。

炭酸ガス圧の影響としては、一般にガス圧の増加は異常成長物の発生を早めると同時に成長の速さを大きくさせる傾向がある。炭酸ガス中の CO と H_2O の影響としては、これらの増加はその発生と成長を早くする。しかしセミキルド鋼の場合に、 CO と H_2O を含まない雰囲気中でも、 $450^\circ C$ で発生が観察されている。この場合の成長速度は非常に遅かったと報告²⁾されている。

発生の時期については、かなり初期から認められる場合もある。たとえば、ケイ素を 0.14% 含むシリコンキルド鋼の場合に CO_2 42 kg/cm^2 、 H_2O 250 ppm 中で 500 h 後に発生している。Goodison らの高温顕微鏡による直接観察によれば、発生のための潜伏期間は非常に短かく、168 時間後に観察されたものもある。これは試料表面の観察であるが、一方、酸化層の断面観察によれば、 $400^\circ C$ で、 CO_2 -28 kg/cm^2 、 H_2O -400 ppm の場合にリムド鋼で 20 時間後に局所的な多孔質領域の形成が認められている。これらの事実から、異常成長物の形成は酸化の初期からスタートして、その成長は酸化中継続するもので、統計的性格をもつ現象であると思われる。

以上の主な特徴の外に、酸化速度および酸化物の表面と断面の微視的構造に関する特徴について若干補足しておく。

先にも述べたが、酸化曲線は図 1 に見られるように初期の保護的酸化層の形成段階と後期の非保護的酸化段階とから成っている。一般的にいて、保護→非保護の選

移は徐々に進行するので酸化速度の屈折(rate inflexion)点は明瞭ではないが、遷移が酸化層のある臨界厚で起こるのではないらしい。非保護的酸化段階についても、見掛けで直線則が成立している段階が必ずしも 1 段階ではなく多段となることがある。単に 1 段階のみの場合にはこの直線領域を外挿して時間軸(横軸)との交点を求めることができる。酸化増量→0 におけるこの時間軸との交点は非保護的酸化が初まるまでの時間、すなわち潜伏期間(incubation period)を与える。この時間についても、たとえば鋼種、炭酸ガス圧、 H_2O および CO 量、酸化温度との間に単純な相関関係が成立しない。

両段階の酸化速度定数のいわゆるアルレニウス・プロットはそれぞれ別の直線にのり、見掛けの活性化エネルギーはおよそ 19 kcal/mole (保護酸化) および 32 kcal/mole (非保護酸化) となる。ただし、非保護酸化の直線速度定数はほぼ完全に離脱が進んだ段階におけるものである。

これらの値は、酸化鉄(この場合には Fe_3O_4) の中で Fe イオンが拡散するための拡散係数の活性化エネルギー値 55 kcal/mole より低い³⁾。このことは、炭酸ガス中の鉄の酸化が、酸素ガス中の酸化における Fe_3O_4 中の Fe イオンの拡散を律速過程とする機構と異なる機構によって律速されていることを示している。

単純な固相内拡散で説明できないことは、酸化層の微視的構造の複雑さからも示唆される。

炭酸ガス中酸化で形成した酸化層は次のような構造的特徴をもっている。すなわち、多くの場合に酸化層は層構造を成しており、炭酸ガスに直接触れる外側の層は見掛けがち密であり、金属に接する内側の層は多孔性である。写真 2 は 2 層構造をもつ酸化層の実例である。これは $450^\circ C$ で酸化したキルド鋼の酸化層を液体窒素中で破断して露出させた断面の走査電顕写真である。上側が、

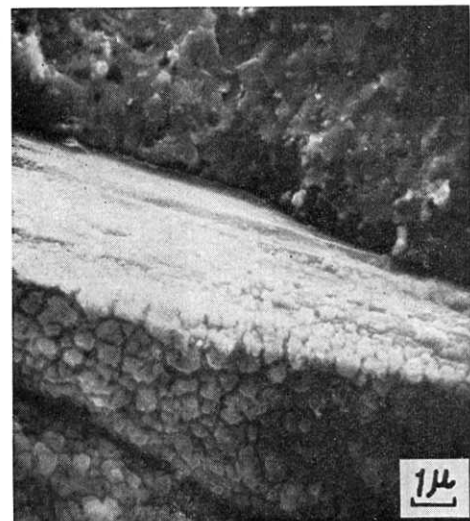


写真 2 酸化層断面の走査電顕写真

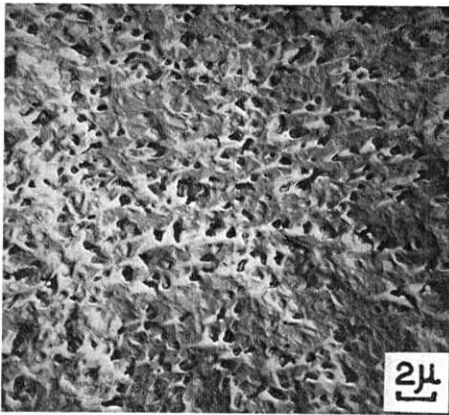


写真 3 炭酸ガス中で形成したリムド鋼表面の多孔性酸化物のレプリカ写真

ち密な酸化層であり、下側が多孔性の酸化層である。中央の白い帯状の部分は、破断の際に上下の破断面がずれたために生じたステップで、両酸化層の境界面の一部である。多孔性酸化層は、その孔が縦横に結ばれていて短回路拡散路として反応物質の補給を容易にすることは明らかである。ち密な酸化層も細かく観察すれば、かなり多孔性であることが見られる。このような2層構造は、酸化条件と鋼種によっては明瞭に認められないこともあるが、マーカー観察によればマーカーが、ガス/酸化物および酸化物/金属両境界の間（必ずしも中央ではないが）にあって、二つの互いに逆方向の物質拡散過程が同時に進行したかのようである。すなわち、二つの酸化層の境界（マーカーのある位置）に対して外側は鉄イオンの外側への拡散が進行し、内側は酸素イオンの内側への拡散が進行したようである。しかし、実験によれば、 Fe_3O_4 中の酸素イオンの拡散は非常に遅くて、ここでの観察を支持するものではないので別の拡散機構を考えなければならない。これに関しては Surman と Castle⁴⁾ が、水蒸気中の鉄の酸化挙動との類似から新しい機構を提案している。これについては後で述べる。

外側の層のち密さが見掛けであることは次の観察事実からも示すことができる。

写真 3 は、リムド鋼の表面に形成した酸化層のレプリカ写真である。細かい小孔が見られる。このような表面の形態的微小構造は他の鋼種と酸化条件でも観察されるが、明瞭には認められないものもある。写真の場合にも、表面の他の場所では、ほとんど認められない所もある。

以上のような特徴をもつ炭酸ガス中の軟鋼の酸化について、どのような酸化機構が考えられているのかを、現在広く支持されている二つのモデルを紹介しながら以下に説明する。

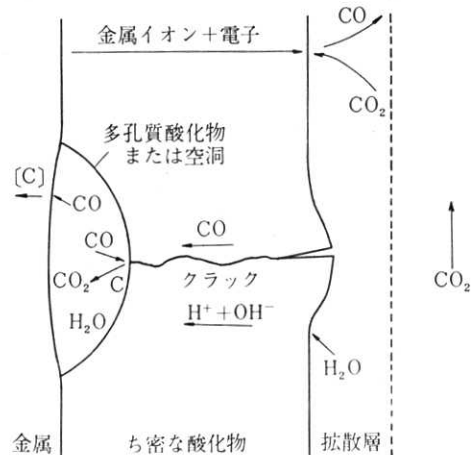


図 3 酸化浸炭同時進行による酸化機構

3. 提案されている酸化機構

(1) 酸化/浸炭同時進行モデル

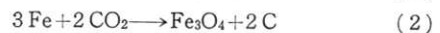
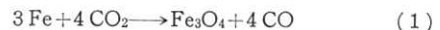
これに関連するモデルは多くの研究者によって提案されている。それらは若干の相違はあるが基本的には次の点で共通している。

CO_2/CO 共存系すなわち酸化還元系 (redox system) を考えて、酸素と炭素の供与を同時に考え、反応系のバランスを考える。

ここでは、 H_2O の影響を直接考慮している Price ら⁵⁾ のモデルと、 CO の内部拡散による酸化還元系を考えている Birks⁶⁾ のモデルの、両モデルに基づいて説明する。

この場合に、反応は次の過程で進行する。

1. 金属イオンと電子が酸化層を通過して移動し、表面に達して CO_2 と反応して酸化物をつくる (図 3 参照)。



2. 発生した CO (炭酸ガス中に初めから含まれている場合はその CO も含めて) は酸化層内の短回路を通過して空洞部に入り、そこに (および表面で) CO_2/CO 共存の酸化還元系を形成する。この CO は次の反応で酸化物を形成するとともに炭素を析出させる



この炭素は表面および酸化物内部に析出する。

3. 析出した炭素は金属中へ拡散浸入 (浸炭) するとともに、 H_2O が存在するときは次の反応をする



以上を要約して、保護的酸化→非保護的酸化を説明すると以下ようになる。

(i) 金属の表面に酸化物の形成と同時に炭素の析出 [反応(1)–(4)]

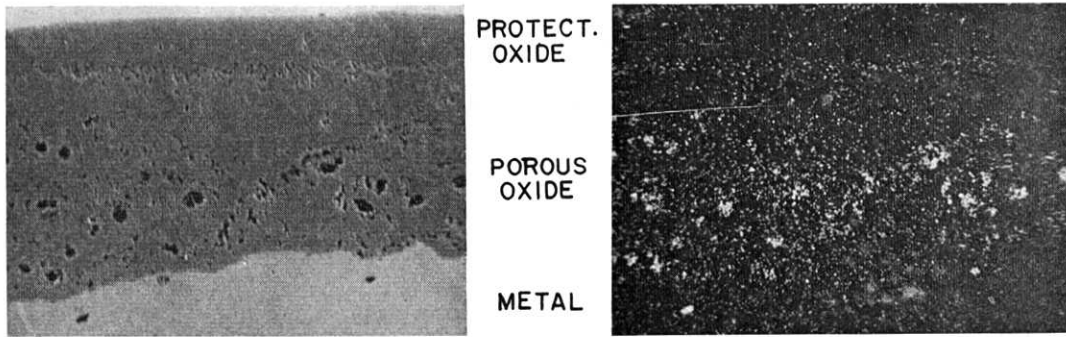


写真 4 酸化層断面のX線マイクロ分析2次元像

- (ii) 金属/酸化物界面に、反応(5)によるCO形成に基づく密でない酸化物の形成(非保護的酸化層形成)
- (iii) 多孔性の非保護的酸化物は密な保護的酸化物より大きな容積を占めることから保護スケールの破壊に到る。
- (iv) 保護酸化層内のきれつを通してガスが容易に拡散でき、異常成長をもたらす。

このモデルでは、 H_2O は吸着をした後にイオンになって酸化層内に拡散するものと考えている。

反応(2)で形成される炭素の場合は高い活動度をもつので安定ではなく、反応(3)、(4)が優先することを Birks は指摘している。そして、その場合には自由な炭素としてよりも、浸炭による低い活動度の炭化物を形成するものとしている。

反応(5)については次の平衡関係が成立する

$$K_c = 6.9 \times 10^{-2} = \frac{[CO][H_2]}{[C][H_2O]} \quad (6)$$

したがって反応(5)で、もし生じた H_2 が拡散または金属中への溶解で除かれるならば、(6)式の平衡関係からCO圧が増加し、金属/酸化物境界に大きな圧力を生ずる。そして、これは保護酸化層の破壊を助長する。

このモデルは Stevens と Board⁷⁾ による酸化速度へ及ぼす水分の影響を定性的には説明できる。

著者らによる酸化層内の炭素の存在挙動に関する観察(写真4参照左は吸収電子像、右は炭素X線像)によれば、炭素が多孔性酸化層の中で局部的に偏在するとともに、ち密酸化層との境界にも偏在することが認められた。写真の試料はキルド鋼で、写真2と同一のものである。試料と酸化条件が異なれば、その存在挙動も異なるが、炭素が酸化物の中に存在することは明らかであって、このモデルを支持するものである。

(2) 化学的輸送モデル

Surman と Castle⁴⁾ は、水蒸気中および水中での鉄の酸化が2層構造の酸化物を形成すること、および酸化速度データーの解析から $Fe(OH)_2$ の移動過程が律速段階であるとするモデルを考え、これとの類推から CO_2 中の鉄の酸化において、 $Fe(CO)_5$ が気相拡散する過程が

律速段階であるとするモデルを提案した。

すなわち、水蒸気中での純鉄と鋼の酸化の実験から求められているアルレニウス式

$$K_W = 6.1 \times 10^5 \exp(-34,600/RT) g^2 m^{-4} s^{-1}$$

を、 Fe_3O_4 中の Fe イオンの固体拡散および酸素イオンの固体拡散、そして $Fe(OH)_2$ の気相拡散の場合のそれぞれのアルレニウス式と比較して最も妥当な式

$$K_{W(Fe(OH)_2)} = 4.8 \times 10^4 \bar{v} \cdot T^{1/2} (p_{H_2O}/p_{H_2}) \times \exp(-38,900/RT)$$

から、 $Fe(OH)_2$ の気相拡散が律速段階であることを指摘し、形成酸化層の破断面の走査電顕観察から多孔性であることと酸化物結晶の形態的特徴から気相成長であることを合わせて指摘して、Fe が $Fe(OH)_2$ の形で化学的に輸送されるモデルを提案した。そして同様に、炭酸ガス中の酸化に対しても $Fe(CO)_5$ の気相拡散が律速段階であることを提案した。

ここで、 \bar{v} は酸化層の気孔度因子 (porosity factor) であり、 T は温度である。

H_2O と S はこのモデルで重要な役割を果たす。すなわち H_2O は前のモデルの式(5)によってCO供給源となり、 S は H_2S として $Fe(CO)_5$ をつくる触媒として働く。またこのモデルでは、 $Fe(CO)_5$ は Fe に分解して次いで酸化物になる。分解した Fe は微細なので結晶として発達した形では存在しないことになる。

著者らが観察した酸化層断面の走査電顕による結果で

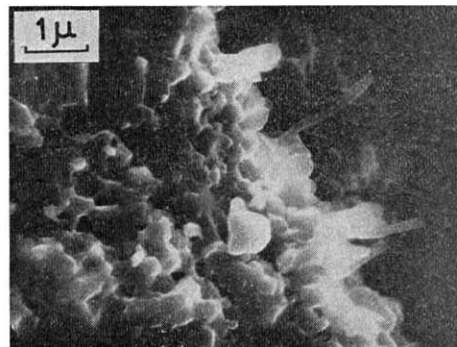


写真 5 酸化層破断面の走査電顕像

も気相成長を示すものが認められた。写真 5 は 450°C で酸化したリムド鋼の酸化物の破断面であるが、酸化層の中央付近に大きな空洞が認められ、その内壁に対応している。ひげ状のものは析出した炭素と思われるが、明らかに気相から成長したものである。下地の部分も多面体の規則性を示しており、Surman らの水蒸気中酸化の際に観察された規則的形狀の結晶と似ている。写真 2 の比較的密な酸化層（同写真の上側）は外側の層で規則性は認められないので、微細な酸化物粒子から成るものと思われる。

このモデルでは、保護酸化層形成段階について考えているので、非保護酸化段階の機構は考えていない。しかし、もし保護酸化段階が気相拡散のみで律速されているのなら、非保護酸化段階でも気相拡散が支配的であることが可能であり、その場合には前述のアレニウスの式中の \bar{D} がそれぞれの段階で異なるであろうが、拡散の活性化エネルギーが変わることは期待できないので、今後の検討が必要である。

以上、2つのモデルを紹介したが、いずれが正しいかは現在のところ結論がえられていない。むしろ、いずれかのみが妥当であるのではなくて、場合によっていづれかがより主な機構となると考えた方が正しいのかも知れない。なぜなら、同一鋼種で同一酸化条件のもとに酸化進行しながら酸化挙動が変化する事実（たとえば、同一試料で酸化層が厚い場所と薄い場所で、保護酸化層の厚さ、その境界の位置、非保護層の内部の気孔度が変化することがある）は、異常成長物の形成挙動の多様さおよび直線則への離脱との相関が必ずしも明らかではないことと合わせて、このような現象が統計的因子に依存していることを示している。したがって、酸化機構の解明と、酸化進行の程度を評価する場合にも、その点を考慮する必要がある。そこで、このような立場から、炭酸ガス中の軟鋼材料の酸化の進行の程度を評価することの可能性と、そのために現在進めている二三の基礎的研究について、以下に簡単に述べる。

4. 酸化進行度の評価

(1) ひずみ測定法

この方法の原理は、先に述べたような、炭酸ガス中の軟鋼の酸化挙動の特徴に基づいている。すなわち、この場合のひずみ発生は二つの独立した原因による。

(1) 酸化の比較的初期の段階に発生するもので、この段階には保護性酸化物が形成される。一般に、金属の上に保護性酸化物ができるとき、その酸化層内にいわゆる成長応力 (growth stress) によるひずみが発生する⁹⁾。Pilling Bedworth 比が1より大きい—同じ原子容に対する体積比が1より大きいことは酸化物になって膨脹することを意味する—ときこのひずみが発生する (Fe_3O_4

は比が 2.10)。

(2) ち密な保護性酸化物の下に存在する多孔性の酸化物の不連続な局部的成長によって保護性酸化物中に誘起されるひずみで、酸化の中期に発生する。

(3) (2)で発生したひずみに基づく微視的クラックの形成に伴って、急速に局部酸化が進行して、異常成長物が外部から明らかに認められるようになる酸化後期の段階に発生するひずみで、その原因としては(2)と同じである。

これらのひずみの検出のためには、(1)については酸化物と金属の両方から測定が可能である（ただし金属と酸化物中に存在するひずみの符号が互いに逆になる）。(2)と(3)については酸化物のみから検出が可能である。

実際にひずみを測定するには、X線回折法を用い、回折曲線の最大強度位置のずれ（ひずみの無い試料の最大強度位置からのずれ）から求める（巨視的ひずみ）とともに、回折曲線の半値幅からも求める（微視的ひずみ）。このほか、巨視的ひずみをより正確に測定するには $\sin^2 \psi$ 法がある。

しかし、高温で加圧炭酸ガス雰囲気中で測定するためには特別な反応装置が必要であって、現在のところ不可能である。著者らは1気圧の炭酸ガス中で $\sin^2 \psi$ 法で測定ができる加熱炉を試作してひずみ測定を行なった⁹⁾。このほか、市販の高温測定装置を用いて1気圧の炭酸ガス中における測定を行なった。1気圧中の酸化挙動が加圧中の酸化挙動と異なることは既に述べたが、とくに次の目的で実験した。

(1) 保護性酸化段階におけるひずみの測定。

(2) 加圧酸化した試料を室温に冷却してひずみを測定することの可能性を調べる。

(1)に関しては Goodison らの研究によれば1気圧中でも異常成長物の発生は認められており、発生の遅延はあるがこの段階の酸化機構は同じであると予測されたので、純鉄による実験を含めて鋼種による違いを調査した。

(2)に関しては、たとえばオートクレーブで加圧酸化した試料を取り出して、室温で測定するための予備実験として行なったものである。

得られた結果の一部を表1に示した。同表には加圧酸化試料による測定結果も比較のために載せてある。

1気圧酸化の場合に、400°C で形成した酸化層からの格子定数が標準値より大きな値を示している。この測定はX線回折計を用いて行なったので、試料面に平行な格子面からの回折線を測定していることになる。すなわち格子定数が標準値より大きいことは、試料面に法線方向に格子が膨脹していることを意味する。この段階では形成酸化物 (Fe_3O_4) の結晶の不完全さはあまり大きくない

表 1

試料	測定条件		測定温度		測定値*				
	C %	Si %	温度 °C	時間 hr	圧 kg/cm ²	格子定数 Å	半値幅		
軟鋼 A	0.19	0.003	400	120	0	400	8.440 ₃	0.31	
							530	8.444 ₃	0.29
							1006	8.448 ₃	0.29
							1850	8.456 ₃	0.26
							2500	8.457 ₃	0.25
							2500	室温	8.434 ₃
	3900	14.6	室温	8.412 ₃	0.26 ₃				
中炭素鋼 D	0.20	0.27	400	3900	14.6	室温	8.408 ₃	0.28 ₃	
極軟鋼 H	0.13	<0.01	"	"	"	"	8.408 ₂	0.27 ₃	
半軟鋼 J	0.26	0.22	"	"	"	"	8.407 ₆	0.27 ₃	
標準** Fe ₃ O ₄						室温	8.3963		
						400	8.4390		

* Fe₃O₄ (311) ピークを測定

** ASTM データー, 400°C の値は熱膨脹係数を用いて計算で求めた (文献 10)

と思われるので、単位胞の体積を一定に保ちながら試料面に平行方向に収縮していることを示唆している。事実、酸化後室温で sin²ψ 法で求めた試料面に平行な応力成分は負の符号をもち、圧縮応力であったので高温でも同様なひずみ状態であったものと思われる。なお、酸化後に室温で測定した同表中の格子定数値が標準値(室温)より大きなことは、以上と同じ考え方によれば室温で試料に平行な方向に圧縮応力が残留応力として存在することを意味する。

加圧酸化の場合に、加熱後室温で測定した格子定数値が軟鋼 A の値の外はいずれも標準値にかなり近い値を示していることは興味ある結果である。

半値幅についても、1 気圧酸化の場合に酸化時間とともに変化している。測定精度がやや落ちるが、明らかに変化していることが認められ、酸化終了直前と直後に室温で測定した値が一致している。

酸化進行中に酸化物の中で起こっている変化(たとえばひずみの発生)をうかがう別の情報として回折線の積分強度の変化がある。

図 4 はその一例である。図中の A, B 試料はともに軟鋼材で、組成は Al, P, S 以外はほぼ同じである。実際は鉄の (110) 回折線強度で、その強度が低下しているのは表面を Fe₃O₄ で被覆されているためである。いわば酸化曲線に当たるものといえる。破線は Fe₃O₄ の (311) 回折線強度で、この強度の増加は多くの場合、酸化層の厚さ増加に対応する。試料 A (表 1 の軟鋼 A に相当する) は Fe の強度減少と Fe₃O₄ の強度増加が相補的に対応しているが、試料 B (同表中の極軟鋼 H に相当する) の場合には Fe の強度減少がやや大きく、Fe₃O₄ の強度増加も大きくかつ 600 hr 付行で極大を示している。Fe

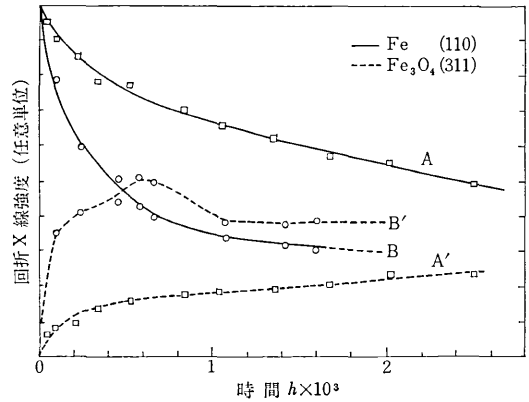


図 4 X線回折線の積分強度変化

の変化が連続しているにもかかわらず、見掛けで酸化物の成長が停滞したかのように見える。これは酸化層の厚み増加で大きなひずみが発生したためかまたは結晶の不完全さが増大したためか、いずれにしても興味ある事実である。なお、純鉄の場合にはこの極大が約 50 hr 付近に現われている。

一方、sin²ψ 法による測定は X 線強度が弱くて、酸化物の回折線を測定することが困難であって、鉄の回折線による測定を行なっているが、結晶粒度が粗い試料の場合には連続した回折線が測定し難く、また十分細かい結晶粒の場合には回折線の測定はできるが、写真法を用いているためにひずみの検出感度が低くて、sin²ψ で検出できる程度の回折角のずれが生ずるのは長時間を要するので、現在までのところ (3000 hr 以下) 認めうる程度のひずみは検出できていない。しかし酸化後、室温では残留応力を測定できたものもある。

今後さらに長時間の酸化実験を高温で行なうとともに、加圧酸化試料による測定を行なって、本方法の実用的な応用の可能性を検討したい。

(2) 統計的評価法

すでに述べたように、加圧炭酸ガス中の軟鋼の酸化挙動には統計的な性格があるので、その評価にも統計的取扱が必要である。

たとえば、酸化物表面の異常成長物 (excess) の出現と非保護的酸化すなわち直線則への離脱 (break away) 時期との対応関係が単純ではない。CO₂ 圧, H₂O 量, CO 量, 温度, 鋼種などの因子が線形関係になく、複雑にからみ合っているように見える。それは、この場合の酸化機構が単一過程のみによって支配されているのではないことと関連している。すなわち (少なくとも現在では) 前述の二つの過程が共存していて、どちら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。このような現象に対して、いずれの過程 (あるいはモデル) が支配的なのかを確認 (verification) する

ための考え方を Merckx¹¹⁾は提案している。紙数の都合で詳しくは述べられないが、簡単に言えば次のようなことである。

現象に関係して、ある過程を特性づける微視的構造が存在するとき、この微視的構造に関するデータを用いて、複数の(可能な)微視的モデルにおける微視的構造(データ)の特性からマクロな連続体モデルへと演えきして巨視的理論に基づくマクロな性質(または起こるであろうマクロな現象)を予測する。逆にマクロな観察結果と微視的構造に関するデータから、支配的であった微視的モデルを確認する。その際に微視的構造のデータは統計的分布関数(たとえばポアソン分布関数)として導入される。Merckx は原子炉燃料材の swelling のモデル(複数)に対して、微視的構造のデータとしては燃料材中の void や bubble の大きさ、形状、分布についての統計的データを導入して、それぞれのモデルから予測される巨視的挙動(たとえば変形)と実際に観察される挙動とを比較して支配的なモデルの確認をしている。

炭酸ガス中酸化の場合にも統計的挙動をとることが示されているので、著者らは現在、この統計的評価法を応用するために、その適用限界と問題点について検討を進めている。

最後に本研究において高温X線回折実現、ひずみ測定およびデータの数値解析を担当している山沢富雄、細井祥子の両氏および電子顕微鏡観察と XMA 測定に協力して下さった本所の松永研究室、西川研究室、今岡研究室、東大宇宙航空研究所の小原研究室の方々に感謝の意を表す。

なお本研究は日本原子力発電より当所への国費受託として昭和 45 年以来研究を行なっているもので、その間、

本所の選定研究費および富士電機より研究助成を受け、とくに富士電機からは実験材料について多くの協力を受けたことを付記して合わせて感謝の意を表す。

(1972年9月4日受理)

参 考 文 献

- 1) H.C. Cowen and C. Tyzack: A Review of the British Joint Corrosion Group Symposium, Br. Corros. J., 3, 220 (1968)
- 2) D. Goodison and R. J. Harris: Oxidation of Riming Steels in Carbon Dioxide Atmospheres, Br. Corros. J., 4, 146 (1969)
D. Goodison, R. J. Harris and P. Goldenbaum: Influence of Gas Pressure on the Long-Term Oxidation Behaviour of Mild and Low-Alloy Steels in Carbon Dioxide Atmospheres at 350°—450°C, *ibid.*, 4, 293 (1969)
- 3) L. Himmel, R. Mehl and C.E. Birchenall: J. Metals, 5, 827 (1953)
- 4) P.L. Surman and J.E. Castle: Corros. Sci., 9, 771 (1969)
- 5) W.R. Price and I. Whittle: Breakaway Phenomenon During Oxidation of Mild Steel, J. of ISI, 668 (1967) June
- 6) N. Birks: Note on Transport in Porous Scales and the Simultaneous Oxidation and Carburisation of Stabilised Steels in Carbon Dioxide, Br. Corros. J., 3 (1968) January
- 7) C.G. Stevens and J. Board: Effect of Moisture on the Oxidation of Mild Steel and Low-Alloy Steel in Carbon Dioxide, Br. Corros. J., 4, 80 (1969)
- 8) J. Stringer: Stress Generation and Relief in Growing Oxide Films, Corrosion Science, 10, 513 (1970)
- 9) 本間, 細井, 生産研究, 23, 274 (1971)
- 10) A. T. Gorton, G. Bitsianes and T. L. Joseph: Thermal Expansion Coefficients for Iron and Its Oxides from X-Ray Diffraction Measurements at Elevated Temperatures, Trans. Met. Soc. of AIME, 233, 1519 (1965)
- 11) K. R. Merckx: Use of Microstructural Data for Verification of Fuel Material Swelling Models, Nuclear Engng and Design, 18, 41 (1972)

