

論 文

UDC 620.193.56-977 : 669.141.241.2.019.356 : 669.141.241.4.019.356

リムド鋼およびキルド鋼の高温酸化挙動におよぼす
雰囲気の影響*

村瀬 宏一**・深迫 紀夫***・喜多 清**

The Effect of Environment on the Oxidation Behaviour of Rimmed
and Killed Steels at Elevated Temperature

Hirokazu MURASE, Norio FUKASAKO, and Kiyoshi KITA

Synopsis:

High temperature oxidation tests of rimmed and killed steels have been carried out in the CO₂-CO, air, 3% O₂, 300 ppm O₂ and CO gas atmospheres in the temperature range from 350 to 530 °C under the pressurized condition up to 42 kg/cm². The oxide scales formed have been analyzed by mean of a scanning electron microscopy, X-ray diffraction, EPMA and measurements of electric resistance and porosity. The results obtained are summarized as follows:

- (1) Oxidation resistance of the killed SS41 steel is superior to the rimmed SS41 steel in the all tested atmospheres.
- (2) The above described tendency is remarkable especially in the cases of 3% O₂ and CO₂-CO atmosphere. It is considered that the former is due to the electro-chemical effect of Si in Fe₂O₃ and the latter the suppression of Boudouard's reaction (2CO→CO₂+C) by Si at the interface of scale/matrix.
- (3) It is possible that the excrescences appear in CO or CO₂ gas, but the excrescences don't appear in the oxygen only atmosphere.
- (4) It is considered from the results of EPMA and electrical resistivity measurement that Si doesn't exist at the scale/matrix interface as a layer of SiO₂.

1. 緒 言

炭素鋼の高温腐食挙動はリムド鋼とキルド鋼でかなり相違があるといわれているが¹⁾²⁾, その機構はまだ十分に明らかにされていないようである。高温腐食は雰囲気や鋼材成分によつて影響をうけるが^{3)~6)}, 雰囲気による重要な反応は酸化と浸炭であると考えられる⁷⁾。このように観点にたつて著者らは酸化ポテンシャルと浸炭ポテンシャルを変えた場合の両鋼の腐食機構がどのようになるかを調べるため、酸素濃度を2種類、一酸化炭素濃度を2種類、選んで実験した。参考のため空气中実験も合わせて行なつた。具体的な雰囲気をあげると O₂(3%と300ppm, He Bal.), 空気ならびに CO(0.2%, He Bal.), 2%CO-98%CO₂ 混合ガス (以下 CO₂/CO という) で

ある。これらの雰囲気ではリムド鋼とキルド鋼を 350~530°C の温度範囲で酸化させ酸化挙動の相違を酸化曲線ならびに生成酸化膜の走査型電子顕微鏡観察, 電気抵抗測定, X線マイクロアナライザー (EPMA) による分析およびX線回折などで解明した結果, 2, 3の知見を得たので報告する。

2. 供試材および実験方法

2.1 供試材

市販の熱間圧延材のリムド鋼とキルド鋼を供試材とした。供試材の化学組成は, Table 1 に示すとおりである。厚さ約 15 mm の, これらの圧延鋼板の表面下, 3~6 mm の圧延方向に平行なところから, 20×20×3 mm の寸法の試験片を機械加工によつて採取した。CO₂/CO

* 昭和 50 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 50 年 6 月 19 日受付 (Received June 19, 1975)

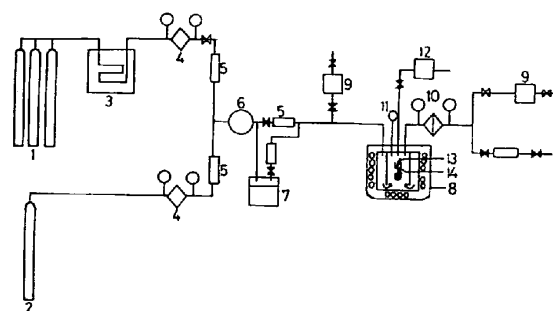
** 川崎重工業(株)技術研究所 工博 (Research Laboratories, Kawasaki Heavy Industries, Ltd.)

*** 川崎重工業(株)技術研究所 (Research Laboratories, Kawasaki Heavy Industries, Ltd., 1-1 Kawasaki-cho Akashi 673)

Table 1. Chemical composition of steel used (wt%).

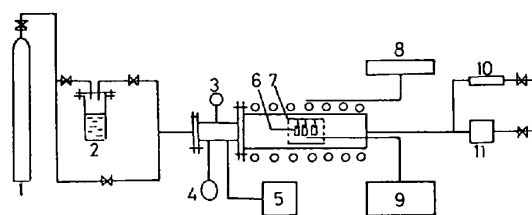
Steel	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Al	Cu
Rimmed SS41	0.20	Trace	0.51	0.021	0.027	0.024	0.022	Trace	0.003	0.020
Killed SS41	0.19	0.24	0.71	0.021	0.019	0.020	0.020	Trace	0.005	0.013

Steel	Sn	As	O	H	N(sol.)	N(insol.)	Total N
Rimmed SS41	0.003	0.009	81×10^{-4}	0.2×10^{-4}	40×10^{-4}	Trace	40×10^{-4}
Killed SS41	0.002	0.003	27×10^{-4}	Trace	25×10^{-4}	45×10^{-4}	70×10^{-4}



- | | |
|---------------------------------|-------------------------|
| 1 CO ₂ gas cylinders | 8 Autoclave (volume 8l) |
| 2 CO gas cylinder | 9 Gas analyzers |
| 3 Evaporator | 10 Pressure reducer |
| 4 Regulator | 11 Safety valve |
| 5 Flow meter | 12 Vacuum pump |
| 6 Gas mixer | 13 Sample |
| 7 H ₂ O additoner | 14 Crucible |

Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus used for the oxidation test in the CO₂/CO atmosphere.



- | | |
|------------------------------|--------------------------|
| 1 Gas cylinder | 7 Sample holder |
| 2 H ₂ O additoner | 8 Temperature controller |
| 3 Compound pressure gauge | 9 Temperature recorder |
| 4 Safety valve | 10 Flow meter |
| 5 Vacuum pump | 11 Gas analyzer |

Fig. 2. Schematic diagram of the experimental apparatus used for the oxidation tests in air, pure oxygen or carbon monoxide.

中での実験を除き、試験片には、吊り下げ用の 2 mm φ の穴をあけた。試験片は、全表面をエメリペーパー (#180) まで研磨し、アセトンで脱脂、秤量後、実験に供した。

2.2 実験装置と条件

実験装置の概要を Fig. 1 および Fig. 2 に示す。Fig. 1 では CO₂ と CO の各ボンベから供給されるガスを、バルブ操作によつて所定の割合に混合した。混合後水分添加器で一定の水分を含有させたガスは、予熱して圧力容器に送りこむようにした。なお、酸化反応により、ガス組成が変化することを防止するため、約 1.7Nl/min の微流動状態に保持し、ガスの分析は、ガスクロマトグラフおよび露点計を用いておもに圧力容器の出口で行なつた。また、試験片は炉内のシリカ製ツボに各 1 個ずつ装入した。

Fig. 2 においても同様にボンベから供給されるガスを途中で湿分を吸収させ圧力容器に送りこむようにした。反応後のガスは、約 0.5 Nl/min で炉外に排出するが、一部は前述と同じ方法でガス分析した。試験片は

Fig. 2 に示すように、Ni-Cr 線を用いて 1 個ずつ吊り下げた。

いずれの実験でも、実験を開始するにあつては、真空引きとガス送入のくり返しで圧力容器内の残留ガスを一掃した。実験条件は、Table 2 にとりまとめた。一例として CO₂/CO 中実験のガス分析結果を Table 3 に示した。

2.3 重量変化の測定方法および酸化膜の形態観察

所定の酸化時間後に、炉内の温度を約 100°C/hr で降下させ炉内圧を 1 気圧にして密閉し、一昼夜放置後、試験片をとり出しデシケータに保存した。秤量は脱スケールをせず、0.1mg 精度の天秤を用いて行なつた。秤量後は、一たんデシケータに保存した後、再び実験に供した。酸化膜の形態は目視と走査型電子顕微鏡で観察した。

2.4 酸化膜の解析方法

2.4.1 酸化膜の電気抵抗の測定

測定方法の概略図を Fig. 3 に示す。電気端子 (約 1 mm²) と接触する酸化膜の部分には、銀ペーストを薄く塗つて酸化膜と接触端子間の抵抗を小さくした。また、酸化膜表面の水分を除去するために、10⁻³ mmHg の真空中に一昼夜、放置後測定した。印加電圧は原則として

Table 2. Experimental conditions.

Test condition Atmosphere	Gas composition (%)					Temperature (°C)	Pressure (kg/cm ² G)	Testing time (hr)
	O ₂	CO ₂	H ₂ O	CO	He			
Air	21	—	0.6	—	—	530±5	0	885
O ₂	3±0.2 0.03±0.003	—	—	—	Bal.	530±5	7±0.2	885
CO	—	—	0.4±0.1	0.2±0.02	Bal.	530±5	7±0.2	750
CO ₂ /CO	—	98±0.1	0.025±0.002	2±0.03	—	350±5 450±5	42±1.0	10 000

Table 3. The actual results of gas composition and target condition for the oxidation experiment of CO₂/CO atmosphere.

Analysed position	Gas composition		
	CO (%)	H ₂ O (wpm)	CH ₄ (ppm)
Inlet	2.01±0.36	—	—
Outlet	1.98±0.32	251±30	1 040±190
Target value	2.0±0.30	250±25	1 040±190

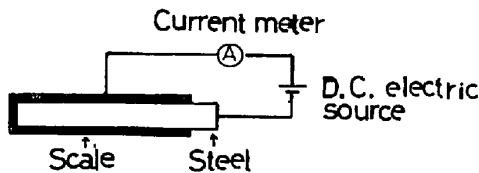


Fig. 3. Schematic diagram of experimental apparatus used for resistivity measurement.

D.C. 2V を用いた。

計測された電流値から抵抗値を求め、次式によつて比抵抗 (μ) を求めた。 $\mu = r \cdot (S/l)$ 。ここで r は酸化膜の抵抗値 (Ω)、 S は接触面積 (cm^2)、 l は酸化膜の厚さ (cm) である。

2.4.2 酸化膜の気孔率の測定

CO₂/CO 中で生成した酸化膜の気孔率の測定を行なつた。酸化膜の空气中重量 (W_1)、水中重量 (W_2)、および飽水重量 (W_3) を測定したところ、 $W_2 = W_3$ であつたので酸化膜の見かけの比重 (ρ_s) は $\rho_s = W_1 / (W_1 - W_2)$ となる。なお、酸化膜は、後述する X 線回折や EPMA 分析結果によると、Fe₃O₄ と非晶質炭素との混合体であつた。したがつて、炭素の体積比を γ_c 、炭素の密度を ρ_c 、Fe₃O₄ の密度を 5.2 g/cm³ とすると次式が成立する。

$$\gamma_c \rho_c + 5.2(1 - \gamma_c) = \rho_s \dots\dots\dots (1)$$

また、酸化膜中の炭素量は湿式分析の結果 6.7 wt% であつたので次式が成立する。

$$\gamma_c \rho_c / \{\gamma_c \rho_c + 5.2(1 - \gamma_c)\} = 0.067 \dots\dots\dots (2)$$

(1)、(2) 両式より ρ_c と γ_c を求め、この値から酸化膜の気孔率を計算した。

2.4.3 酸化膜の EPMA 分析および X 線回折

CO₂/CO 中で生成したエクスレッセンス (酸化塚) の C の面分析およびエクスレッセンスの断面の C, Si, Mn, P および S の線分析を行なつた。また、空气中、3%O₂ 中、300ppm O₂ 中および 0.2% CO 中で生成したキルド鋼の酸化膜の Si の線分析も行なつた。分析条件は、ビーム径: 2 $\mu\phi$ 、試料おくり速度: 2 μ /min、加速電圧: 20kV、試料電流: 0.02 μ A である。

また、X 線回折試料は、酸化膜を 2% 臭素-エタノール溶液で剝離し、アセトンで洗浄した後、メノウ製すりばちで粉状にしたものを用いた。分析条件は、管電圧: 30kV、管電流: 12 μ A、ターゲット: Co、検出器: GM カウンタ、ビームの大きさ: 20 mm × (1~5 mm) である。

3. 実験結果

3.1 各種雰囲気での酸化曲線

空気中での酸化曲線を Fig. 4 に示す。リムド鋼とキルド鋼は、ともに放物線則に沿つた酸化曲線を示している。530°C、800hr の時点でリムド鋼が約 5.9mg/cm²、キルド鋼が約 4.9mg/cm² の重量増加を示している。

酸素中での酸化曲線を Fig. 5 に示す。3%O₂ 中では 530°C、800hr でリムド鋼が 5.7mg/cm²、キルド鋼が 1.3mg/cm² の重量増加になつている。300ppm O₂ 中では、530°C、800hr でリムド鋼が 3.7mg/cm²、キルド鋼が 2.6mg/cm² の重量増加である。

また、0.2%CO 中での酸化曲線を Fig. 6 に示す。530°C、800hr でリムド鋼が 3.9mg/cm²、キルド鋼が

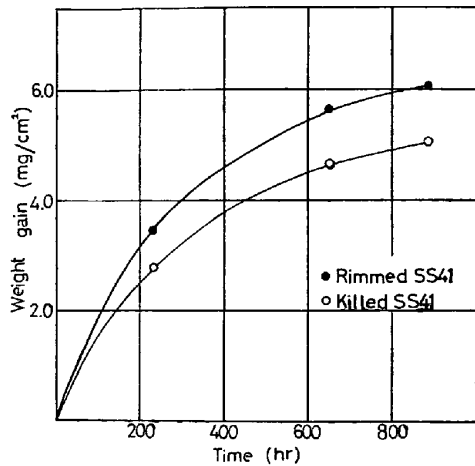


Fig. 4. Oxidation rates of rimmed SS41 and killed SS41 at 530°C in air.

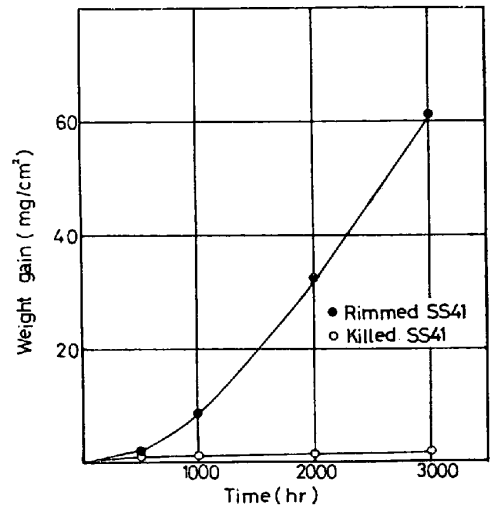


Fig. 7. Oxidation rates of rimmed SS41 and killed SS41 at 450°C in CO₂/CO.

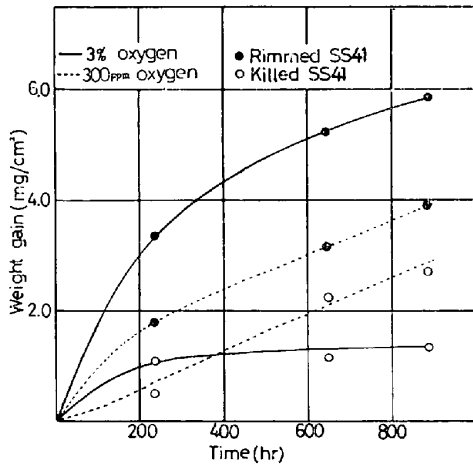


Fig. 5. Oxidation rates of rimmed SS41 and killed SS41 at 530°C in the oxygen atmosphere.

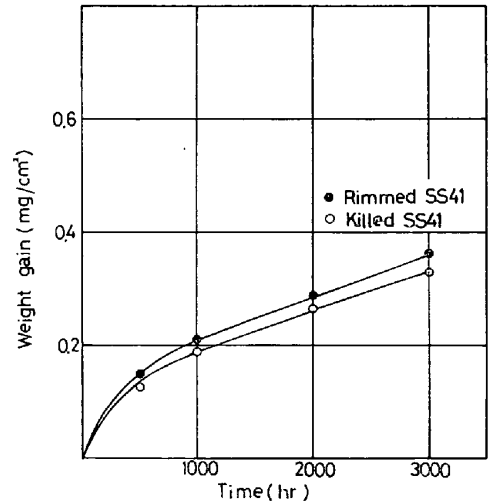


Fig. 8. Oxidation rates of rimmed SS41 and killed SS41 at 350°C in CO₂/CO.

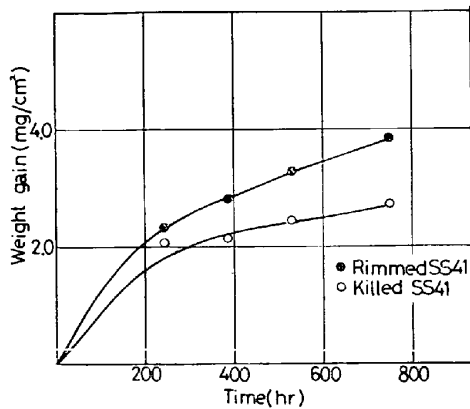


Fig. 6. Oxidation rates of rimmed SS41 and killed SS41 at 530°C in 0.2% CO.

2.8 mg/cm² の重量増加となつている。なお、両鋼の試験片表面には、析出炭素がわずかに認められた。

Fig. 7 および Fig. 8 は CO₂/CO 中での 450°C, 350°C の各温度における酸化曲線である。450°C での

酸化曲線はリムド鋼の場合、500hr 付近から急激に立ち上がっている。これに対してキルド鋼は極めて緩慢な増加傾向にあり、いわゆる放物線則に従っているようである。リムド鋼の酸化曲線の立ち上がり時期はエキスクレセンスの出現と一致していた。曲線の立ち上がり前の 300hr では、リムド鋼が 1.23 mg/cm², キルド鋼が 0.87 mg/cm² の重量増加である。一方、350°C 試験では、3000hr でリムド鋼が 0.36 mg/cm², キルド鋼が 0.33 mg/cm² の重量増加である。

3.2 酸化膜の走査型電子顕微鏡による観察結果

450°C, 500hr, 42 気圧の CO₂/CO 中で生成したリムド鋼の酸化膜表面の走査型電子顕微鏡観察結果を Photo. 1 示す。保護被膜の下からエキスクレセンスが成長してきている。その形態は、角錐状をしており、

酸化膜としては、ほかに類をみない独得なものとなつている。キルド鋼でも 450°C, 6 000hr, 42 気圧の条件の

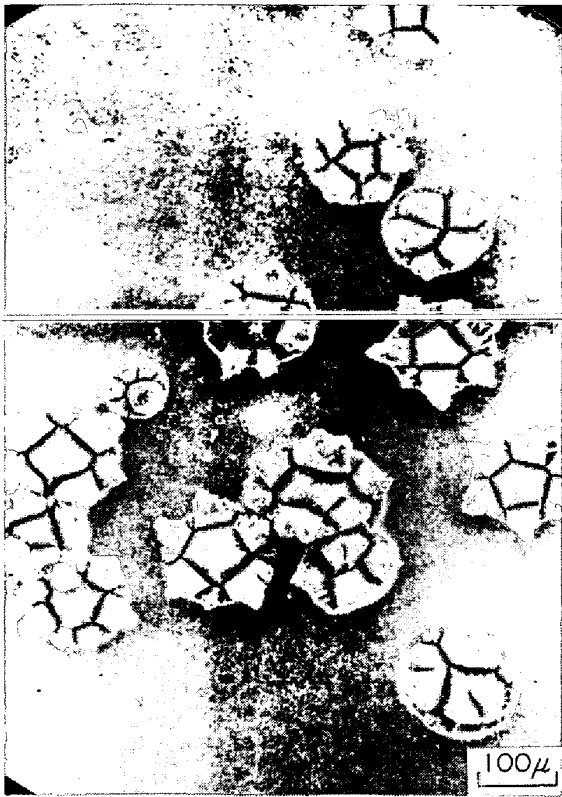


Photo. 1. Excrescences of rimmed SS41 formed after 450°C×500hr test in the CO₂/CO atmosphere.

ときにエクスクレセンスは認められたが、リムド鋼のそれよりかなり小さく、かつその形態は角錐状のものは認められず小豆状のものが多く認められた。

また、530°C, 750hr, 7 気圧の条件のときに 0.2% CO 中のリムド鋼の酸化膜にも、数は少ないがエクスクレセンスが認められた。しかしキルド鋼には認められなかった。

なお酸化膜と金属の密着性は、外観観察および顕微鏡観察により、CO₂/CO および 0.2%CO 中で生成された酸化膜が優れており、空気中および 3%O₂ 中での酸化膜は、やや劣っていることが認められた。300ppm O₂ 中での酸化膜は、初期の生成酸化膜の密着性が悪く、多少、剝離するものも認められた。

3.3 酸化膜の電気抵抗

WAGNERは酸化膜の成長を次のように説明している⁹⁾。すなわち、酸化膜/金属、界面での金属原子は金属イオンと電子に解離し、電気的中性条件を満足させながら酸化物の表面まで拡散する。

著者らは、酸化膜の電気抵抗を測定したが、その結果は Table 4 に示すとおりであつた。一方、酸化物の比抵抗は、文献⁹⁾によると Fig. 9 のようで、これらから Fe₃O₄ の常温での比抵抗は、およそ 10⁵~10⁶Ωcm と思われる。本実験結果では、Table 4 に示したとおり酸化膜は、10⁶~10⁹Ωcm であり、Fe₃O₄ のそれより大きい。以上は、空気と酸素中での生成酸化膜に関してであり、

Table 4. Electrical resistivities of various scales.

Condition	Steel	Thickness of scale (μ)	Current (μA)										Resistivity (Ω)	Specific-resistivity (Ω cm)	
			Number of measurement												Mean
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10			
Air 530°C, 885hr 0 kg/cm ² G	Rimmed SS41	42.7	0.2	0.5	0.4	1.5	0.4	0.3	0.2	0.1	0.8	0.5	0.50	4.0×10 ⁶	9.3×10 ⁶
	Killed SS41	35.0	1.6	0.2	0.1	0.2	0.4	0.4	0.2	0.1	0.7	0.2	0.41	4.9×10 ⁶	1.4×10 ⁷
3%O ₂ 530°C, 885hr, 7 kg/cm ² G	Rimmed SS41	40.5	2.4	2.6	2.1	3.2	2.0	1.6	1.0	2.0	0.7	3.8	2.14	9.0×10 ⁵	2.2×10 ⁸
	Killed SS41	9.1	0.2	2.2	0.4	0.2	0.5	0.4	0.4	0.4	0.2	0.4	0.53	3.8×10 ⁶	4.1×10 ⁹
300ppm O ₂ 530°C, 885hr, 7 kg/cm ² G	Rimmed SS41	27.3	0.3	0.9	2.2	0.5	0.4	0.7	4.7	1.4	3.8	2.2	2.97	6.7×10 ⁵	2.4×10 ⁸
	Killed SS41	19.6	1.6	3.0	1.6	2.0	2.1	1.4	0.2	1.4	3.6	4.0	2.09	9.6×10 ⁵	4.8×10 ⁸
0.2% CO 530°C, 750hr 7 kg/cm ² G	Rimmed SS41	26.6	1.3	1.5	1.5	8.0	4.5	2.5	1.0	5.0	6.0	2.0	3.33 mA	0.6	2.0×10 ²
	Killed SS41	19.2	2.4	6.0	6.5	7.0	1.5	7.0	5.0	6.0	5.0	10.0	5.64 mA	0.3	1.8×10 ²
CO ₂ /CO 450°C, 6 000hr, 42 kg/cm ² G	Rimmed SS41	1 155	>10	>10	>10	>10	>10	>10	>10	>10	8	9	>10 mA	<0.2	<1.7×10 ⁻²
	Killed SS41	18.2	>10	>10	>10	>10	>10	>10	>10	10	7	9	>10 mA	<0.2	<1.1

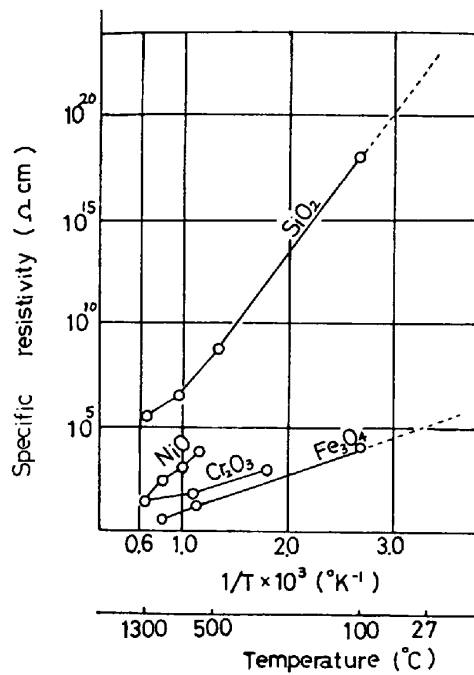


Fig. 9. Electrical resistivity of various oxides.

CO または、CO₂/CO 中で生成した酸化膜の比抵抗は、これより著しく小さく 10²Ω cm 以下であった。

3.4 エクスクレッセンスの気孔率

3.1 節でも述べたが、リムド鋼の酸化曲線の立ち上がりエクスクレッセンスの出現とは一致する。したがって酸化膜は多孔質になっているものと考えられる。2.4.2 項で述べた方法で ρ_s, r_c および ρ_c を求めると、それぞれ 4.535, 0.186, および 1.63 となった。このことは、18.6% のポイド中に密度 1.63 g/cm³ の炭素が充填されていることを意味する。ところで、一般市販の電極炭素は非晶質で、かつ密度が約 1.70~1.75 g/cm³ で、19~20%の気孔率を有しているといわれる¹⁰⁾。この密度は本実験結果の炭素の密度と近似し、また非晶質であることも一致する。このことから、エクスクレッセンス中の炭素も市販の電極炭素に似た、20%程度の気孔率を有した非晶質炭素であると考えられる。Fe₃O₄ に炭素が固溶していれば、さらに気孔率は大きくなる。なお、気孔率の測定は、CO₂/CO 中で 4500hr の酸化後に生成した典型的なエクスクレッセンスを用いて行なった。

3.5 酸化膜の X 線回折および EPMA 分析

X線回折の結果、空气中、酸素中および 0.2%CO 中で生成されたリムド鋼とキルド鋼の酸化膜は、Fe₂O₃ と Fe₃O₄ から構成されているのに対し、CO₂/CO 中で生成された酸化膜は Fe₂O₃ を含まず Fe₃O₄ のみから構成されていた。また、炭化物は、いずれの場合にも認められなかった。一例として、3%O₂ および CO₂/CO 雰

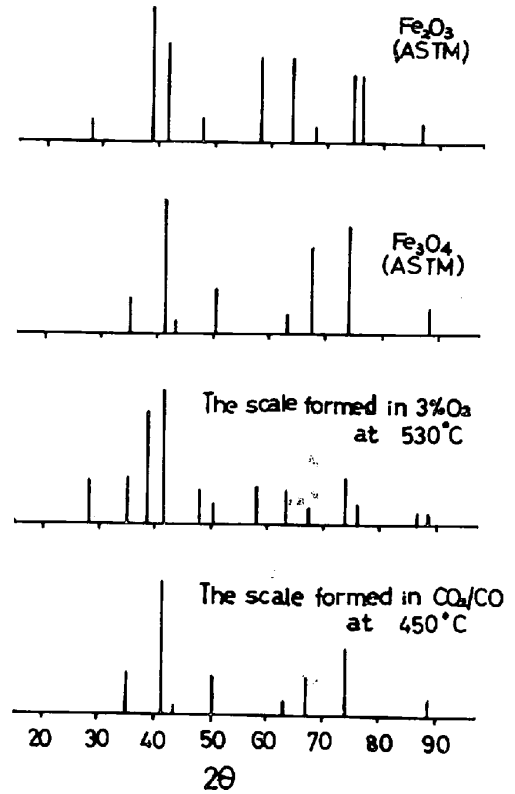


Fig. 10. Results of X-ray diffraction of the scales formed on killed SS41 in 3%O₂ and CO₂/CO atmospheres.

気でのキルド鋼酸化膜の X 線回折結果を Fig. 10 に示す。

CO₂/CO 中で生成したリムド鋼とキルド鋼のエクスクレッセンスの EPMA による炭素の面分析結果を Photo. 2 に示す。さらに、これらのエクスクレッセンスの断面の面分析と線分析の結果を、それぞれ Photo. 3, Photo. 4 および Fig. 11, Fig. 12 に示す。これらの結果、エクスクレッセンスには、リムド鋼およびキルド鋼ともに炭素含有量が多いことがわかるが、このほかにリムド鋼の場合、所々に炭素が凝集していることが特徴である。更に、炭素の絶対量を比較するとリムド鋼のほうがキルド鋼よりかなり大きいことが指摘できる。

各種雰囲気中でキルド鋼表面に生成した酸化膜中の Si の分布を概略図的に示したのが Fig. 13 である。空气中で生成した酸化膜には、所々に Si が偏析しているが、3%O₂ 中では、酸化膜/金属、境界から酸化膜表面にかけて、漸次減少しながら存在している。このほかの酸化膜では、いずれも金属側に Si が偏析して、酸化膜の表面側には、あまり認められない。このキルド鋼での Si 偏析量は、多くて 1%程度であった。

Fig. 13 の CO₂/CO 雰囲気での Si 分布は保護被膜内のものである。この図と Fig. 12 を比較するとわかる

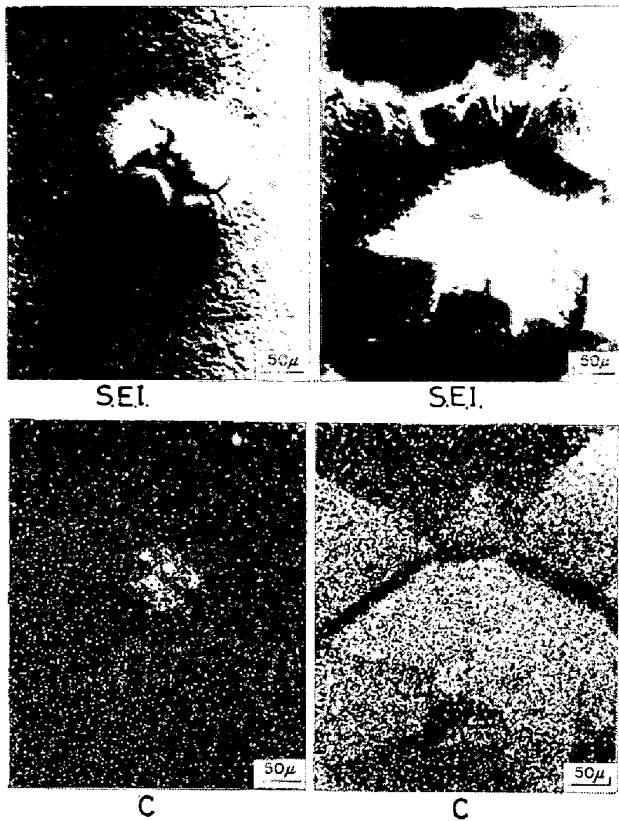


Photo. 2. EBS images of EPMA showing carbon distribution at the surface of the scales of rimmed SS41 (right) and killed SS41 (left) formed after 450°C x 6 000hr test in the CO₂/CO.

ように、エクスクレッセンス生成前では、保護被膜/金属の境界に Si が偏析していたものがエクスクレッセンス生成後は、保護被膜/エクスクレッセンスの境界およびエクスクレッセンス/金属、境界の2カ所に偏析するようになる。すなわち Si は強酸化性雰囲気では、表面

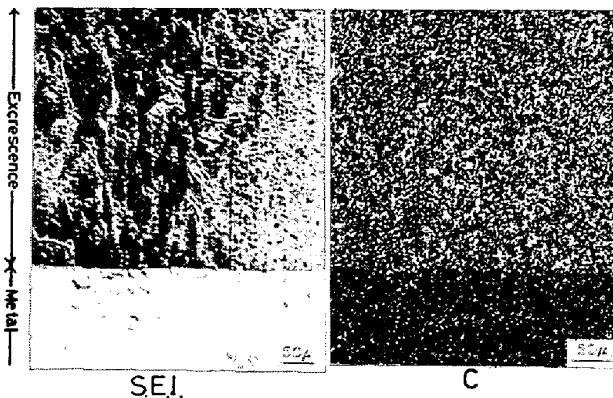


Photo. 3. EBS images of EPMA showing distribution of C at the cross section of excrescence of rimmed SS41 formed after 450°C x 6 000hr test.

まで拡散しやすく、弱酸化性または浸炭性雰囲気では表面までは拡散し難いと考えられる。

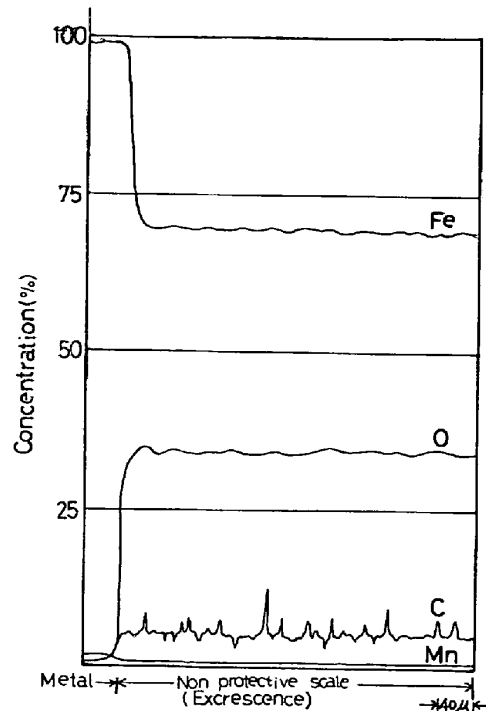


Fig. 11. Distribution of elements at the cross section of excrescence of rimmed SS41 formed after 450°C x 6 000hr test in CO₂/CO.

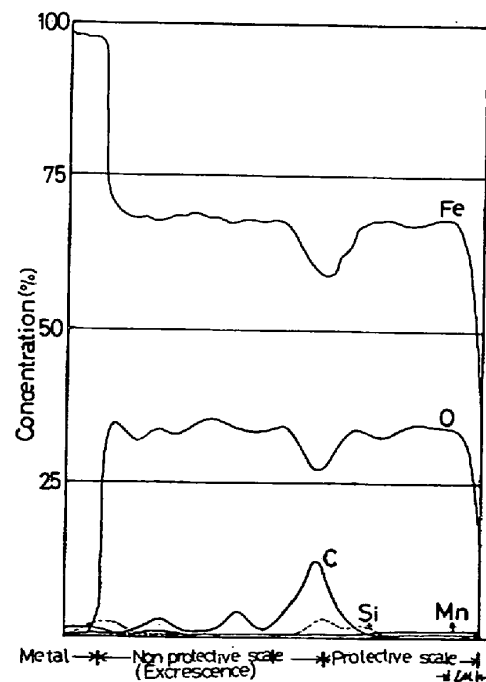


Fig. 12. Distribution of elements at the cross section of excrescence of killed SS41 formed after 450°C x 6 000hr test in CO₂/CO.

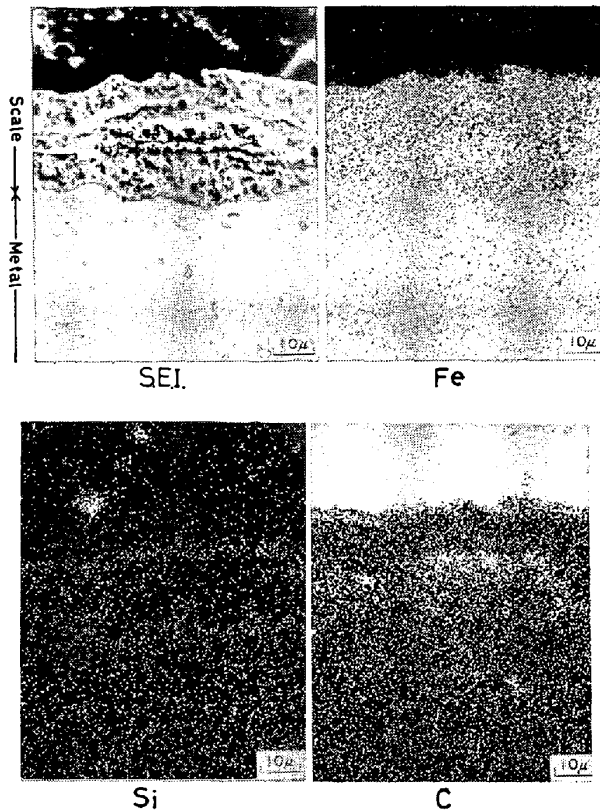


Photo. 4. EBS image of EPMA showing distribution of Fe, Si and C at the cross section of small excrescence of killed SS41 formed after 450°C x 6 000hr test.

4. 考 察

4.1 リムド鋼とキルド鋼の各種雰囲気での酸化挙動

鋼の高温酸化挙動は、雰囲気、成分および温度の影響

をうけるが、本研究ではおもに雰囲気と成分の影響について考察した。3%O₂ 中では、リムド鋼とキルド鋼とで、Fig. 5 の実線で示すように重量増加に大きな差異が認められる。Table 1 に示すように、化学組成上、両者間に大きな差が認められるのは Si である。耐熱鋼の耐酸化性に対する微量 Si の効果に関しては、種々の研究がされている^{11)~13)}。これらによると、長時間で生成した酸化膜の金属側に α-cristobalite (α-SiO₂) 結晶あるいは非晶質の SiO₂ 被膜の存在が認められている¹¹⁾¹²⁾。また、2.4~0.5% の Si を含む耐熱合金を 900°C 以下で数分間、大気中で加熱して生じた酸化膜を剝離した後、電子線回折した結果、SiO₂ は発見されなかつたが、この剝離した酸化膜を 1 200°C で 1~3hr 保持処理後に電子回折すると SiO₂ が認められたといわれる¹⁴⁾。さらに、Fe-2.7%Si 合金を 1 100°C で 1hr 酸化させて生じた酸化膜の X 線回折の結果では、Fe₂SiO₄ および SiO₂ が認められている¹⁵⁾。

本実験の場合、キルド鋼には Si が約 0.24% 含まれているが、X 線回折の結果では、CO₂/CO の場合は Fe₃O₄、そのほかの場合は Fe₂O₃ と Fe₃O₄ のみが認められ、SiO₂ は確認できなかつた。酸化膜中の Si は Fig. 13 に示したように顕著なピークとしては認められない。また、Table 4 に示すように酸化膜の電気抵抗は、最大のもので 4.9 x 10⁶Ω であつたので、かりに SiO₂ が EPMA のビーム径 (2μ) の 1/2 000、すなわち 0.001μ ほどの層状で酸化膜中に存在するとしても、この層のみで電気抵抗は 10¹⁷Ω 程度となるはずであり、これは実測値の約 10¹⁰ 倍である。以上の酸化膜での Si の分布状況

Atomosphere	Temperature (°C)	Time(hr)	Weight gain ratio at 1000hr ; rimmed ss41/killed ss41	Schmatic diagram of Si distribution
Air	530	885	1.18 ⁺	
3%O ₂	530	885	4.70 [*]	
300ppm O ₂	530	885	1.35 ^{**}	
0.2%CO	530	750	1.27 [*]	
CO ₂ /CO	450	10000	6.99	

* Extrapolated value

Fig. 13. Silicon distribution of the killed steel at the oxide/metal interface.

と電気抵抗値から、Si は SiO_2 として存在している可能性は少ないように思われる。むしろ最大含有量 1% までの Si は Fe_3O_4 または Fe_2O_3 中に固溶していると考えたほうがより妥当と考えられる。酸化膜は、一般に雰囲気側から、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 および FeO から成り立つといわれている¹⁶⁾。本実験では、X線回折の結果、 Fe_3O_4 と Fe_2O_3 の存在が確認されているが、この事例から推定して外表面は Fe_2O_3 となつていると考えられる。

3% O_2 の場合、このように考えると Fig. 13 に示した Si の分布から雰囲気側の Si は Fe_2O_3 中に固溶していると考えられる。 Fe_2O_3 は n 型半導体である。また、Si の原子価は、 Fe_2O_3 中の Fe の原子価より大きい。一般に n 型半導体の場合、原子価の高い元素を添加すると耐酸化性を向上させるといわれている⁶⁾¹⁷⁾。この説に従えば電気抵抗が大きくなることが説明できる。本実験の場合、キルド鋼の酸化膜の比抵抗はリムド鋼の酸化膜の比抵抗の約 19 倍以上の考えを裏づける 1 つの証拠となつている。Fig. 5 でキルド鋼の場合、300ppm 酸素中のほうが 3% 酸素中より酸化増量が多いのは、300ppm 酸素の場合には Si が酸化膜表面まで拡散して来ないためと思われる。

一方、 CO_2/CO 中では、リムド鋼とキルド鋼との酸化曲線は、Fig. 7 に示すように 450°C で大きな差異がある。キルド鋼の酸化膜は X 線回折の結果が示すように、主として、 Fe_3O_4 のみから成り立っており、かつ Si は酸化膜の金属側に偏析している。ところで初期に生成した保護的酸化膜の微小クラックを通じ酸化膜の金属境界まで浸入した CO_2 ガスは酸化反応 ($3\text{Fe} + 4\text{CO}_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{CO}$) を起こし、そこで CO の濃縮化を起こす。さらに炭素析出反応 ($2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$) を起こし酸化膜中の炭素量が増える。この析出炭素は、3.4 節で述べたように多孔質になつているものと思われるが、Si があるとこの炭素析出反応を阻止する働きがあるといわれている¹⁸⁾。Si の偏析した酸化膜では、Si の作用でエクスクレセンスの発達が抑制され、キルド鋼はリムド鋼より重量増加が小さくなつたものと考えられる。

空気中および 0.2% CO 中での酸化挙動は、Fig. 4 と Fig. 6 に示したように両鋼で著しい差異はない。また、0.2% CO 中での Si は Fig. 13 に示すように酸化膜/金属境界の Fe_3O_4 中に存在しているが、その量は約 1% 程度であり、固溶していると推測される。 Fe_3O_4 の半導体性質はよくわかっていないが、Si を固溶すると Fe^{2+} の雰囲気側への拡散を若干阻止する働きがあるのではないかと考えられる。キルド鋼のほうがリムド鋼より耐酸化性がやや優れているのはこのためと推定される。

4.2 エクスクレセンスと耐酸化性

前述のように CO_2/CO 中では、程度の差はあるがリムド鋼、キルド鋼ともにエクスクレセンスが発生した。しかし、 CO 雰囲気ではリムド鋼のみエクスクレセンスが認められた。これに対して酸素中あるいは空気中ではいずれの鋼もエクスクレセンスの発生は認められなかった。このエクスクレセンスは多孔質の非保護被膜であることが気孔率測定などの結果から明らかである。エクスクレセンスの発生の機構については、2, 3 の説が発表されているが¹⁹⁾²⁰⁾。これらの説は、酸化と浸炭の同時進行という点では一致している。著者らの実験からわかるように、酸素と水分のみの酸化性雰囲気では、エクスクレセンスの発生条件とならず、雰囲気として CO_2 や CO が存在していることが発生条件の 1 つであることがわかつた。また、エクスクレセンスが発生すると酸化曲線は直線的になる。これは、酸化膜中の多孔質の炭素がガスに対し短絡回路になつていることによると考えられる。

5. 総 括

以上、リムド鋼とキルド鋼についての空気中、純酸素中、 CO ガス中および CO_2/CO 混合ガス中の各雰囲気における酸化の挙動について実験的検討を加えたが、その結果をまとめるとおおむね次のようである。

1) いずれの雰囲気においても、キルド鋼がリムド鋼より耐酸化性が優れている。3%酸素中および CO_2/CO 中では、両鋼の酸化重量の差違が顕著である。

2) 3%酸素中でキルド鋼が特に優れているのは、Si が酸化膜表面まで拡散して、 Fe_2O_3 に Si が僅かに固溶しているためと思われる。

CO_2/CO 中では、酸化膜/金属境界での Si により炭素析出が抑制され、その結果、多孔質の炭素含有量の多い酸化膜の生成が抑制されるため酸化の進行が阻げられるものと思われる。

3) 酸化性雰囲気ではエクスクレセンスは生じないが、 CO_2 や CO を含む浸炭性雰囲気ではエクスクレセンスの発生の可能性がある。

4) キルド鋼のような 0.24% 程度の Si 含有量の場合には、酸化膜金属/境界での SiO_2 層は 530°C 程度の温度では存在しないと考えられる。

おわりに本研究をまとめるにあたり有益な御助言をいただきました大阪大学、福迫達一教授に感謝致します。

文 献

- 1) 佐々木: 鉄と鋼, 40(1954) 5, p. 504
- 2) C. MOORE and T. RAINE: Iron Steel Inst.

- Spec. Rep., (1961) 69, p. 136
- 3) O. KUBASHEWSKI and D. E. HOPKINS: Oxidation of Metal and Alloys, (1962), p. 265 [Academic press]
 - 4) E. A. GULBRANSEN: Corrosion, 21 (1965) 3, p. 76~83
 - 5) 三吉, 門, 生明: 日本金属学会誌, 36 (1972) 8, p. 734
 - 6) 西田: 防食技術, 23 (1974) 10, p. 507~519
 - 7) 近藤: 日本原子力学会誌, 15 (1973) 5, p. 298
 - 8) C. WAGNER: Z. Physik. Chem., B21 (1933), p. 25
 - 9) National Research Council of the United States of America: International Critical Table of Numerical Data, 5 (1929), p. 154
 - 10) 武井, 河嶋: 新しい工業材料の科学シリーズ, A9-炭素と黒鉛, (1967), p. 13 [金原出版社]
 - 11) M. COHEN and D. CAPLAN: J. Metals, 4 (1952), p. 1057
 - 12) J. F. RADAVICH: Corrosion, 15 (1959) 11, p. 613
 - 13) H. J. YEARIAN, W. D. DERBYSHIRE, and J. F. RADAVICH: Corrosion, 13 (1957), p. 597
 - 14) 梶山, 中山: 日本金属学会誌, 24 (1960) 8, p. 541
 - 15) 三島, 梶山: 鉄と鋼, 36 (1950) 7, p. 321
 - 16) 伊藤: 腐食科学と防食技術, (1969), p. 417 [コロナ社]
 - 17) 伊藤: 鉄と鋼, 36 (1950) 7, p. 415 [コロナ社]
 - 18) Private Communication: The Nuclear Power Group Limited Com 1 p. 25/232/c 6596/PCD, (1971)
 - 19) W. R. PRICE and I. WHITTLE: JISI, 205 (1967) 6, p. 668
 - 20) 細井, 本間: 生産研究(東京大), 25 (1973) 12, p. 532