

# $\gamma$ -鉄の酸化における含有ガスの変化

田口 時生\*1

## Changes of gas contents in $\gamma$ -iron on oxidation

by

Tokio TAGUCHI

(Received on March 31, 2004 & accepted on June 29, 2004)

### Abstract

This experiment purpose study changes of gas contents in  $\gamma$ -iron on oxidation.  $\gamma$ -iron was oxidized under atmospheric pressure and 1273K. The treatment times were  $5.4 \times 10^3$ ,  $1.08 \times 10^4$ ,  $1.8 \times 10^4$  and  $2.88 \times 10^4$  seconds. In a previous paper, it was reported that nitrogen is absorbed at about  $1.08 \times 10^4$  seconds by the material. In this study, however, nitrogen was absorbed within  $1.8 \times 10^4$  seconds in the  $\gamma$ -iron. The difference between the previous study and this study is probably due to the oxygen present in the specimen. Oxygen potential and oxygen in the specimen might prevent nitrogen from being absorbed by the  $\gamma$ -iron. Nitrogen is absorbed by the  $\gamma$ -iron because the oxygen potential above of the specimen might decrease with oxidation time. The thickness of oxidation scale obey the parabolic law.

**Keywords:**  $\gamma$ -iron, oxidation, nitrogen, gas contents

### 1. 概要

一般に多くの鉄及び鉄鋼材料は、しばしば水蒸気を含む大気中・高温状態で使用される。この場合に鉄材料と雰囲気との間の酸化現象を知る必要が生じて来る。このときには、フェライトである軟鉄の酸化現象がその基礎となる。高温・酸化雰囲気で使用されるフェライトの使用期間は自動車などでは数年から十数年を考慮する必要があるだろう。

鉄・フェライトの酸化研究は沢山あるが、水蒸気を含む雰囲気中で行った研究としては、草開<sup>1)</sup>、福本<sup>2)</sup>らの研究がある。しかしかれらはFe-Cr,やFe-Si合金が主体であり、純鉄やフェライトの酸化研究が目的ではない。純鉄についての研究で、水蒸気を含む雰囲気中の酸化研究はJ.Baud<sup>3)</sup>や福本が行っており、J.Baudらが973Kで、福本は1373K及び1473Kで行っている。いずれの場合も水蒸気量を変化させた時酸化時の重量増加に変化が無かったと報告している。この時、水蒸気量に関係なく時間とともに酸化量が増すだけである。これは試料表面上の酸化物が緻密で試料表面との密着性が良好であるからと考えられる。

前報<sup>8)</sup>の結果をFig.5の実線で示したが、 $\gamma$ -鉄を1273K、水蒸気を含む大気中で酸化を行い、フェライト中に窒素が吸収されることを報告した。この地鉄中の窒素増加は、酸素と鉄の吸着力が他の窒素・水素より強いいため地鉄上の酸化膜厚さが増加するとともに、酸素ポテンシャルが減少する結果と考えられ、その酸素ポテンシャル減少の結果窒素が地鉄表面に吸着しフェライト中に吸収された結果である、と考えた。

溶鉄の場合、溶鉄への窒素吸収に関する研究は長<sup>4)</sup>らが詳細に行っているが、この場合、溶鉄中の酸素や硫黄量が窒素吸収の阻害になり、特に酸素が毒作用として硫黄の約2倍で窒素吸収の阻害要因になると指摘している。

ほぼ純鉄で成形性のよい材料の酸化性の研究はほとんど行われていない、このような材料の酸化では材料中の含有ガスも酸化に影響を与える。この含有ガスが酸化でどの様に変化するか研究することが目的である。

### 2. 実験概要

フェライトは電気炉を使用して、1273Kで $5.4 \times 10^3$ s,  $1.08 \times 10^4$ s,  $1.8 \times 10^4$ s及び $2.88 \times 10^4$ s酸化処理を行った。使用した試料の分析成分はそれぞれC,0.009mass% ; Si,0.2 mass% ; Mn,0.24mass% ; P,0.04mass% ; S,0.01mass% ; Cu,0.03 mass% ; Ni,0.03 mass% ; Cr,0.05 mass% ;

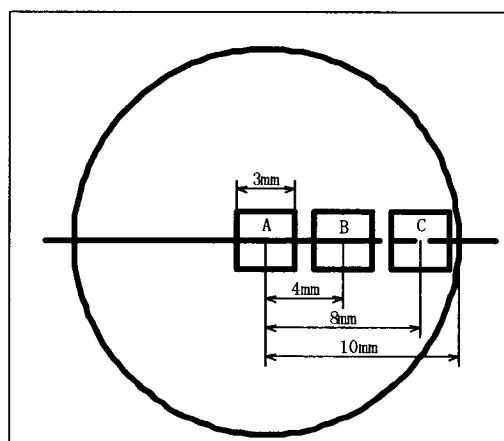


Fig.1 Specimen size and position for analysis. A, center, B, middle C, surface part

\*1 教育支援センター

Pb, 0.13 mass%であった。含有ガスの分析部位3個所の平均はおよそ、窒素は0.0051mass%、酸素0.017mass%、水素0.000029mass%であった。但し実験結果のグラフは、拡散距離に従って窒素・酸素は表面C部分を、水素は表面; C・中間B; 中心A部分の分析値の平均をグラフに表している。

直径 $3 \times 10^{-2}$ mのフェライト材料を $2.0 \times 10^{-2}$ mの棒状に機械加工を行い320番のエメリー紙を使って表面研磨を行った。試料の長さは0.125mで一端を角度30度に機械加工を行った。この試料は酸化処理前にアルコール中に浸漬し清浄にした。これを電気炉中にステンレス線を使って垂直に吊りし、大気中で酸化処理を行った。

Fig.1は試料断面のガス分析試料の採取位置で、A-中心、B-中間、C-表面位置をそれぞれ示している。A,B,C部の試料サイズは $0.003 \times 0.003 \times 0.01$ mである。分析試料は棒状試料の長さ方向ほぼ中心0.05mから切り出され、その棒状試料を縦方向に3分割して窒素・酸素・水素用の分析用試料として切り出し、それらを上の試料サイズに加工しそれぞれの含有ガス分析を行った。このガス分析は新日鐵に依頼し、酸素と窒素は不活性ガス溶解赤外線吸収法及び熱伝導度法、水素は不活性ガス融解熱伝導度法である。

Fick'sの第2法則は $\partial C / \partial t = D \partial^2 C / \partial X^2$ で境界条件と初期条件はそれぞれ、 $C=C_0, x=0, t>0, C=C_0, x>0, t=0$ である。その解は $C=C_0(1 - \text{erf } x / 2\sqrt{Dt})$  (1)、ここでDは拡散係数、Cは濃度、 $C_0$ は初期濃度、tは処理時間である。Fig.3とFig.5の破線はこの等式(1)を使用した。

### 3. 結果及び考察

Fig.2は酸化時間に対する酸化スケール厚さ変化を現したグラフである。スケール厚さは時間に対して放物線的に増加し、いわゆる放物線則に従っている。

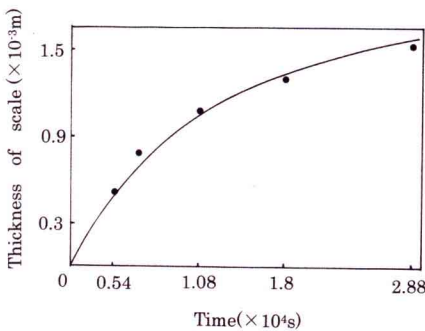


Fig.2 Thickness of scale with time

このスケール厚さはそれぞれ、およそ $3.6 \times 10^3$ sで $5 \times 10^{-4}$ m、 $1.08 \times 10^4$ sで $1 \times 10^{-3}$ m、 $2.88 \times 10^4$ sで $1.5 \times 10^{-3}$ mであった。また、フェライト含有酸素量の相違による酸化膜厚さの違いは今回の結果では認められなかった。

フェライトを1273Kで $5.4 \times 10^3$ s、 $1.08 \times 10^4$ s、 $1.8 \times 10^4$ s、 $2.88 \times 10^4$ s電気炉で酸化処理を行った。Fig.3はそれぞれの酸化時間に対する分析部位表面C部分の窒素量の変化である。この窒素量変化をFig.5の実線と比較すると、およそ2時間遅れて増加していることが解る。この実験での窒素吸収量の最高値は

$56 \times 10^{-4}$ mass%であるが、Fig.5の $58 \times 10^{-4}$ mass%に比べ少し低い数値である。このFig.5に比べ増加の遅れと吸収量の低下は、地鉄中の酸素量にあると考えられる。この地鉄中酸素量はFig.8に示したが、この実験で表面部・分析酸素量はおよそ0.016~0.018mass%であり、前報<sup>8)</sup>の表面部・分析酸素量0.011~0.012mass%に比べ酸素量がおおよそ50%大きい含有量である。このような、酸素含有量の違う2つの試料を酸化させた場合、酸化温度・時間が同じならば、出来る酸化膜の厚さや組織は同様と考えられる、その結果地鉄上に達する酸素は同じ量と考えて良いと思う。従ってこの窒素吸収の低下及び遅れは地鉄の酸素量に起因すると考えるのが妥当であろう。

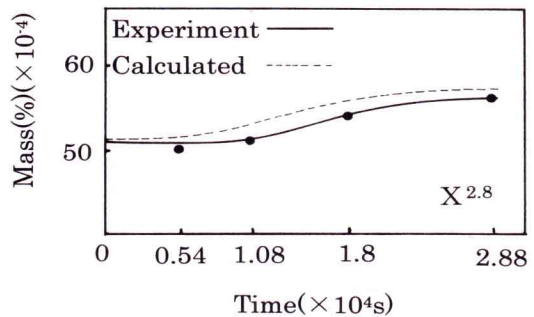


Fig.3 Changes of nitrogen content with time. 1273K oxidation. Oxygen contents 0.016~0.018mass%

これは、長<sup>4)</sup>らの溶鉄における窒素吸収の研究によっても、窒素吸収は酸素と硫黄に大きく阻害され、これらは窒素吸収に毒作用がある、としている。特に溶鉄中に酸素が存在すると硫黄の約2倍の阻害元素である、と書いている。また、Turkdogan<sup>5)</sup>らが行った純鉄を使った還元雰囲気中での窒素吸収研究によると酸素が窒素吸収の大きな阻害要因であるとしている。

このような理由で、この酸化実験で窒素吸収の遅れと窒素量の低下及び吸収ピークが遅れた要因は、地鉄表面上にある地鉄内部の酸素によって窒素吸着サイト<sup>5)</sup>が減少した。その結果地鉄中の合計酸素量によって、窒素吸収の遅れと、吸収量の僅かな低下が見られたと考えた。

なぜ、フェライトを酸化させるとある時間経過後窒素が地鉄中に吸収されるのだろうか、これは酸化処理時間に従い酸化スケールが厚くなると地鉄表面上の酸素ポテンシャルがFig.2に

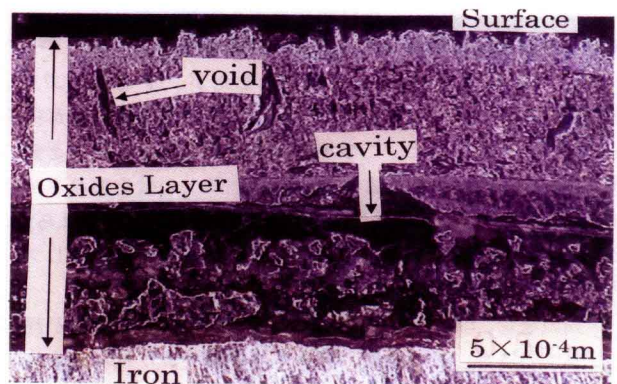


Fig.4 Photograph of oxidation scale Oxygen contents 0.016~0.018mass%, 1273K  $2.88 \times 10^4$ s. oxidation

従って減少するためであろう。

これをもう少し詳細に考察すると、Fig.4 はフェライトを  $1273\text{K} \cdot 2.88 \times 10^4$  秒大気中で酸化させた地鉄表面上の酸化物スケール厚さ  $1.5 \times 10^{-3}\text{m}$  の写真であるが、ここで示している様に表面上(写真上部)にある大気は酸化物に形成されるポイド(空隙)やパス(細い管路)そして地鉄上の酸化物を移動する。地鉄上の酸化物ではおそらく酸素は拡散して地鉄表面上に達するであろう。また、Fig.6、酸化時間  $1.08 \times 10^4\text{s}$  で酸化物厚さ  $1 \times 10^{-3}\text{m}$  の鉄と酸素の移動を考えると、一般的に、鉄とマグネタイト ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) が一緒に地鉄表面上にあると、地鉄面でウスタイト ( $\text{FeO}$ )が生じ、マグネタイト ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) とヘマタイト ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) があるその界面では、マグネタイトに変化する、大気面上ではマグネタイトに酸素が供給されてヘマタイトに変化する。このような酸化物中を鉄イオンは図の上方に移動して行く。図の表面から下向き方向に大気と水蒸気の酸素がイオン化して酸化物の中を拡散または移動する、その間に除々に酸素(イオン)が減少して行くことになる。Fig.4 や Fig.6 で示した Cavity (空洞)では、酸素ポテンシャルは酸化物表面に比べておそらく表面上よりかなり小さい状態と考えられる。地鉄からの  $\text{Fe}^{2+}$  の酸化に伴って上方から進入してくる酸素イオンがこの  $\text{Fe}^{2+}$  と結合する。このような現象が酸化物中と地鉄表面酸化物で考えられるので地鉄表面では酸化物上大気の酸素ポテンシャルに比べ酸素ポテンシャルは減少し、そのため窒素分圧が増加する。その分圧増加と地鉄面上にある窒素イオンは酸素イオンが少ないので活性錯合体になって吸着・吸収されるのでであろう。これには水素が関与している可能性もある。

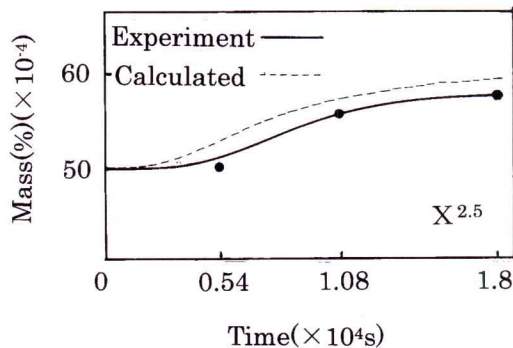


Fig.5 Changes of nitrogen content with time. 1273K oxidation. Oxygen contents 0.011~0.012mass%. (previous result)

Fig.3 と Fig.5 の破線は式 (1) を使って計算し、示した。フェライト表面上では Fig.2 に従って酸素ポテンシャルが減少すると考えてその厚さの逆数を計算した。その結果はおおよそ  $3.6 \times 10^3\text{s}$  で 20%、 $5.4 \times 10^3\text{s}$  ; 30%、 $1.08 \times 10^4\text{s}$  ; 40%、 $2.88 \times 10^4\text{s}$  ; 60%とした。計算では酸化物の厚さが各時間ごとに、この割合だけ実際より厚くなると考え、それを (1) 式の x に置き換えて窒素濃度を見積もった Fig.3 と Fig.5 の計算での相違は図中に示したが、地鉄中酸素が少ない時はベキが 2.8 で、多いときは 2.5 とした。このベキの違いは地鉄中の酸素の相違と考えられる。これをもう少し説明すると、地鉄中の酸素含有量の相違は地鉄表面の窒素吸着サイトの相違と考えられる。つまり、酸素含有量が多い場合は窒素吸着サイトが少なく、酸素含有量が少ない時は窒素吸着サイトが多いのであると考えた。従って地鉄中の

酸素含有量の相違がこの Fig.3 と Fig.5 の計算結果の相違であり、それがベキの違いであると考えたのである。 $1273\text{K}$  の窒素の拡散係数は;  $D^{(6)} = 1.3 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  とした。

この計算結果のグラフと実験の値とは少し相違がある。実験で窒素が吸収する時、実験値の変化が計算より少し急に変化している、これは地鉄表面でなにか一定でない変化が起きているのではないかと考えた。

Fig.6 は酸化処理時間が  $1.08 \times 10^4\text{s}$  の酸化物層を示している。

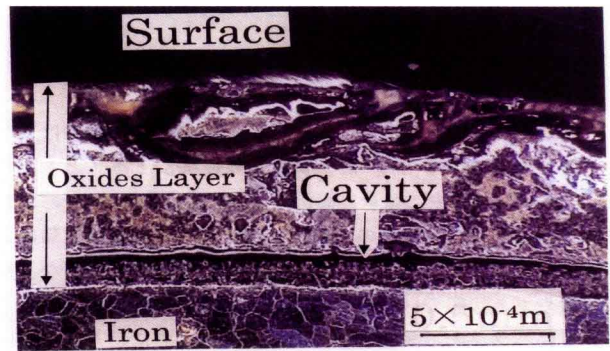


Fig.6 Photograph of oxidation scale for  $1.08 \times 10^4\text{s}$  oxidation.

これを Fig.4 と比較すると Fig.6 の酸化物の密度が大きく見える。特に Cavity (空洞) 上の酸化物の密度が  $2.88 \times 10^4\text{s}$  の密度より緻密になっている。これは恐らく酸化物上の大気の侵入が  $2.88 \times 10^4\text{s}$  酸化した時のポーラス(多孔質)な酸化物より拡散が遅くなるのでであろう。従って  $1.08 \times 10^4\text{s}$  処理の地鉄上空洞の酸素ポテンシャルは処理時間  $2.88 \times 10^4\text{s}$  の地鉄表面より小さくなっているのでであろう。それ故地鉄上の酸素ポテンシャル/酸化物厚さの勾配は処理時間  $2.88 \times 10^4\text{s}$  に比べ  $1.08 \times 10^4\text{s}$  処理が大きいと考えるのが妥当であろう。

Fig.7 は棒状試料、Fig.1 の表面部、中間部、中心部を平均した水素含有量を示している。ほとんど含有水素量は酸化処理によって変化しない様である。

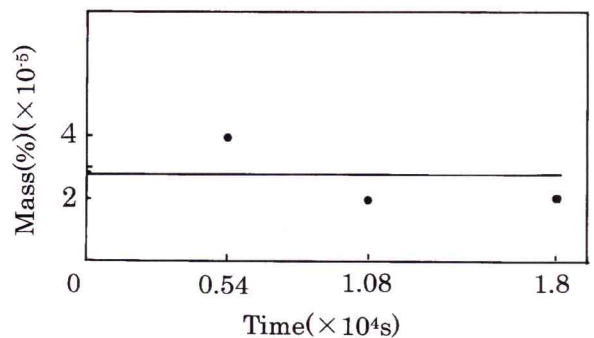


Fig.7 Average of the hydrogen contents of the three parts with time.

分析時間によるバラツキが大きかったのも変化が明確でない理由であろう。

Fig.8 は棒状試料の表面部の酸素含有量を示している。酸素含有量も水素と同様に  $1273\text{K}$  での各時間の酸化処理でほとんど変化は示していない。

前報<sup>8)</sup>では、水素と酸素は酸化時間が増えると僅かに減少する傾向を示したが、今回はほとんど減少が認められなかった。

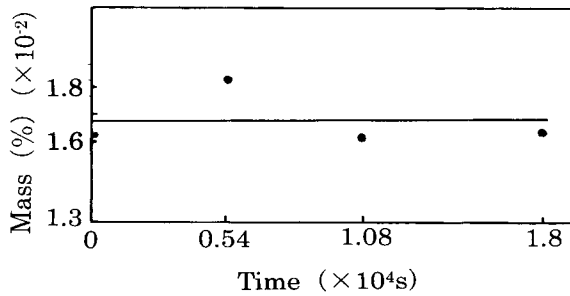


Fig.8 Oxygen contents of the surface part with time.

これは材料中の水素は  $H^+$  の陽子<sup>7)</sup> や  $H$  の形で、酸素は大部分が酸化物で他は塩化物・硫化物などの金属介在物<sup>7)</sup> と考えられ、酸素は鉄材料中に微量に固溶<sup>7)</sup> し時にはピンホール等に含まれて存在する。これらの水素と酸素の陽子やガスは加熱によって材料の外へ出てくる。ゆえに今回の実験ではこの様な、解離状態やガス状態で材料中に存在が殆どなかったこと、それと分析値にバラツキが大きかったので変化が明確に示されなかったことが原因と思われる。

#### 4. 結言

フェライトを 1273K で  $5.4 \times 10^3$ s、 $1.08 \times 10^4$ s、 $1.8 \times 10^4$ s、 $2.88 \times 10^4$ s 各時間酸化処理を行った。その結果、

1. 窒素がフェライト中に吸収されたが、Fig.5 の実線と比較しておよそ、窒素吸収は約  $7.2 \times 10^3$ s 遅れた。また、最大値に達する迄におよそ  $1.08 \times 10^4$ s の遅れであった。この理由はおそらく、試料中の酸素量に起因するものと考えられる。

2. 酸化処理による、試料中の水素及び酸素量は今回明確な変化が認められなかった。
3. この酸化実験での酸化物スケールと時間の関係はほぼ放物線則にしたがった。
4. 酸化時間が長くなると、酸化物スケールが厚くなりそれに従って酸素ポテンシャルが大気と接する酸化物表面より地鉄面に向かって低下する、と考えられた。
5. 地鉄の酸素量による酸化量の影響はこの実験では明確でなかった。

#### 参考文献

- (1) 草開清志、Ar-10%  $H_2O$  雰囲気における Fe-Cr 合金の高温酸化、鉄と鋼、74 (1988) 5、pp111-118
- (2) 福本、前田：Fe-1.5mass%Si 合金の高温酸化に対する温度と水蒸気の影響、鉄と鋼 86 (2000) 8、pp28-35
- (3) J.Baud, A.Ferrier, The Oxidation and Decarburization of Fe-C Alloys in Air and the Influence of Relative Humidity Oxidation of Metals 9, 1975, 1 pp69-97
- (4) 長、井上、表面活性成分を含む溶鉄の窒素吸収速度に関する研究、鉄と鋼、54 (1968) 1、pp-19-34
- (5) E.T.Turkdogan and P.Grieverson, Kinetic of Nitrogen Trnsfer through an Iron Surface, Electrochemical science 114(1967)1, pp59-64
- (6) 日本金属学会、金属データブック、丸善、東京 (1963)、3
- (7) 柳沢、白井 JAPAN ANALYST、15, (1966) pp1161-1174
- (8) T.Taguchi, Changes in nitrogen, hydrogen and oxygen gas contents in  $\gamma$ -iron on oxidation, School of Engineering, Tokai University 28 (2003) X X V I I I pp9-11