鐵鋼の脱炭について(第2報)

河上益夫* 染野 檀*

Masuo Kawakami and Mayumi Someno: On the Decarburization of Iron and Steel (2nd Report). The boundary conditions of Fick's equation were obtained by using the rate of reaction between decarburizing gas and carbon atoms in austenite, and the results from these equations were compared with experimental data.

The reactions between decarburizing gas and carbon atoms in austenite are represented by the following equations:

and $\text{C (in } \gamma\text{-Fe)} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + (\gamma\text{-Fe})$. The decarburizing process occurring at the surface may be separated into the five steps, the slowest of which will determine the rate of the over-all process. It was pointed out from experiments that the reactions on the surface were the factor determining the over-all rate, when the velocity of gas flow was suitable. Then, the number of carbon atoms reacting on the surface is given by

$$\vec{k} = A \cdot a_0 f(p) \cdot e^{-Q/RT} C \cdot N^{2/3} \quad \text{atoms} \cdot \text{cm}^{-2} \text{sec}^{-1},$$

where a_0 is specific activity of a carbon atom in austenite, N the number of atoms per cc; $f(p)$ a function of the pressure of the reacting gas, C the atomic fraction of carbon, and A a constant. The number of atoms moving to the surface through a cross section of 1 sq. cm is given by

$$N \cdot D \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \quad \text{atoms cm}^{-2} \text{ sec},$$

where D is the diffusion constant of carbon. Thus, the obtained Fick's equation is:

* 東京工業大學

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}; \quad \text{at } t=0, C=C_0, \quad \left(\frac{\partial c}{\partial x} + hC \right)_{\text{boundary}} = 0,$$

$$\text{and } h = A \cdot a_0 \cdot f(p) \cdot e^{-Q/RT} / DN^{1/3}$$

The results of this equation were discussed, comparing with experimental data. The fact that decarburization ratio increased as the content of water vapour in hydrogen, and the effects of the thickness of sample on decarburization ratio and also on carbon distribution of sample decarburized in hydrogen, can be reasonably illustrated by the equation. The values of both the diffusion constant and activated energy calculated from the solution by using our experimental data agree well with Mehl's data, but not with those of Bramley and Naito. This discordance would be due to the fact that the latter did not consider the reaction on the surface.

Our result shows that the principal reaction on the surface is represented as :

and the rate of the reaction is

$$\vec{k}_{(H_2O)} = 5.4 \times 10^{29} P_{(H_2O)}^{0.9} (C) e^{-57600/RT}$$

where $P(H_2O)$ is the pressure of water vapour in hydrogen, in atmosphere : and (C) is the atomic fraction of carbon at the surface.

(Received July 8, 1949)

I. 緒 言

前報⁽¹⁾においては炭素鋼のオーステナイト領域での水素に依る脱炭現象を考察したが、その際脱炭現象を矛盾なく定量的に説明するためには、表面における反応速度を考慮せねばならぬことを示した。本報においては、鋼表面における脱炭性ガスと固溶炭素との反応速度に関して理論式をたて、Fick の方程式の境界条件を求めてこれを解き、實驗結果と比較した。

II. 理論及び實測値との比較

一般に脱炭は次の二段階より成ると考えられる。

(i) 試料表面の炭素が脱炭性ガスと反応して表面より離脱。(ii) これに伴い鋼質内部の炭素の表面への擴散。この両者が相伴つて脱炭が進行する。脱炭性ガスによる脱炭速度を考える場合、それぞれの速度及びその相間關係を知ることが大切である。この中(ii)の鋼内炭素の擴散はFick の方程式に依り表わされることは勿論にして、最初濃度 C_0 なる一様な炭素濃度であつたとすれば次式を得る。

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \\ t=0 \text{ にて } C &= C_0 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (1)$$

此所に D は炭素の擴散恒數にして、若し Mehl⁽²⁾ の言うごとく D が炭素濃度に依存するとすればその平均値を示す

表面における反応を考えるに鋼中に固溶せる炭素と水蒸氣又は水素との間に

(1) 河上, 染野, 本誌.

(2) G. Wells & R. F. Mehl, A.I.M.E., 140(1940), 279.

のごとき反応が起るであろう。然してその反応速度を考えて見るに、表面における反応は一般に次の五つの段階に別けられ、その中の最も遅い速度の反応が全體を律速する。

- (i) 反応ガスのガス層を通して試料表面への擴散
- (ii) 反応ガスの吸着
- (iii) 表面における化學反應
- (iv) 反應生成物の試料表面よりの離脱
- (v) 該生成物の試料面よりガス相中への擴散

今新鮮なガス流に依つて試料表面が常に洗はれて居りその流速が相當に大きい場合は反應生成物が直に運び去られる故、上記(2)(3)兩式の逆反應は考慮せずともよく、且つ(i)及び(v)の速度は充分に大きいと考えられる(前報 Fig. 2において流速 100cc/min 以下において脱炭率が減少してゐるのは(i)又は(v)の何れかの影響と考えられる)。従つて上記反應速度を決定するものは(ii), (iii)又は(iv)の何れかである。反應ガスの壓力が極めて小にして且(iii)の化學反應の速度が極めて大きい時には(ii)又は(iv)が律速段階となる。かゝる場合は温度及びガスが一定ならば反應速度は炭素濃度に無關係に一定となり、従つて單位表面積當りの脱炭量は試料の厚さ及び含炭量に無關係となり唯處理時間のみに比例すべきである。然るに著者等の實驗(1)に依ればかゝる現象は見られなかつた。これは上記(2)式の化學反應の活性化エネルギーが相當大きいことより考えて當然のことと思われる。又ガス壓の充分に高い時は、反應速度はガス壓に無關係に炭素濃度のみに關係することも考えられるが著者の使用せるガス組成のものではかかる現象は起らなかつた⁽¹⁾。唯鋼表面の酸化が起るがごとき場合には當然かかる現象は豫想されることである。

以上により(2)(3)兩式の反應速度は(iii)の表面にお

ける化学反応が律速段階なることが推定される。今上記反應の右方向の反應速度、即ち單位面積、單位時間に反應する炭素原子数を k とすれば一般に次式で表わされる。

$$k = A \cdot a \cdot f(p) \cdot e^{-Q/RT} \cdot N^{2/3} \quad (4)$$

此所に A は反應ガスの種類、温度及び試料表面の状態等に関する量であるが、同一表面状態で狭い温度範囲では温度に無関係に反應ガスの種類だけに依存する常數と考えられる。 p は反應ガスの壓力であり $f(p)$ はその函數である。 a は試料表面炭素の activity であり、R. P. Smith⁽³⁾ によれば必ずしも炭素濃度に比例しないが、此所ではその第一近似として炭素濃度に比例すると假定すれば $a_0 C$ で表わされる。 a_0 は graphite に対する固溶炭素の平均の activity coefficient であり、 C は表面炭素濃度をモル率にて表わす。 N は 1 cc 中の原子數、 R は氣體恒數、 T は絶對温度、 Q はガスの吸着、反應、離脱等の表面諸作用の綜合活性化エネルギーであるが簡單のため反應の活性化エネルギーと稱することとする。これは勿論反應ガスの種類及び反應機構に関する量である。

(4) 式に依り表面における反應速度が求まつた故、試料の表面を通しての炭素の出入を考えれば、單位時間に單位面積を通して表面に擴散する炭素原子數は $N \cdot D \frac{\partial C}{\partial x}$ である故次の關係式を得る。

$$(N \cdot D \frac{\partial C}{\partial x} + N^{2/3} \cdot A \cdot a_0 \cdot f(p) \cdot e^{-Q/RT} \cdot C)_{\text{境界}} = 0$$

$$\text{或いは } \left(\frac{\partial C}{\partial x} + hC \right)_{\text{境界}} = 0 \quad (5)$$

$$\text{但し } h = A \cdot a_0 \cdot f(p) \cdot e^{-Q/RT} / D \cdot N^{1/3} \quad (6)$$

(5) (6) 兩式に依り (1) 式の境界條件が求められる故次の2種の場合について解いた。

1. 厚さ $2l$ なる無限平板の場合

原點を中心にとれば境界條件として次式を得る。

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x} + hC \right)_{x=l} = \left(\frac{\partial C}{\partial x} - hC \right)_{x=-l} = 0 \quad (7)$$

(1) 及び (7) の解⁽⁴⁾は次式で與えられる。

$$C = C_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2 \sin \alpha_n}{\alpha_n + \sin \alpha_n \cos \alpha_n} e^{-\alpha_n^2 Dt/l^2} \cos \left(\alpha_n \cdot \frac{x}{l} \right) \quad (8)$$

但し α_n は $hl = \alpha \tan \alpha$ より求めた n 番目の根。

炭素消失量 $(G_0 - G)$ を計算すれば (G_0 は最初的全炭素量)

$$\begin{aligned} G_0 - G &= C_0 Y \cdot Z \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2 \sin \alpha_n}{\alpha_n + \sin \alpha_n \cos \alpha_n} \left(1 - e^{-\alpha_n^2 \frac{Dt}{l^2}} \right) \\ &\quad \times \cos \left(\alpha_n \frac{x}{l} \right) dx \\ &= G_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2 \sin^2 \alpha_n}{\alpha_n^2 + \sin \alpha_n \cos \alpha_n} \left(1 - e^{-\alpha_n^2 \frac{Dt}{l^2}} \right) \end{aligned}$$

此所に Y, Z は試料の巾及び長さ、從つて脱炭率

$$\delta (\%) = \frac{G_0 - G}{G_0} \times 100 \quad \text{である故次式で表わされる。}$$

$$\delta = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2 \sin^2 \alpha_n}{\alpha_n^2 + \sin \alpha_n \cos \alpha_n} \left(1 - e^{-\alpha_n^2 \frac{Dt}{l^2}} \right) \times 100 (\%) \quad (9)$$

Fig. 1 に (9) 式より計算せる脱炭率と Dt/l^2 の關係を

Fig. 1. Relation between Decarburization Ratio (δ %) and Dt/l^2 , Calculated from Equation (9).

示す。試料厚さ及び處理温度一定ならば l 及び D は一定故同圖は h の種々なる値における脱炭率の時間に依る變化の様子を示すものにして、 h が減少するにつれ脱炭速度は急激に減少する様判る。この圖は前報⁽¹⁾の Fig. 4 に示した水蒸氣壓を變化させた場合の脱炭率と時間の關係に全く類似してゐて、 h の小なる値は水蒸氣壓の低い時に對應する。又 (6) 式により脱炭率 60% なる場合の鋼内炭素分布の計算値を Fig. 2 に示す。これにより同一脱炭率の時でも h の値に依り炭素分布が全く相違することが示され

Fig. 2. Distribution of carbon, when δ is 60%. (calculation)

h が大、即ち水蒸氣壓の高い時は、表面と中心との濃度變化は大であり、 h の小なる時即ち水蒸氣壓の低い時は平均に脱炭してゐることを示し前報の顯微鏡組織の結果と一致する。

以上に依り (1)(7) 式の擴散方程式の解より定性的に實驗結果をよく説明し得たが、次にはこれらの式を用ひて、實測値より炭素の擴散恒數及び擴散の活性化エネルギーを算出しこれを他の實測値と比較する。

(9) 式に依れば試料の厚さ $2l$ 擴散恒數 D 、及び反應速度從つて h が判れば各處理時間に對して脱炭率を決定出来るが、逆に脱炭率と時間の關係より D 及び h を決定するには、試料の厚さを異にするものにつき、脱炭率と時間の關係よりこれらを求めねばならぬ。即ち外部條件が同一

(3) R. P. Smith, T. Amer. Chem. Soc 68 (1946), 1163.

(4) 川下研介, 熱傳導論

ならば D, h は一定故、厚さによる脱炭率の變化より (9) 式を用い h が計算され更にこの値より D が決定される。唯この場合 h が適當でない誤差が大となる。かくして得られた擴散恒數と絶対温度の逆數との關係を Fig. 3 に示す。同圖には A, Bramley⁽⁵⁾; G. Wells & R. F.

Fig. 3. Plot of Diffusion Coefficients D against $1/T$.

Mehl⁽²⁾ 及び内藤逸策⁽⁶⁾ の値も記した。Bramley 及び内藤氏の結果は脱炭より、Mehl は炭素濃度を異にする 2 試料を熔接し炭素濃度分布より求めたものであるが、前二者は表面における反應を考慮せざるもの故、後者が最も信頼度高きものと思われる。著者が表面反應を考慮して得た値が大體これと近似してゐるのは、境界条件 (7) が事實に則したものであることを裏書するものと思われる。これより擴散の活性化エネルギーを計算すれば $Q=31800$ cal/mol を得る。この値は Mehl の 32000 cal/mol⁽²⁾ とよく一致し、内藤氏の 35100 cal/mol⁽⁶⁾ よりかなり小さくなつてゐるがこの原因は表面反應に關する考慮の有無に因るものであらう。

上記のごとくして擴散恒數 D が決定された故、種々の水蒸氣壓での h を計算する。それには Fig. 4 に示す $h-Dt/l^2$ の關係を用ひればよい。同圖は $\delta=70\%$ なる場合の (9) 式よりの計算値にして、 h の値が或値以下では $h \times (Dt/l^2)=1$ なる關係が成立し、又 h が充分大になれば

Fig. 4. Relation between h and Dt/l^2 , Calculated from Equ. (9)

(5) A. Bramley, Q. J. Inking, J. Iron & Steel Inst., Carnegie Scol. Mem., (1926), 30.

(6) 内藤逸作, 日本金屬學會誌, 5 (1941), 25.

Dt/l^2 は h に無關係に一定値に近づくことが判る。前者では表面反應速度が、後者では擴散速度が脱炭速度を律速することが視られる。Fig. 5 に 900° 及び 1000° の實測値

Fig. 5. Plot of h Against Water Vapor Press. (in mmHg)., Observed.

より計算せる h と水蒸氣壓との關係を示す。この圖より $h_{(H_2O)}$ は水蒸氣壓小なる時は極めて小にして、その増加と共に増大し且殆んど比例關係の成立することが判る。 h の物理的意味は次のごとくである。その元は $[L^{-1}M^0T^0]$ にして、試料の厚さ $2l$ なる場合、その兩端に更に $1/h$ なる厚みが附加されたとして表面炭素濃度を常に零と置いた式を解けばこれがこの場合の近似解を與える。即ち h を考えることに依り見掛上試料の厚さが $2l$ だけ増加した結果を與える。従つて一定脱炭率を示すに要する時間は h が減少すれば増加し、 h を考慮せねば過小に D を評價する結果となる。前報 Fig. 6 において見掛上の擴散恒數が水蒸氣壓と共に減少しその傾向は試料の薄い程顯著なのはこのためである。なお Mehl⁽²⁾ の言うごとく擴散恒數 D が炭素濃度に依存するものとすれば (9) 式より當然これは δ に影響を及ぼすべきであるが、 D が減少すれば h は (6) 式により増加しこの両者は δ に對して反對の影響を及ぼすことより考へて D の炭素濃度依存性が δ に餘り大きな影響を與えず、これが脱炭率が含炭量に無關係なるとき結果の得られる一原因と思われる。

h の値が求められた故、これより水蒸氣と固溶炭素との反應速度を計算すれば次式を得る。

$$h_{(H_2O)} = 5.4 \times 10^{-29} P_{(H_2O)}^{0.9} \cdot [C] e^{-57600/RT} \text{ atoms/cm}^2 \cdot \text{sec.} \quad (10)$$

此所に $P_{(H_2O)}$ は水素中の水蒸氣壓を氣壓單位で表わし、 $[C]$ はモル率で表わした表面炭素濃度である。反應の活性化エネルギーの値として 57600 cal/mol を得るがこの値の相當大きいことより、表面反應速度が脱炭速度に極めて大きく影響し低温度で顯著なべきことが視られる。又 (10) 式より反應速度が大體水蒸氣壓に比例することが判る。炭素と水蒸氣との反應機構としては種々の説があるが、P. Dolch⁽⁷⁾等は $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$ を主張してい

(7) P. Dolch, Wassergas, 38 (1936).

る。著者の場合のごとく鐵中の固溶炭素につきこの説をそのまま適用することは困難であるが、上記のごとく吾々の實驗結果は(2)の反應が行われてゐることを示す。しかしこれは更に他の面より検討すべき餘地あるものと思われる。純粹水素(又は試料中の酸素)に依る反應速度の極めて遅いことは前報に述べたがこれに關して 1000°における反應速度を計算すれば

$$k_{(H_2)} = 1.18 \times 10^{10} [C] \text{ atoms/cm}^2 \text{ sec} \dots\dots (11)$$

を得る。

2. 半無限固體

表面反應速度を見るには薄板が最も適しているが、炭素濃度分布を調べるには不適當である。炭素分布の測定の最も容易なのは丸棒試料であるが適當に半徑を大きく取れば半無限固體として取扱へ得るので、かゝる場合につき上に得た反應速度及び擴散恒數を用いて計算し實測値と比較してみた。試料表面を原點に取れば求むる方程式は前記と同様にして

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \\ t=0 \text{ にて } C &= C_0 \\ \left(\frac{\partial c}{\partial x} - hc \right)_{x=0} &= 0 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (12)$$

(12) 式の解(4)は次式で與えられる。

$$c/c_0 = \Phi \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) + e^{hx + h^2 Dt} \left\{ 1 - \Phi \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} + b\sqrt{Dt} \right) \right\} \dots\dots\dots (13)$$

$$\text{但し } \Phi(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^x e^{-u^2} du$$

Fig. 6 は (13) 式より $h=10$ 及び 100 なる場合の炭素

Fig. 6. Distributions of Carbon Beneath the Surface at Various Values of $\sqrt{Dt}$, Calculated from Equ. (14), When h is Ten and a Hundred.

濃度分布の時間による變化を $c/c_0 - \sqrt{Dt}$ に對して書いたものであり $h=100$ のごとく h の大なる場合には表面濃度は時間の経過と共に割合速かに零に近づくが $h=10$ の

場合には容易に低下せず脱炭量も小なることが判る。同圖は 0.80% C, 直徑 1.5 mm の試料につき次の處理を施した

Fig. 7. Distributions of Carbon Beneath the Surface at Various Values of h , Calculated from Eq. (14), when $\sqrt{Dt}$ is 0.1

ものを表面より 0.5 mm づつ切削して炭素分析を行つた結果を附記してあるが理論値とよく一致している。

處理溫度 (°C)	時間 (hr)	水蒸氣壓 (mmHg)	h	$\sqrt{Dt}$
1000°	8.3	7.0	100	0.1
900°	2.5	0.9	10	0.1

Fig. 7 は $\sqrt{Dt}=0.1$ なる場合、 h による炭素濃度分布の變化の模様を計算せるものであり實測値は $h=100$ 及び 10 の場合の他に乾燥水素中にて 1000°, 8.3 時間處理($h=1.7$) せる場合のものであり理論値と一致している。

以上に依り鋼内炭素分布の變化模様もよく實驗事實と一致する事が證明され(5)(6)式の境界條件が事實に則したものである事が判る。

III. 總 括

1. 試料表面において固溶炭素と脱炭性ガスとの反應速度を考慮して Fick の方程式の境界條件を求めこれを解いた。
2. 薄板においては表面反應が特に重要な影響を有するが上に得た解により第1報に報告したオーステナイト単一相より脱炭現象を矛盾なく説明出來た。
3. 炭素の擴散恒數及び活性化エネルギーの値として、表面反應を含まざる Mehl の實測値とよく一致する結果を得たがこれは上に求めた境界條件が實際とよく一致することの證查と考えられる。
4. 鋼内炭素分布の模様も理論式と實測値とはよく一致し 表面反應速度の小なる時 (h の小なる時) には表面炭素濃度が容易に零にららぬことが理論的にも判明した。
5. 水素と固溶炭素の反應速度と、水蒸氣のそれを分離してそれぞれの反應速度を求め、水蒸氣による反應速度は水蒸氣壓に殆んど比例することを見出した。又各々の脱炭速度に及ぼす影響を定量的に求め得た。